

Международная онлайн-конференция

**Исследование сегнетоэлектрических
материалов российскими учеными.
Столетие открытия сегнетоэлектричества**

17–19 августа 2020

Сборник тезисов конференции



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина



УДК 538.9

ББК 22.37

С-423

**Сборник тезисов Международной онлайн-конференции «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества» (СЭ-100) (Екатеринбург, 17-19 августа 2020) Екатеринбург, Уральский федеральный университет, 2020 - 238 с.
ISBN 978-5-9500624-3-8**

Организаторы

Министерство науки и высшего образования РФ

Научный совет РАН по физике конденсированных сред

Российское профессорское собрание

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

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

ООО «Лабфер», <http://www.labfer.ru>

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

Лаборатория наноразмерных сегнетоэлектрических материалов ИЕНиМ УрФУ

Организационный комитет

Председатель:

Сигов А.С. (Москва)

Заместители председателя:

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

Члены оргкомитета:

Волк Т.Р. (Москва), Груверман А.Л. (Линкольн, США),
Малиновский В.К. (Новосибирск), Мишина Е.Д. (Москва),
Педько Б.Б. (Тверь), Сахненко В.П. (Ростов-на-Дону),
Сидоркин А.С. (Воронеж), Флёров И.Н. (Красноярск),
Холкин А.Л. (Авейро, Португалия), Шварцман В.В. (Эссен,
Германия), Шур В.Я. (Екатеринбург)

Программный комитет

Председатель:

Шур В.Я. (Екатеринбург)

Заместитель председателя:

Волк Т.Р. (Москва)

Члены программного комитета:

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

Локальный оргкомитет

Шур В.Я.

Пелегова Е.В.

Линкер Э.Д.

Майорова Я.А.

Пелегов Д.В.

Пряхина В.И.

Ушаков А.Д.

Шишкина Е.В.

Шур А.Г.

Спонсор

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

ISBN 978-5-9500624-3-8



9 785950 062438

ББК 22.37

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

ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ



К вопросу об истории исследований сегнетоэлектричества в СССР и в Российской Федерации

А.С. Сигов

*МИРЭА – Российский технологический университет, 119454 Москва, Россия
assigov@yandex.ru*

Представлен краткий обзор развития исследований в области сегнетоэлектрических материалов, теоретического и экспериментального изучения их свойств и возможностей практических приложений. Изложение охватывает весь девяностолетний период развития научных центров и групп на территории СССР и России. Отмечена роль ведущих ученых - лидеров направлений в области сегнетоэлектричества.

On the history of ferroelectric research in the USSR and Russian Federation

A.S. Sigov

*MIREA – Russian Technological University, 119454 Moscow, Russia
assigov@yandex.ru*

We present a brief overview of the development of research in the field of ferroelectric materials, theoretical and experimental study of their properties and the possibilities of practical applications. The presentation covers the entire ninety-year period of development of research centra and groups on the territory of the USSR and Russia. The role of prominent scientists playing the part of leaders of specific directions in the field of ferroelectricity is noted.

Прошло немногим более ста лет с того апрельского дня 1920 года, когда 23-летний аспирант Университета Миннесоты Джозеф Валашек выступил с докладом о "необычных" свойствах сегнетовой соли на съезде Американского физического общества в Вашингтоне, представляя результаты своих двухлетних исследований. Главным утверждением автора было подобие "диэлектрического" поведения кристалла сегнетовой соли и "магнитного" поведения ферромагнетика (соответствие между векторами B , H , M и D , E , P). Ему же удалось определить и "температуру Кюри" как температуру перехода, при которой в сегнетовой соли возникает спонтанная поляризация. Отсюда и начинается мировая история сегнетоэлектричества.

В Советском Союзе история началась с инициированных А.Ф.Иоффе исследований высоковольтной поляризации сегнетовой соли, выполнявшихся в ЛФТИ И.В.Курчатовым и П.П.Кобеко. Было выяснено, что электрические особенности кристаллов сегнетовой соли не связаны с явлениями высоковольтной поляризации и представляют особый класс явлений, которые были названы сегнетоэлектрическими. Под руководством И.В.Курчатова исследования были продолжены группой в составе М.А.Еремеева, Б.В.Курчатова, Г.Я.Щепкина и В.И.Бернашевского. Результаты работы опубликованы в краткой монографии в 1933 году.

В 1944-1945 гг. Б.М.Вул и И.М.Гольдман в СССР и независимо Вейнер и Соломон в США и Огава в Японии открыли на керамических образцах аномальные диэлектрические свойства титаната бария - важнейшего сегнетоэлектрика, кристаллизующегося в простой структуре перовскита, обладающего высокой механической прочностью, большой химической устойчивостью и нашедшего благодаря этому широкие применения. С этого момента началось быстрое развитие учения о сегнетоэлектричестве», которое стимулировалось открывающимися возможностями актуальных практических приложений сегнетоэлектрических материалов.

В 1947 году В.Л.Гинзбург, опираясь на разработанную Л.Д.Ландау теорию фазовых переходов второго рода, предложил феноменологическую теорию сегнетоэлектричества, которая до настоящего времени лежит в основе всех термодинамических описаний

сегнетоэлектриков и совместно с концепцией мягкой фононной моды в рамках динамической теории кристаллической решетки сыграла огромную роль в развитии сегнетоэлектрического направления.

В пятидесятые годы группой физиков под руководством Г.А.Смоленского (ИПАН и ФТИ) было доказано, что очень многие кристаллы со структурой перовскита, в частности, большинство сложных металлооксидов в определенном диапазоне температур и давлений переходят в сегнетоэлектрическое состояние. Эти работы получили существенное развитие в РГУ и Московском физико-химическом институте им. Л.Я.Карпова. В 1948 году в ИКАН впервые были оптически обнаружены сегнетоэлектрические домены в сегнетовой соли (М.И.Классен-Неклюдова и М.А.Чернышева) и началось интенсивное кристаллофизическое исследование как сегнетовой соли, так и других водородсодержащих сегнетоэлектриков, были установлены общие кристаллографические закономерности доменной структуры. С помощью принципа Кюри И.С.Желудевым и Л.А.Шуваловым впервые была решена задача об изменении симметрии при всех разрешенных сегнетоэлектрических фазовых переходах. На основе концепции мягкой моды и представлений о центральном пике быстро развивались экспериментальные исследования сегнетоэлектрических материалов с использованием широкого ряда методик: квазиоптики, инфракрасного поглощения, комбинационного и мандельштам-бриллюэновского рассеяния света, рассеяния медленных нейтронов, радиоспектроскопии, диэлектрических и акустических методов на высоких частотах (В.Н.Мурзин, Г.В.Козлов, Ю.М.Поплавко, О.Г.Вендик, И.В.Иванов, И.П.Григас, И.Г.Синий, Д.Ф.Байса и многие другие).

В 60-десятые годы в лаборатории Г.А.Смоленского в ФТИ им Иоффе были открыты сегнетоэлектрики с размытыми фазовыми переходами и новый класс веществ с сосуществующими магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочением - мультиферроики (В.А.Боков, В.А.Исупов, Н.Н.Крайник). Одновременно в ИКАН начаты исследования обширной группы сегнетоэлектриков-полупроводников, в частности, сульфоиодида сурьмы (В.М.Фридкин), особенности свойств которых обусловлены взаимодействием электронной подсистемы со спонтанной поляризацией.

Активное развитие лазерной техники привело к широкой постановке электрооптических исследований сегнетоэлектрических кристаллов (Л.А.Шувалов, А.С.Сонин, К.С.Александров).

С конца 60-десятых годов активно развивались теоретические исследования сегнетоэлектрического состояния, обозначилась тенденция к проведению микроскопических расчетов на базе "первых принципов" (В.Г.Вакс, А.П.Леванюк, Д.Г.Санников, В.Л.Инденбом, В.И.Зиненко, Ю.М.Гуфан, Н.М.Плакида).

Новый этап исследований наступил со второй половины 80-х годов, в результате внедрения методов атомно-силовой, туннельной микроскопии. Это внесло новую струю в развитие уже существовавших научных центров (В.Я. Шур в УрГУ) и вызвало рождение новых (ЛГУ).

В последние 20 лет началось активное использование сегнетоэлектрических материалов в микроэлектронике, в особенности после разработки эффективных технологий формирования тонких пленок. В настоящее время мировой рынок элементов и устройств на базе сегнетоэлектриков имеет объем порядка 7 миллиардов долларов.

В СССР исследования в области сегнетоэлектричества велись в 10 союзных республиках, 22 регионах, где существовало около 50 научных центров и исследовательских групп, часть из них сохранилась до настоящего времени.

От PbZrO_3 к $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$: динамические механизмы фазовых переходов

С.Б. Вахрушев¹, К.А. Петрухно^{1,2}, С.А. Удовенко²

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

²СПбПУ, 195251, С.-Петербург, Россия

В работе рассмотрены детали процессов микроскопической перестройки структуры и критической динамики чистого цирконата свинца и твердых растворов цирконата-титаната свинца в области существования антисегнетоэлектрической фазы. Продемонстрирована роль межмодового взаимодействия.

From PbZrO_3 to $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$: dynamic mechanisms of the phase transitions

S.B. Vakhrushev¹, Petroukhno^{1,2}, S.A. Udovenko²

¹Ioffe Institute, 194021, St. Petersburg, Russia
s.vakhrushev@mail.ioffe.ru

²Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 195251, St. Petersburg, Russia

The paper considers the details of the processes of microscopic structure evolution and critical dynamics of pure lead zirconate and solid solutions of lead zirconate-titanate in the region of existence of the antiferroelectric phase. The role of mode coupling is demonstrated.

Антисегнетоэлектричество было открыто почти 70 лет назад. Первыми материалами, обозначенными как антисегнетоэлектрики (AF), были PbZrO_3 (PZ) и WO_3 , оба относятся к группе кристаллов с фазовыми переходами смещения. Очень скоро после открытия PZ были синтезированы твердые растворы $(\text{PbZrO}_3)_x(\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ (PZT). Показано, что даже довольно небольшое количество легирования Ti приводит к превращению антисегнетоэлектрической структуры в сегнетоэлектрическую. Соединения PZT привлекли внимание из-за их большой практической важности. Долгое время усилия были сосредоточены на изучении PZT с составами, близкими к так называемой морфотропной границе раздела фаз ($x \approx 0,48$). В последнее время новый интерес возник к low-x композициям. Успехи в выращивании монокристаллов PZT открыли новую возможность для изучения микроскопического происхождения их исключительных физических характеристик.

В своем докладе я расскажу о наших результатах при систематическом изучении температурной эволюции структуры и критической динамики в чистых твердых растворах PbZrO_3 и PZT. Будут представлены результаты диффузного и неупругого рассеяния синхротронного излучения. Будет показано, что критическая динамика системы PZT может быть описана в терминах подхода со связью мод, а сложная фазовая диаграмма в области малого x может быть объяснена конкуренцией нескольких параметров порядка.

Приведены результаты исследования критической динамики в промежуточной сегнетоэлектрической фазе. Показано, что, несмотря выраженный первый род перехода из сегнето- в антисегнетофазу наблюдается выраженная мягкая мода с волновым вектором $q_{\text{AFE}} = (\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$.

1. R.G. Burkovsky, et al., *Phys. Rev. Lett.* **109**, 097604 (2012)
2. A.K. Tagantsev, et al., *Nature Communications* **4**, 2229 (2013)
3. R.G. Burkovsky, et al., *Phys. Rev. B* **90**, 144301 (2014)
4. N.V. Andreeva, et al., *AIP Adv.* **6**, 095211 (2016)
5. R.G. Burkovsky, et al., *Sci. Rep.* **7**, 41512 (2017)

Фазовый переход в каркасной металло-органической структуре DUT-8(Ni) под давлением – исследование методом комбинационного рассеяния

А. Крылов¹, I. Senkovska², S. Ehrling², M. Maliuta², С. Крылова¹, Е. Слюсарева^{1,3},
А. Втюрин^{1,3}, S. Kaskel²

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

²Дрезденский технический университет, 01069, Дрезден, Германия

³Сибирский федеральный университет, 660078, Красноярск, Россия
vtyurin@iph.krasn.ru

Методом комбинационного рассеяния исследована гибкая каркасная структура DUT-8(Ni) под давлением. Установлено, что индуцированная давлением трансформация открытой структуры в закрытую происходит, как фазовый переход первого рода. В некотором интервале давлений сосуществуют домены открытой и закрытой фаз.

Raman spectroscopy analysis of the framework DUT-8(Ni) transition under hydrostatic pressure

A. Krylov¹, I. Senkovska², S. Ehrling², M. Maliuta², S. Krylova¹, E. Slyusareva^{1,3},
A. Vtyurin^{1,3}, S. Kaskel²

¹Kirensky Institute of Physics, 660036, Krasnoyarsk, Russia

²Technische Universität Dresden, 01069 Dresden, Germany

³Siberian Federal University, 660078, Krasnoyarsk, Russia
vtyurin@iph.krasn.ru

A flexible layered framework DUT-8(Ni) was studied by Raman spectroscopy under hydrostatic pressure. Pressure induced transformation between open and closed phases of the framework was found to occur as the first order transition. In some pressure ranges domains of these phases coexist simultaneously.

Методом комбинационного рассеяния исследовано влияние гидростатического давления на строение монокристаллов гибкой каркасной металло-органической структуры DUT-8(Ni) [1]. Показано, что низкочастотные спектры КР позволяют однозначно различать фазы с открытыми и закрытыми порами этой структуры [2, 3].

При использовании силиконового масла в качестве среды, передающей давление, в структуре с открытыми порами уже минимальное давление (0.05 ГПа) приводит к появлению линий, характерных для закрытой структуры. При этом до давления 0.32 ГПа наблюдаются спектры обеих фаз. Повышение давления не приводит к монотонному смещению линий, но вызывает перераспределение их интенсивностей. Происходит не плавная перестройка структуры, но в образце сосуществуют области – домены – открытой и закрытой фаз, и выше 0.32 ГПа поры схлопываются по всему объему кристалла.

При использовании в качестве среды, передающей давление, метанола (размеры молекул которого сравнимы с размерами пор) к первоначально закрытой структуре давление 0.16 ГПа приводит к появлению линий, характерных для открытой фазы, при этом также обе фазы сосуществуют в широком интервале давлений, плавной трансформации частот не наблюдается.

Таким образом, трансформация между открытой и закрытой структурами не носит плавный характер, но происходит, как фазовый переход первого рода, с сосуществованием доменов обеих фаз.

1. N. Klein, C. Herzog, M. Sabo, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 11778 (2010).
2. S. Ehrling, I. Senkovska, V. Bon, et al., *J. Mater. Chem. A* **7**, 21459 (2019).
3. A. Krylov, A. Vtyurin, P. Petkov, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 32099 (2017).

Исследование механизмов пьезоэлектричества в сегнетоэлектриках с помощью время-разрешающих рентген-дифракционных методов

С. Горфман

Кафедра материаловедения, Факультет Инженерных Наук, Университет Тель Авива, Тель Авив, Израиль
gorfman@tauex.tau.ac.il

Мы представляем серию рентген-дифракционных исследований переключения спонтанной поляризации и связанным с этим многократным усилением пьезоэлектрического отклика в сегнетоэлектриках.

Using time-resolved X-ray diffraction to reveal the mechanisms of piezoelectricity in ferroelectrics

S. Gorfman

Department of Materials Science and Engineering, Tel Aviv University, Tel Aviv, Israel
gorfman@tauex.tau.ac.il

We present the series of time-resolved X-ray diffraction techniques for the investigation of polarization reversal in ferroelectrics. We pay a special attention to the ferroelectricity-related mechanism of enhancement of piezoelectric coefficients.

Сегнетоэлектрики – широкий класс кристаллических материалов, которые могут находиться в двух (или более) энергетически равных состояниях спонтанной поляризации, переключаемых внешним электрическим полем. Сегнетоэлектрики известны своими многочисленными практическими применениями. Наиболее распространенным из таких применений являются пьезоэлектрические устройства, главная функция которых - взаимнообратное преобразование механической энергии в электрическую. Примерами таких устройств служат датчики давления, пьезомоторы, стабилизаторы частоты электрических сигналов и микро-электромеханические системы (более известные под аббревиатурой MEMS). Сегнетоэлектричество не является необходимым условием пьезоэлектричества: существуют хорошо известные пьезоэлектрики такие как кварц, которые не обладают сегнетоэлектрическими свойствами вследствие симметрии их кристаллической структуры. Тем не менее, часто наличие сегнетоэлектричества повышает значение пьезоэлектрических коэффициентов на два порядка величины, а материалы, совмещающие в себе оба эти свойства (например, $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) лидируют по количеству применений. Причины данного повышения являются темой многочисленных научных исследований и мотивации для развития экспериментальных методов наблюдения процессов, протекающих в процессе переключения состояний поляризации.

Цель нашей работы – развитие методов рентгеновской дифрактометрии для выяснение микроскопической природы переключения вектора поляризации и связанной с этим многократным усилением пьезоэлектричества. Рентгеновское излучение является практически единственным проникающим и не разрушающим методом, одновременно чувствительным к изменению атомной и доменной структуры кристалла. Мы используем методы монокристалльной и порошковой рентгеновской дифракции при приложении внешнего электрического поля с временным разрешением [1]. Для реализации данного метода мы создали различные схемы синхронизации детекторов рентгеновских лучей (точечных и плоских) с генераторами напряжения [4,5]. Данные схемы позволяют накапливать одно-, двух- и трехмерные карты обратного пространства кристалла как функцию времени и динамически прилагаемого электрического напряжения к кристаллу. В сочетании с измерением тока смещения "текущего" через кристалл мы сопоставляем наши измерения с петлями гистерезиса. В их традиционном варианте такие петли изображают

зависимость электрической поляризации кристалла от внешнего электрического поля. В нашем же случае мы дополняем их схожей полевой зависимостью параметров кристаллической решетки, популяцией доменов и в некоторых случаях более глубокими кристаллографическими параметрами (позициями атомов в элементарной ячейке) [3]. Такие результаты достигаются путем наблюдения позиций дифракционных пиков, их интегральной интенсивности и формы (Рисунок 1 представляет один из примеров, более подробно см. работу [2]). Похожие результаты представлены также в [3].

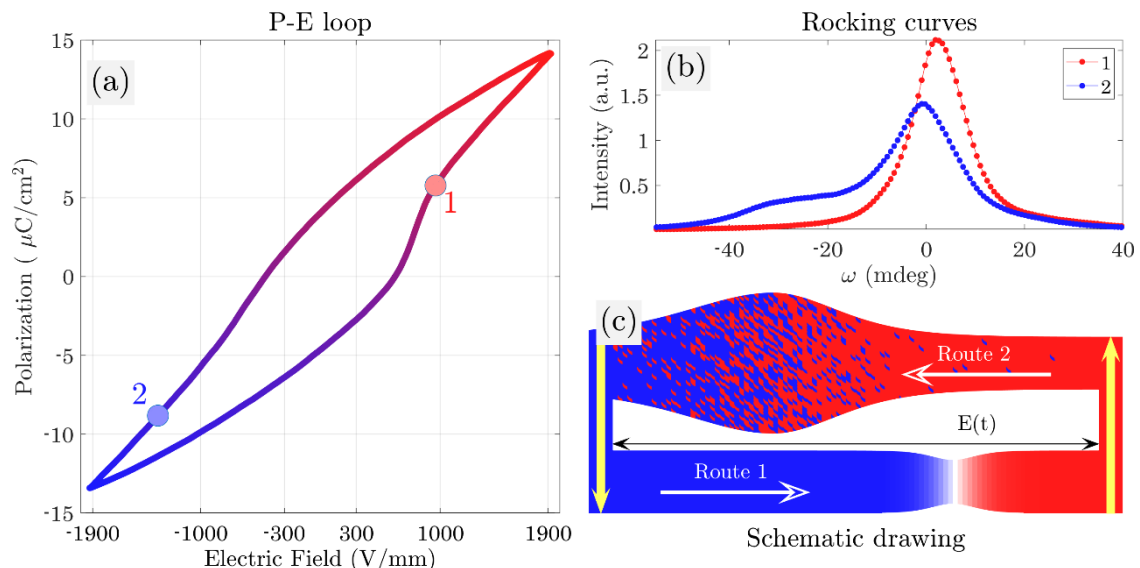


Рисунок 1. (a) Петля гистерезиса сегнетоэлектрического монокристалла Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb₂O₆, измеренная традиционным способом; (b) рентген-дифракционная кривая качания рефлекса 0 0 7, измеренная с помощью время-разрешающей дифракции рентгеновских лучей. (c) Схема переключения поляризации, восстановленная по изменению профиля кривых качания в различных точках петли гистерезиса.

В данном докладе мы продемонстрируем время-разрешающую рентген-дифракционную технику в общем и на примерах исследования переключения поляризации в кристаллах Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb₂O₆ [2], Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ [6] и PbZr_{1-x}Ti_xO₃ [7]. Мы покажем, как с помощью данных методов возможно оценить структурные и доменные вклады и в механическую деформацию кристалла под действием внешнего электрического поля.

1. S. Gorfman, *Crystallography Reviews* **20** (3), 210 - 232 (2014).
2. S. Gorfman, H. Choe, V.V. Shvartsman, M. Ziolkowski, M. Vogt, J. Stempfer, T. Łukasiewicz, U. Pietsch, J. Dec, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 097601, (2015).
3. S. Gorfman, H. Simons, T. Iamsasri, S. Prasertpalichat, D.P. Cann, H. Choe, U. Pietsch, Y. Watier, J.L. Jones, *Sci. Rep.* **6**, 20829 (2016).
4. B. Khanbabaee, E. Mehner, C. Richter, J. Hanzig, M. Zschornak, U. Pietsch, H. Stöcker, T. Leisegang, D.C. Meyer, S. Gorfman, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 222901 (2016).
5. H. Choe, S. Heidbrink, M. Ziolkowski, U. Pietsch, V. Dyadkin, S. Gorfman, D. Chernyshov, *J. Appl. Cryst.* **50**, 975 (2017).
6. H. Choe, J. Bieker, N. Zhang, A. M. Glazer, P.A. Thomas, S. Gorfman, *IUCrJ* **5**, 417, (2018).
7. S. Gorfman, H. Choe, G. Zhang, N. Zhang, H. Yokota, A. M. Glazer, Y. Xie, V. Dyadkin, D. Chernyshov, Z.-G. Ye, *J. Appl. Cryst.* **53** (2020)

Электромеханика тонких сегнетоэлектрических пленок: прогресс за последние 30 лет

А.Л. Холкин^{1,2}

¹*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000, Екатеринбург, Россия
kholkin@urfu.ru*

²*Физический факультет и CICECO – Институт материаловедения Авейру, Университет Авейру, 3810-193, Авейру, Португалия*

За последние 30 лет достигнут существенный прогресс в исследованиях электромеханических свойств тонких сегнетоэлектрических пленок. Это касается и качества самих пленок, и развития различных методов их исследований. В данном докладе дается обзор этих исследований и делаются выводы об особенностях пьезоэффекта и электрострикции в тонких пленках, а также их применений в МЭМС.

Electromechanics of ferroelectric thin films: progress over last 30 years

A.L. Kholkin^{1,2}

¹*Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia
kholkin@urfu.ru*

²*Physics Department & CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, 3810-193, Aveiro, Portugal*

Over the past 30 years, significant progress has been made in the studies of the electromechanical properties of ferroelectric thin films. This is related to the improved quality of the films, and to the development of various methods for their research. This presentation will give an overview of these studies and draws conclusions about the features of the piezoelectric effect and electrostriction in thin films, as well as their applications in MEMS.

Микроэлектромеханические системы (МЭМС) обычно представляют собой интегрированные устройства, выполненные на полупроводниковой (чаще всего кремниевой) подложке и содержащие механические элементы, сенсоры, актюаторы и электронные компоненты. Микросенсоры системы способны собирать информацию об окружающей среде, измеряя механические, термические, биологические, химические, оптические и магнитные параметры; микропроцессоры обрабатывают полученную информацию и, реализуя алгоритм принятия решений, производят с помощью микроактюаторов ответные действия, управляя движением, позиционированием, стабилизацией, фильтрацией и пр. Технология МЭМС появилась в начале 1990-х годов благодаря прогрессу в методах литографии и травления кремния и появлению новых эффективных материалов для сенсоров и актюаторов, например тонкопленочных пьезоэлектриков и электрострикторов [1]. Пьезоэлектрические тонкие пленки особенно полезны в тех случаях, когда требуется низкая мощность и низкий уровень шума, высокая частота и большие выходные сигналы. Сразу было отмечено, что сегнетоэлектрики в этом случае более перспективны, чем обычные пьезоэлектрики ввиду на порядок больших коэффициентов связи и близостью к фазовым переходам [2].

В это же время возник бурный интерес к сегнетоэлектрическим пленкам ввиду их применения в новых видах энергонезависимой памяти (FERAM) [3]. Это стимулировало процесс разработки технологий и первые качественные пленки цирконата-титаната свинца были разработаны в начале 90х и начали применяться в МЭМС [4,5]. Однако достаточно долго отсутствовали методы определения пьезоэлектрических коэффициентов, благодаря малой величины деформаций и множеством артефактов при измерениях. Вследствие этого величины полученных коэффициентов варьировались на порядки величин и могли существенно превышать значения для объемных материалов.

Ситуация коренным образом изменилась в середине 90х годов, когда разработанная методика двухлучевой лазерной интерферометрии позволила получать надежные данные по пьезокоэффициентам d_{33} и исследовать их зависимость от условий нанесения пленок, электродов, микроструктуры и других факторов [6,7]. Была выявлена существенная роль пьезоэлектрической анизотропии и зажатия подложкой в электромеханическом отклике пленок. Исследования микромеханической явлений усталости позволили определить механизм деградации в МЭМС при продолжительной работе [8]. Эти исследования проложили путь к пониманию пьезоэлектричества в тонких пленках и роли размерных эффектов в микромеханическом отклике [9]. Существенным выводом было то, что доменный вклад в пьезоэффект значительно подавлен в пленках по сравнению с объемными керамиками [10]. Выяснена была также природа самополяризации [11] и поляризации светом [12] в тонких пленках, что важно для изготовления МЭМС.

В конце 90х годов возник еще один метод позволяющий исследовать пьезоэлектричество в тонких пленках, так называемая сканирующая зондовая микроскопия пьезоотклика (СЗМП) [13]. Измерения пикометровых смещений в современных микроскопах оказалось возможным благодаря появлению синхронного усиления и различных способов выделения истинного пьезосигнала на фоне паразитных эффектов, например электростатики [14]. Появилась также возможность количественного определения пьезокоэффициентов и их динамики в пределах одного зерна [15], а также измерения поперечного и сдвигового пьезоэффектов. Это значительно расширило применения пьезоэлектрических измерений и позволило выявление различных фундаментальных эффектов в сегнетоэлектрических тонких пленках [16, 17]. В докладе на конкретных примерах будут рассмотрены этапы развития методологии электромеханических измерений в тонких пленках с помощью интерферометрии и СЗМП с примерами для конкретных материалов.

Работа выполнена в рамках проекта CICECO-Институт материаловедения Авейру (UIDB/50011/2020 & UIDP/50011/2020), финансируемого Фондом науки и технологии (FCT, Португалия). В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии», УрФУ.

1. M. Bao, "Analysis and Design Principles of MEMS Devices", *Elsevier Science* (2005).
2. A.L. Kholkin, N.A. Pertsev, A.V. Goltsev, in "Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications", Eds. A. Safari, K. Akdogan, *Springer*, 17-38 (2008).
3. J.F. Scott, "Ferroelectric Memories", *Springer-Verlag* (2000).
4. P. Muralt, M. Kohli, T. Maeder, A. Kholkin, K. Brooks, N. Setter, R. Luthier, *Sens. Actuators A* **48**, 157 (1995).
5. T. Maeder, P. Muralt, L. Sagalowicz, I. Reaney, M. Kohli, A. Kholkin, N. Setter, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 776 (1996).
6. A.L. Kholkin, Ch. Wuethrich, D.V. Taylor, N. Setter, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 1935 (1996).
7. A.L. Kholkin, M.L. Calzada, P. Ramos, J. Mendiola, N. Setter, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3602 (1996).
8. A.L. Kholkin, E.L. Colla, A.K. Tagantsev, D.V. Taylor, N. Setter, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2577 (1996).
9. J. Pérez de la Cruz, E. Joanni, P.M. Vilarinho, A.L. Kholkin, *J. Appl. Phys.* **108**, 114106 (2010).
10. A.L. Kholkin, *Ferroelectrics* **221**, 219 (1999).
11. A.L. Kholkin, K.G. Brooks, D.V. Taylor, S. Hiboux, N. Setter, *Integr. Ferroelectr.* **22**, 525 (1998).
12. A.L. Kholkin, N. Setter, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3045 (1997).
13. A. Gruverman, A.L. Kholkin, A. Kingon, H. Tokumoto, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2751 (2001).
14. N. Balke, I.K. Bdikin, S.V. Kalinin, A.L. Kholkin, *J. Amer. Ceram. Soc.* **92**, 1629 (2009).
15. I.K. Bdikin, A.L. Kholkin, A.N. Morozovska, S. Svechnikov, S.-H. Kim, S.V. Kalinin, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 182909 (2008).
16. S.V. Kalinin, N. Setter, A.L. Kholkin, *MRS Bulletin* **34**, 634 (2009).
17. V. Shvartsman, B. Dkhil, A.L. Kholkin, *Annu. Rev. Mater. Res.* **43**, 10.1-10.27 (2013).

Физика и применение сегнетоэлектрических доменов. Столетие сегнетоэлектричества

В.Я. Шур

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

Рассмотрена история открытия сегнетоэлектричества и основные этапы изучения доменной структуры сегнетоэлектриков. Особое внимание уделено эволюции доменной структуры в сильно неравновесных условиях. Рассмотрены изменения формы доменов. Все эффекты объяснены с учетом аналогии между эволюцией сегнетоэлектрических доменов и ростом кристаллов.

Physics and application of the ferroelectric domains. Centenary of ferroelectricity

V.Ya. Shur

*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia
vladimir.shur@urfu.ru*

The history of ferroelectrics discovery and the main stages of the domain structure investigation in ferroelectric materials will be presented. The special attention will be devoted to evolution of the domain structure in highly nonequilibrium switching conditions. The shape variation of isolated domain will be considered. All effects will be discussed in terms of the kinetic approach based on analogy between growth of ferroelectric domains and crystals.

В этом году исполнилось 100 лет со дня открытия первого представителя класса сегнетоэлектриков – сегнетовой соли. За прошедшие сто лет открыты сотни сегнетоэлектриков, которые широко используются в различных областях.

Следует отметить, что в исследовании сегнетоэлектриков существенную роль сыграли ученые нашей страны. Так, термин “сегнетоэлектричество” (seignette-electricity), используемый в русскоязычной литературе был предложен И.В. Курчатовым автором, изданной в 1933 году первой в мире одноименной монографии.

Пьезоэффект был открыт братьями Кюри (Paul-Jacques и Pierre Curie) в 1880 году в кварце, турмалине, сегнетовой соли и ряде других кристаллов. Во время первой мировой войны во многих странах интенсивно разрабатывались пьезоэлектрические устройства для обнаружения подводных лодок и подводной связи. Исследовалась и сегнетова соль, поскольку было известно, что ее чувствительность значительно больше, чем у кварца. Однако, нестабильность характеристик сильно испортила ее репутацию.

Сегнетова соль явилась родоначальником нового класса веществ. В 1920 году американский физик Джозеф Валашек (Josef Valasek) впервые обнаружил ее особые свойства. Он обнаружил петлю диэлектрического гистерезиса, а также гигантские значения диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрического отклика в диапазоне от -18 до $+24^{\circ}\text{C}$. Первое сообщение о новом явлении было сделано им на заседании Американского физического общества 8 апреля 1920 года.

Сегнетова соль была синтезирована из винного камня в 1655 году французскими аптекарями из города Ларошель братьями Иеном и Эли Сенье (Jean and Elie Seignette) и на протяжении многих лет использовалась как универсальное лекарство. Русское название этого вещества - в честь первооткрывателя, а в большинстве стран – в честь места открытия – Rochelle Salt (RS). Было известно, что сегнетова соль является пьезо-электриком, пирозэлектриком и оптически активным кристаллом, однако ее характеристики изменяются

при воздействии электрического поля, изменения температуры, а также зависят от предыстории и влажности.

Во время второй мировой войны при поиске новых пьезоэлектриков в Японии, США и СССР была независимо синтезирована керамика $BaO-TiO_2$ с аномально большой диэлектрической проницаемостью. Вул и Гольдман, а позднее von Hippel, США, обнаружили переключение поляризации и таким образом открыли новый сегнетоэлектрик титанат бария $BaTiO_3$, который явился родоначальником семейства сегнетоэлектриков со структурой перовскита $CaTiO_3$. “Уральский самоцвет” перовскит был найден Густавом Розе на Южном Урале и назван в честь русского вельможи графа Льва Перовского.

Первое наблюдение доменной структуры было упомянуто в статье von Hippel, а первые оптические изображения доменов в RS были опубликованы Классен-Неклюдовой. В настоящее время для визуализации кинетики доменной структуры используют оптическую микроскопию со скоростной камерой. Микроскопия пьезоэлектрического отклика и сканирующая электронная микроскопия позволяют визуализировать статическую доменную структуру на поверхности с разрешением до 2 нм. Доменные стенки в объеме кристалла визуализируют с помощью конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния и микроскопии генерации второй гармоники.

Экспериментально и с помощью компьютерного моделирования показано, что форма изолированных доменов и тип доменной структуры существенно изменяется в неравновесных условиях переключения поляризации, для создания которых можно использовать: (1) нанесение диэлектрических слоев на полярные грани, (2) переключение пьезоэлектрическим полем, (3) сверхбыстрое переключение поляризации.

Для объяснения формы доменов рассмотрено движение доменных стенок за счет генерации ступеней и движения кинков. Различают два типа зарождения ступеней: стохастическое с равновероятным положением центров зарождения и детерминированное с зарождением в фиксированных точках и анизотропным движением кинков. Стохастическое зародышеобразование приводит к образованию круглых доменов, а детерминированное - правильных многоугольников, соответствующих симметрии кристалла. При эффективном экранировании формируются домены в форме выпуклых многоугольников. Задержка экранирования приводит к образованию вогнутых многоугольников и звезд. Быстрое восстановление многоугольной формы после слияния доменов обусловлено образованием аномальных сверхбыстрых доменных стенок. Переход к стохастическому зародышеобразованию при повышенных температурах открывает путь к формированию сложных фрактальных и дендритных доменов.

При анализе полученных результатов использовался кинетический подход. При таком рассмотрении решающую роль играет остаточное деполяризующее поле, обусловленное запаздыванием объемного экранирования, которое замедляет рост доменов за счет движения доменных стенок. В результате изменяется форма изолированных доменов и формируются самоподобные микро- и нано-доменные структуры.

Последние годы активно развивается микро- и нано-доменная инженерия, как новая ветвь науки и технологии, связанная с изготовлением в сегнетоэлектриках стабильных прецизионных регулярных доменных структур (РДС). Изготовление кристаллов с РДС позволило использовать эффект фазового квазисинхронизма для высокоэффективных когерентных источников света с преобразованием частоты излучения. Развитие инженерии доменных стенок позволяет улучшать диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики сегнетоэлектрических кристаллов и керамики. В перспективе управление доменными стенками позволит развить «нанoeлектронику доменных стенок».

Работа выполнена с использованием оборудования Уральского центра коллективного пользования “Современные нанотехнологии” УрФУ. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 19-12-00210).

Проводимость доменных стенок в доменных структурах, записанных АСМ в пленках LiNbO₃

Т.Р. Волк, Р.В. Гайнутдинов

ФНИЦ “Кристаллография и фотоника РАН”, 119333, Москва, Россия
volk-1234@yandex.ru

Представлены результаты исследования проводимости доменных стенок (DWC) в нанодоменных структурах, записанных полем зонда АСМ в пленках LiNbO₃, формирующих фотонную структуру LNOI (LiNbO₃-on-insulator). Величина DWC $\sigma \approx 10^{-5}$ Ом⁻¹см⁻¹ не менее, чем на 10 порядков превышает объемную проводимость кристалла.

Domain wall conduction in AFM-written domain patterns in LiNbO₃ films

T.R. Volk, R.V. Gainutdinov

Shubnikov Institute of Crystallography RAS, Moscow, 119333 Russia
volk-1234@yandex.ru

We present the results of studies in the domain wall conduction (DWC) in the nanosized domain patterns written by AFM-tip voltages in LiNbO₃ films forming LNOI (LiNbO₃-on-insulator) wafers. The estimated DWC value $\sigma \approx 10^{-5}$ Ohm⁻¹cm⁻¹ more than by ten orders of magnitude exceeds the bulk conductivity of crystals LiNbO₃.

Развитие фотонных интегральных структур (PIC) относится к числу актуальных направлений нелинейной оптики. Перспективной платформой PIC являются структуры LNOI (LiNbO₃-on-insulator) [1]. Создание доменных структур с заданным дизайном в пленках LiNbO₃, формирующих LNOI, востребовано задачей квазисинхронного нелинейного преобразования оптического излучения в волноводной геометрии. Кроме того, принципиально новые применения доменных структур связаны с высокой проводимостью доменных стенок (DWC), определяемой углом их наклона θ относительно полярной оси [2].

Представлены результаты создания микро- и нанодоменных структур полем зонда АСМ в пленках LiNbO₃, формирующих LNOI [3, 4], и исследования проводимости доменных стенок в записанных структурах [4-6]. Варьирование условий записи (напряжения поля зонда U_{tip} , времени экспозиции t_p , расстояния между записанными доменами) обеспечило возможность получения контролируемых доменных структур от наноразмерных доменных точек до дискретных и сплошных 1D и 2D структур заданной конфигурации 40x40 мкм². Все записанные структуры устойчивы в реальном времени.

На доменных границах в записанных доменных решетках найдена статическая проводимость, оценка которой двумя независимыми методами дает $\sigma \approx 10^{-5}$ Ом⁻¹см⁻¹. Эта величина не менее, чем на 10 порядков превышает объемную проводимость конгруэнтного LiNbO₃ $\sigma \approx 10^{-16}$ - 10^{-18} Ом⁻¹см⁻¹. DWC не обнаруживает релаксации в реальном времени. Ее статический характер обусловлен устойчивостью определяющих ее доменных структур. В рамках подхода, развиваемого в [7], на основании полученной величины σ сделана оценка угла наклона доменных стенок $\theta \approx (5 \cdot 10^{-4})^0$. Предполагая фронтальный рост доменов доминирующим механизмом переключения, можно заключить, что величина θ определяется аксиальным распределением поля зонда АСМ.

1. Boes, et al., *Las. Photonics Rev.* **12**, 1700256, (2018)
2. P.S. Bednyakov, B.I. Sturman, et al., *Comput. Materials* **4**, 65, (2018)
3. R.V. Gainutdinov, T.R. Volk, H. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 162903, (2015)
4. T.R. Volk, R.V. Gainutdinov, H. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 132905 (2017)
5. T.R. Volk, R.V. Gainutdinov, H. Zhang, *Crystals* **7**, 137 (2017)
6. T.R. Volk, R.V. Gainutdinov, *J.Appl.Phys.*, in press
7. C.S. Werner, S. J. Herr, et al., *Sci. Rep.* **7**, 9862 (2017).

Переключение поляризации сверхкороткими электромагнитными импульсами

Е.Д. Мишина, А.С. Сигов

МИРЭА – Российский технологический университет, 119454 Москва, Россия
mishina_elena57@mail.ru

Рассмотрены возможные механизмы переключения поляризации сверхкороткими электромагнитными импульсами оптического и терагерцового диапазона. Представлены результаты экспериментальных исследований и моделирования.

Polarization switching by ultrashort electromagnetic pulses

E.D. Mishina, A.S. Sigov

MIREA – Russian Technological University, 119454 Moscow, Russia
mishina_elena57@mail.ru

Possible mechanisms are considered of polarization switching by ultrashort electromagnetic pulses of the optical and terahertz range. The results of experimental studies and modeling are presented.

История исследования переключения поляризации в сегнетоэлектриках насчитывает около 75 лет. Скорость переключения поляризации ограничена, во-первых, за счет физических процессов, сопровождающих и обуславливающих переключение, к которым относятся зародышеобразование и движение доменных границ. Во-вторых, она ограничена технически, поскольку, как правило, электрическое поле прикладывается к сегнетоэлектрику при помощи электродов, включенных в электрический контур, имеющий свою постоянную времени. Успехи на пути преодоления этих ограничений привели к существенному уменьшению времени переключения: в специальном контуре, где импульс подавался с фотопроводящего переключателя, поляризация переключалась с постоянной времени порядка 100 пс [1].

Достижения в лазерной физике последнего десятилетия привели к созданию источников электромагнитных импульсов с длительностью порядка 1 пс, что соответствует терагерцовому (ТГц) диапазону частот, с амплитудой поля в несколько десятков МВ/см. Это позволило прикладывать электрическое поле к сегнетоэлектрику без электродов и наблюдать не только возбуждение когерентных фононов, но и сверхбыстрое, за субпикосекундные времена, динамическое переключение поляризации. Такое переключение регистрировалось либо напрямую методами рентгеновской дифракции [2], либо оптическими методами [3]. Рассматриваются также возможности переключения поляризации еще более короткими импульсами (50-100 фс) оптического диапазона. Необходимо отметить, что возможность необратимого переключения поляризации электромагнитным импульсом до настоящего времени нельзя считать экспериментально доказанной.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований по динамическому переключению поляризации электромагнитными импульсами оптического и ТГц диапазона частот. Приведены алгоритмы и результаты моделирования переключения поляризации в рамках теории Ландау.

J. Li, B. Nagaraj et al., *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1174 (2004).

M. Kozina, et al., *Struct. Dyn.* **4**, 054301 (2017).

K.A. Grishunin, et al., *Sci. Rep.* **7**, 687 (2017).

Движение доменных стенок: задача Стефана

П.В. Юдин, А. Дейнека

Институт Физики Чешской Академии Наук, 18221, Прага, Чехия
yudin@fzu.cz

Задача о движении доменных стен сегнетоэлектриков относится к классу задач Стефана (с подвижной границей). По аналогии с классической задачей Стефана о формировании льда, решенной еще в 19 веке, мы рассмотрим некоторые аналитические решения для описания движения доменных стен и продемонстрируем их применение для нанотехнологий.

Domain wall motion: The Stefan problem

P.V. Yudin, A. Dejneka

Institute of Physics of the Academy of Science of the Czech Republic, 18221, Prague, Czech Republic
yudin@fzu.cz

The problem for the motion of ferroelectric domain walls belongs to the class of Stefan problems (moving boundary problems). Based on the analogy with the classical Stefan problem for ice formation, solved back in the 19th century, we will consider some analytical solutions for the motion of domain walls and demonstrate their application in nanotechnology.

Известно, что во многих материалах наблюдается аналогия между переносом тепла q и заряда Q . В сегнетоэлектриках, в дополнение к этому, так же наблюдается аналогия между скрытой теплотой L на фронте плавления с зарядом Q_s , требуемым для экранирования при движении доменной стены. Таким образом для описания движения доменных стен в сегнетоэлектриках можно применить классическую задачу Стефана [1]. Действительно, во многих случаях движение доменных стен ограничено подводом экранирующего заряда.

Мы рассмотрим случай омической проводимости для экранирующего заряда на поверхности сегнетоэлектрика, и покажем полную аналогию с классической задачей Стефана. В результате аналитические решения, полученные ранее для задачи о распространении фронта плавления, могут быть применены для описания движения доменных стен. Это дает возможность точно контролировать положение доменных стен импульсами напряжения, и является очень перспективным для применения в нанoeлектронике. Мы представим аналитические решения для линейного и осесимметричного роста доменов под действием прямоугольных импульсов напряжения. Наши расчёты подтверждены экспериментальными данными о росте доменов под электродами с ограниченной проводимостью, когда заряд в электроды инжектировался с помощью острия сканирующего зондового микроскопа, который так же применялся и для определения положения доменных стен.

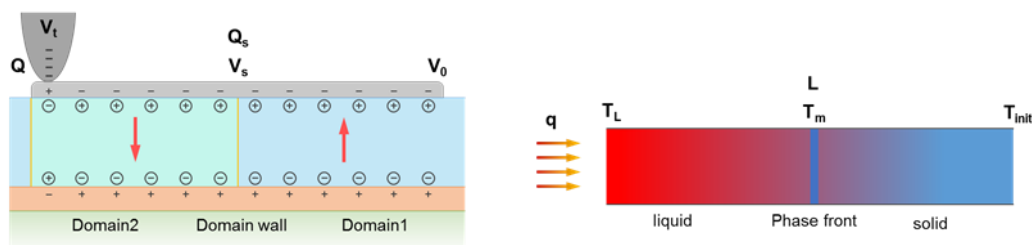


Рисунок 1. Аналогия движения доменной стены с плавлением стержня. V_t , V_0 , V_s - приложенное, переключающее и начальное напряжения. Поляризация указана стрелками, T_L , T_m , T_{init} - температура контакта, температура плавления, и начальная температура.

1. S.C. Gupta, The classical Stefan problem (Elsevier), 2003.

Кинетика доменов и эффект импринта в сегнетоэлектрических конденсаторах HfO₂

А.Л. Груверман

Университет Небраска-Линкольн, Линкольн, США
 agruverman2@unl.edu

Domain Switching and Imprint Behavior in Ferroelectric HfO₂ Capacitors

A. Gruverman

Department of Physics and Astronomy, University of Nebraska, Lincoln, NE, USA
 agruverman2@unl.edu

Development of imprint and its effect on domain switching behavior have been investigated in ferroelectric (FE) hafnium oxide (HfO₂) thin film capacitors. Dynamics of easily reversible imprint development - “fluid imprint” - measured by acquiring polarization-voltage (P-V) loops as a function of time is discussed (Fig 1(a,b)). Visualization of domain structure evolution using a combination of Piezoresponse Force Microscopy (PFM) and pulse switching reveals that the polarization reversal continues in the same direction long after the external pulse was applied (Fig 1(c-f)). Such a slow time-dependent switching process in the absence of an external field - termed as inertial switching - is likely due to the interface entrapment of the charge injected during pulse application along with a redistribution of mobile space charges/defects in the ferroelectric layer.

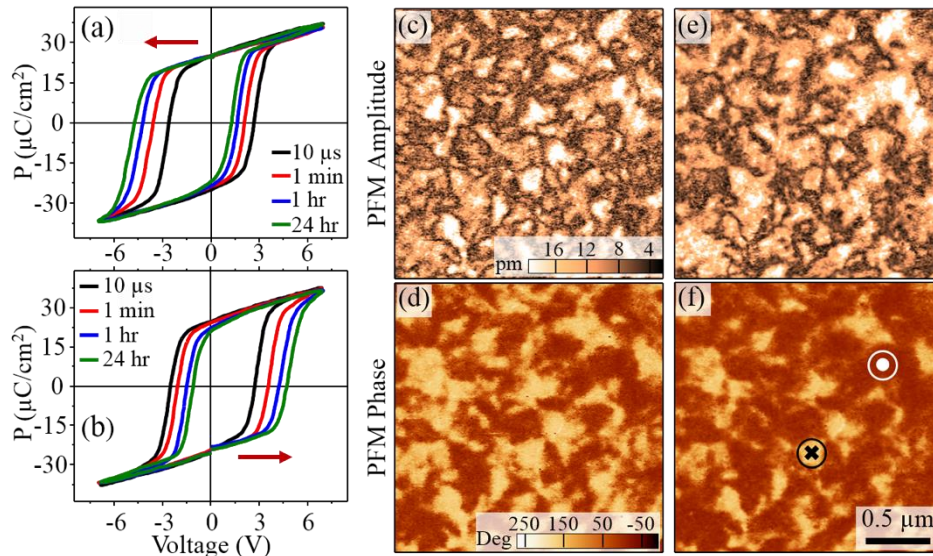


Figure 1. (a,b) Reversible shift of P-V loops in IrO_x/HfO₂/IrO_x capacitors after application of a +6V pulse (a) and -6V pulse (b) as a function of time delay between pulse application and measurement. (c-f) PFM amplitude (c,e) and phase (d,f) images immediately after (-3.5V, 1 ms) pulse (c,d) and 1.5 days later (e,f) showing continuation of switching in the absence of the external field. The capacitor was preset by the 6V pulse before PFM testing.

Связь свойств сегнетоэлектриков с их структурой на наномасштабах

В.К. Малиновский

*Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия
mvk@iae.nsk.su*

Описаны результаты работ по сегнетоэлектрикам, выполненные в ИАиЭ СО РАН в 1973-2020 гг. Обсуждаются механизмы фотогальванического эффекта и фоторефракции, появление и роль полярных областей в сегнетоэлектрических кристаллах, способы регистрации полярных областей, механизмы проявления фазового перехода типа смещения порядок-беспорядок в разных сегнетоэлектриках. Результаты экспериментальных и теоретических исследований позволяют сделать выводы о решающей роли полярных областей в наблюдаемых в сегнетоэлектриках явлениях.

Relationship between the properties of ferroelectrics and their structure at nanoscale

V.K. Malinovsky

*Institute of Automation and Electrometry, 630090, Novosibirsk, Russia
mvk@iae.nsk.su*

The results on ferroelectrics carried out at the Institute of Automation and Electrometry SB RAS in 1973-2020 are described. The mechanisms of the photovoltaic effect and photorefraction, the appearance and the role of polar regions in ferroelectric crystals, methods of detecting polar regions, and the mechanisms of manifestation of a phase transition of the order-disorder displacement type in various ferroelectrics are discussed. The results of experimental and theoretical studies allow us to get conclusions about the decisive role of the polar regions in the phenomena observed in ferroelectrics.

Управление диэлектрическими и магнитными свойствами сложных перовскитов $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ и твердых растворов изменением степени композиционного (химического) упорядочения ионов B' и B''

И.П. Раевский¹, С.П. Кубрин¹, А.В. Пушкарёв², Н.М. Олехнович², Ю.В. Радюш²,
А.А. Гусев³, С.И. Раевская¹, В.В. Титов¹, М.А. Малицкая¹

¹НИИ физики и физический факультет Южного федерального университета, 344090,
Ростов-на-Дону, Россия
igorraevsky@gmail.com

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

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

Обсуждаются методы изменения степени композиционного (химического) упорядочения катионов B' и B'' в перовскитах $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ и некоторых твердых растворах, а также влияние такого упорядочения/разупорядочения на их диэлектрические и магнитные свойства.

Tuning dielectric and magnetic properties of complex perovskites $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ and solid solutions by varying the degree of compositional (chemical) ordering of B' and B'' ions

I.P. Raevski¹, S.P. Kubrin¹, A.V. Pushkarev², N.M. Olekhnovich², Y.V. Radyush², A.A. Gusev³,
S.I. Raevskaya¹, V.V. Titov¹, M.A. Malitskaya¹

¹Research Institute of Physics and Faculty of Physics, Southern Federal University, 344090,
Rostov-on-Don, Russia
igorraevsky@gmail.com

²Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, 220072, Minsk, Belarus

³Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, 630128, Novosibirsk, Russia

Methods of changing the compositional (chemical) ordering degree of B' and B'' cations in $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ perovskites and some solid solutions and the effect of such ordering/disordering on their dielectric and magnetic properties are discussed.

Сегнетоэлектрики на основе тройных оксидов перовскита типа $PbB'_{1-m}B''_mO_3$ ($m = 1/3$ или $1/2$) широко используются в качестве компонентов различных функциональных материалов, обладающих гигантскими диэлектрическими, электрострикционными, пироэлектрическими и пьезоэлектрическими характеристиками. Диэлектрические свойства этих оксидов, особенно перовскитов типа 1:1 ($m = 1/2$), в значительной степени зависят от степени S дальнего порядка в расположении катионов B' и B'' по эквивалентным узлам кристаллической решетки. Такое упорядочение принято называть композиционным или химическим. В то время как в высокоупорядоченном состоянии происходит резкий сегнетоэлектрический или антисегнетоэлектрический фазовый переход, в неупорядоченном состоянии наблюдается релаксорное состояние, характеризующееся размытым и частотно - зависящим максимумом диэлектрической проницаемости. Температуры сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических фазовых переходов тройных перовскитов типа 1:1 также сильно зависят от величины S и различие между температурами фазовых переходов в упорядоченных и разупорядоченных образцах одного и того же соединения может достигать нескольких сот градусов.

Первоначально для изменения величины S в перовскитах $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ использовался длительный отжиг при высоких температурах [1]. Впоследствии для изменения степени упорядочения B катионов в перовскитах $PbB^{3+}_{1/2}B^{5+}_{1/2}O_3$ с $B^{3+}=Fe, Sc, Yb$; $B^{5+}=Nb, Ta, Sb$ успешно использовались спекание керамических образцов в присутствии жидкой фазы, а также изменение условий роста кристаллов или синтеза под высоким

давлением [2, 3]. Недавно было установлено, что высокоэнергетическая механическая активация при механохимическом синтезе стимулирует разупорядочение ионов B^{3+} и B^{5+} в керамиках некоторых перовскитов типа 1:1 [4]. В ряде случаев можно существенно варьировать величину S и, соответственно, как температуру, так и размытие максимумов диэлектрической проницаемости в этих керамиках, меняя режимы механохимического синтеза и/или используя различные исходные материалы (либо оксиды, либо предварительно синтезированные прекурсоры $B^{3+}B^{5+}O_4$) [5]. Параметры диэлектрических спектров образцов, обладающих релаксороподобным поведением, также зависят от условий механохимического синтеза. Установлено, что использование высокоэнергетической механоактивации позволяет значительно уменьшить частотную зависимость величины и температуры максимума диэлектрической проницаемости в керамиках большинства тройных перовскитов, а в керамиках $PbFe^{3+}_{1/2}Ta^{5+}_{1/2}O_3$ и $PbIn^{3+}_{1/2}Ta^{5+}_{1/2}O_3$ частотный сдвиг температуры максимума диэлектрической проницаемости удается подавить практически полностью [6, 7]. При этом, что очень важно для практических применений, высота максимума диэлектрической проницаемости существенно не изменяется, а размытие максимума увеличивается [6-8].

Композиционное упорядочение ионов Fe^{3+} и V^{5+} в перовскитах - мультиферроиках $PbFe^{3+}_{1/2}B^{5+}_{1/2}O_3$ ($B^{5+}=Nb, Ta, Sb$) должно существенно влиять на их магнитные свойства, так как такое упорядочение изменяет число магнитных соседей вокруг каждого иона Fe^{3+} . Влияние дальнего композиционного упорядочения на температуру магнитного фазового перехода T_N наблюдалось в твердых растворах высокоупорядоченного перовскита $PbFe^{3+}_{1/2}Sb^{5+}_{1/2}O_3$ [3]. С другой стороны, существенное (до 70 градусов) повышение T_N наблюдалось в неупорядоченных перовскитах - мультиферроиках $PbFe^{3+}_{1/2}B^{5+}_{1/2}O_3$ ($B^{5+} - Nb, Ta$), полученных механохимическим синтезом [3]. Влияние высокоэнергетической механоактивации на T_N макроскопически неупорядоченных перовскитов, по-видимому, обусловлено изменениями степени ближнего порядка катионов в B -подрешетке структуры перовскита [5]. Отжиг в течение 2 ч при температурах, превышающих 700°C приводит к постепенному уменьшению T_N до значений, типичных для монокристаллов, или керамик, полученных по обычной технологии. Так как величина T_N определяется количеством цепочек $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ [9], которое зависит от степени упорядочения магнитных ионов, можно предполагать, что механоактивация приводит к локальному разупорядочению ионов Fe^{3+} и Ta^{5+} (Nb^{5+}), что повышает вероятность формирования таких цепочек. Вероятно, при высоких температурах происходит локальное упорядочение, что приводит к уменьшению числа цепочек $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ и понижению значений T_N .

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проекты 20-03-00920_a и 20-52-00045_Бел_a), Белорусского Республиканского Фонда Фундаментальных Исследований (проект T20R-169) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.).

1. C.G.F. Stenger, F.L. Scholten, A.J. Burggraaf, *Solid State Commun.* **32**, 989 (1979).
2. I.P. Raevski, V.Y. Shonov, M.A. Malitskaya et al, *Ferroelectrics* **235**, 205(1999).
3. I.P. Raevski, A.V. Pushkarev, S.I. Raevskaya, et al, *Ferroelectrics*. **501**, 154 (2016).
4. X. Gao, J. Xue, J. Wang, *Mater. Sci. Eng. B* **99**, 63 (2003).
5. I.P. Raevski, A.A. Gusev, V.P. Isupov, et al, *Ferroelectrics* **525**, 54 (2018).
6. A.A. Gusev, S.I. Raevskaya, V.V. Titov, et al, *Ferroelectrics* **496**, 231 (2016).
7. S.I. Raevskaya, A.A. Gusev, V.P. Isupov, et al, *Ferroelectrics* **542**, 28 (2019)
8. S.I. Raevskaya, A.A. Gusev, V.P. Isupov, et al, *Ferroelectrics* **525**, 37 (2018).
9. M.A. Gilleo, *J. Phys. Chem. Solid.* **13**, 33 (1960).

Макроскопический и локальный магнитоэлектрический эффект в композитных мультиферроиках

В.В. Шварцман, Д. Левин, М. Этьер, М. Навид Уль-Хак, Д.К. Лупаску

Институт материаловедения, Университет Дуйсбурга-Эссена, 45145, Эссен, Германия
vladimir.shvartsman@uni-due.de

Магнитоэлектрический эффект в объемных композитных керамиках мультиферроиках феррит/перовскит исследован как классическими макроскопическими методами, так и на локальной и даже микроскопической шкалах. Обсуждается эффект состава, микроструктуры и типа связности на величину эффекта.

Magnetoelectric effect in composite multiferroic ceramics on local and macroscopic scales

V.V. Shvartsman, D. Lewin, M. Etier, M. Naveed Ul-Haq, D. C. Lupascu

Institute for Materials Science, University of Duisburg-Essen, 45145, Essen, Germany
vladimir.shvartsman@uni-due.de

Magnetoelectric effect in bulk composite multiferroic ceramics ferrite/perovskite has been studied on macroscopic, local, and even atomic scales. Effect of the composition, microstructure, type of connectivity is discussed.

Мультиферроики вызывают особый интерес в качестве материалов для создания новых типов устройств микроэлектроники, включая детекторы слабых магнитных полей, работающие при комнатной температуре, логические элементы, ячейки памяти, устройства, аккумулирующие энергию фонового электромагнитного излучения, твердотельные охлаждающие устройства. Особенностью мультиферроиков является сосуществование двух или более упорядоченных подсистем, описываемых параметрами порядка разной природы, обычно спонтанной поляризацией и намагниченностью. В случае магнитоэлектрической связи между этими параметрами порядка можно изменять поляризацию с помощью приложенного магнитного поля (прямой магнитоэлектрический эффект) или намагниченность с помощью приложенного электрического поля (обратный магнитоэлектрический эффект). Для однофазных мультиферроиков магнитоэлектрический эффект относительно невелик и наблюдается обычно при криогенных температурах, что ограничивает их применение. Поэтому была предложена концепция композитных мультиферроиков, в которых сосуществуют отдельные сегнетоэлектрическая и магнитная фазы. В таких материалах приложенное магнитное поле вызывает магнитострикцию магнитной фазы, которая приводит к механическому напряжению на границе раздела с сегнетоэлектрической фазой. Это напряжение вызывает изменение поляризации сегнетофазы, благодаря прямому пьезоэффекту. Подобным образом приложение электрического поля вызывает изменение намагниченности. Магнитоэлектрический эффект в композите зависит не только от величины магнитострикции и пьезоэлектрического коэффициента компонент, но также от микроструктуры: типа связности, размера зерен и т. д.

В докладе представлен обзор наших недавних исследований магнитоэлектрического эффекта в ряде композитных мультиферроиков. Композит является классическим примером материала, соединяющего большую магнитострикцию ферритмагнитной шпинели CoFe_2O_4 (CFO) и большой пьезоэлектрический коэффициент перовскита BaTiO_3 (BT). Более того, для системы CFO-BT характерен спинодальный распад при переходе из расплава в твердое состояние, что препятствует химической реакции между компонентами при высокотемпературном спекании керамики. Рисунок 1 показывает зависимости прямого и обратного магнитоэлектрического коэффициентов от относительного содержания

перовскитной фазы [1]. Оба коэффициента достигают максимума для композитов с 50-60% wt.% of BaTiO₃. Влияние микроструктуры на магнитоэлектрический эффект было исследовано для композитов CFO-ВТ (50/50) [2]. Образцы, спеченные традиционным методом, обладали типом связности 0-3 с большими изолированными зернами микронного размера CFO, распределенными в матрице ВТ. В тоже время, образцы, спеченные методом искрового пламенного спекания, имели микроструктуру, состоящую из наноразмерных ВТ зерен, распределенных в CFO матрице. В зависимости от типа микроструктуры изменялись свойства образцов. Так, образцы, приготовленные методом искрового плазменного спекания, обладали меньшим магнитоэлектрическим коэффициентом в сравнении с композитными керамиками, спеченными обычным методом.

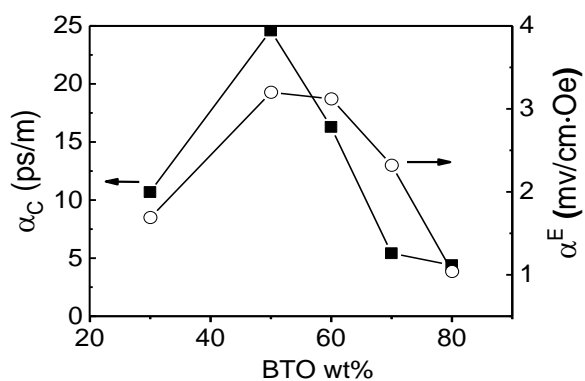


Рисунок 1. Прямой (α^E) и обратный (α_C) магнитоэлектрический коэффициент для композитов $(1-x) \text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{BaTiO}_3$ [1].

допированием CFO с помощью Al [3] или замещением на NiFe₂O₄ (NFO) [4]. Так, в композитах NFO-BCZT мы добились более чем двукратного увеличения магнитоэлектрического эффекта в сравнении с CFO-ВТ композитами с тем же соотношением перовскитной и ферритной фаз [4].

Наряду с макроскопическими измерениями, магнитоэлектрический эффект исследовался на мезо- и микроскопической шкалах. В частности, методом рентгеновской спектроскопии линейного дихроизма было установлено смещение ионов титана фазы BaTiO₃ при приложении магнитного поля, сопоставимое с кривой магнитострикции. Используя методы атомной силовой микроскопии, была изучена интенсивность магнитоэлектрического эффекта в зависимости от расстояния от границы раздела фаз.

1. M. Etier, V.V. Shvartsman, S. Salamon, Y. Gao, H. Wende, and D. C. Lupascu, *J. Am. Ceram. Soc.* **99**, 3623 (2016).
2. M. Etier, C. Schmitz-Antoniak, S. Salamon, H. Trivedi, Y. Gao, A. Nazrabi, J. Landers, D. Gautam, M. Winterer, D. Schmitz, H. Wende, V.V. Shvartsman, and D.C. Lupascu, *Acta Mater.* **90**, 1 (2015).
3. M. Naveed-Ul-Haq, V.V. Shvartsman, G. Constantinescu, H. Trivedi, S. Salamon, J. Landers, H. Wende, and D.C. Lupascu, *J. Mater. Sci.* **52**, 13402 (2017).
4. M. Naveed-Ul-Haq, V.V. Shvartsman, H. Trivedi, S. Salamon, S. Webers, H. Wende, U. Hagemann, J. Schröder, and D.C. Lupascu, *Acta Mater.* **144**, 305 (2018).

Магнитоэлектрическая связь в композитах была улучшена замещением BaTiO₃ на (Ba,Ca)(Ti,Zr)O₃ (BCZT), обладающим большим пьезоэлектрическим коэффициентом. С другой стороны, для динамического магнитоэлектрического эффекта значение имеет не магнитострикция сама по себе, а эффективный пьезомагнитный коэффициент, представляющий производную магнитострикции по магнитному полю. Несмотря на большое значение магнитострикции, пьезомагнитный коэффициент CFO относительно невелик. Усиление этого коэффициента было достигнуто

Влияние допирования в подрешетке А на свойства бесвинцовых керамик на основе KNN

Е.Д. Политова¹, Г.М. Калева¹, А.В. Мосунов², С.Ю. Стефанович², Н.В. Садовская³,
Т.С. Ильина⁴, А.М. Кислюк⁴, Д.А. Киселев⁴

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991 Москва, Россия
politova@nifhi.ru

²МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Россия
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Россия

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

Изучено влияние допирования катионами Li^+ , Ag^+ и K^+ керамик $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ на их структуру, микроструктуру и функциональные свойства. Установлены корреляции между изменениями параметров решетки, диэлектрических, сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических свойств.

Influence of A-site doping on properties of lead-free KNN-based perovskite ceramics

E.D. Politova¹, G.M. Kaleva¹, A.V. Mosunov², S.Yu. Stefanovich², N.V. Sadovskaya³,
T.S. Ilina⁴, A.M. Kislyuk⁴, D.A. Kiselev⁴

¹Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991 Russia
politova@nifhi.ru

²Lomonosov Moscow State University, Moscow 119992 Russia,

³FSRC «Crystallography and Photonics» RAS, 119333, Moscow, Russia

⁴National University of Science and Technology «MISIS», Moscow 119049, Russia

The effect of doping with Li^+ , Ag^+ and K^+ cations of ceramics $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ on structure, microstructure and functional properties was studied. Correlations between changes in lattice parameters, dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties were established.

Изучены керамические твердые растворы и на основе ниобата натрия-калия $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN), допированного в А-позициях решетки перовскита катионами Li^+ , Ag^+ и K^+ . Выявлены условия получения, изменения параметров структуры, микроструктуры, сегнетоэлектрических (СЭ) и локальных пьезоэлектрических свойств. Свойства керамик изучали с использованием методов рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, генерации второй гармоники лазерного излучения, атомно-силовой микроскопии в пьезомоде и диэлектрической спектроскопии. Установлены корреляции между изменениями ионных радиусов и параметрами решетки, подтверждены корреляции состава, диэлектрических и СЭ свойств изученных керамик. Выявлены немонотонные изменения спонтанной поляризации, значений диэлектрической проницаемости и локальных пьезокоэффициентов d_{33} при комнатной температуре в изученных системах. Наиболее высокие значения $d_{33} \sim 500 - 800$ пм/В выявлены в образцах, допированных катионами Ag^+ , подтверждающие перспективы создания новых высокоэффективных материалов на основе KNN.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 18-033-00372).

Аномальная дисперсия упругих свойств пористой пьезокерамики

А.Н. Рыбьянец

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
arybyanets@gmail.com*

В работе исследованы упругие свойства и микроструктурные особенности пористых пьезокерамик с различной пористостью, размерами и распределением пор. Выполнены измерения частотных зависимостей комплексных упругих и электромеханических параметров пористых пьезокерамик в широком диапазоне частот. Обнаружены области аномальной дисперсии упругих модулей и соответствующих скоростей звука. Установлено, что аномальная дисперсия упругих свойств пористой пьезокерамики обусловлена изменением соотношения длины волны резонансных колебаний и масштаба пространственной неоднородности пористой микроструктуры с увеличением частоты.

Anomalous dispersion of elastic properties of porous piezoelectric ceramics

A.N. Rybyanets

*Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia
arybyanets@gmail.com*

The elastic properties and microstructural features of porous piezoceramics with different porosities, sizes and pore distributions were studied. The frequency dependences of the complex elastic and electromechanical parameters of porous piezoceramics were measured in a wide frequency range. Areas of anomalous dispersion of elastic moduli and corresponding sound velocities were found. It has been established that the anomalous dispersion of the elastic properties of porous piezoceramics is caused by a change in the ratio of the wavelength of resonant vibrations and the scale of the spatial inhomogeneity of the porous microstructure with increasing frequency.

Пористая пьезокерамика является сложным объектом для теоретического анализа и ультразвуковых измерений. Пространственная дисперсия и рассеяние искажают характеристики ультразвуковых импульсов и могут сделать ультразвуковые измерения неоднозначными. В настоящей работе были исследованы частотные зависимости комплексных упругих и электромеханических параметров пористых пьезокерамик с различной пористостью, размерами и распределением пор в широком диапазоне частот.

В качестве объекта исследования были выбраны пористые пьезокерамики на основе ЦТС с различной пористостью, размерами и распределением пор. Пористые пьезокерамики получались методом выжигания порообразователя с использованием стандартных синтезированных порошков твердых растворов на основе ЦТС и порошков солей органических кислот в качестве порообразователя. Микроструктурные исследования проводились на полированных срезах и сколах образцов с использованием сканирующего электронного микроскопа HITACHI TM 1000 и оптического микроскопа NeoPhot-21. Измерения частотных зависимостей комплексных упругих и электромеханических свойств выполнялись на основной и высших гармониках толщинной моды колебаний с использованием метода и программы анализа пьезорезонансных спектров (PRAP).

Для всех исследованных пористых пьезокерамик обнаружены области аномальной дисперсии упругих модулей и соответствующих скоростей звука. В результате анализа установлено, что аномальная дисперсия упругих свойств пористой пьезокерамики (уменьшение упругих модулей и скоростей звука с ростом частоты) обусловлена изменением соотношения длины волны резонансных колебаний и масштаба пространственной неоднородности пористой микроструктуры с увеличением частоты.

Исследование сегнетоэлектрических мягких мод методом диэлектрической спектроскопии

А.А. Волков

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991, Москва, Россия
aavol@bk.ru*

Прослеживается развитие представлений о происхождении сегнетоэлектрических свойств кристаллов с позиций динамики кристаллической решётки. Обрисовывается идея сегнетоэлектрической мягкой моды, и освящаются результаты исследований мягких мод спектральными методами, в первую очередь – диэлектрическими измерениями.

Dielectric spectroscopy of ferroelectric soft modes

A.A. Volkov

*A.M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russia
aavol@bk.ru*

The progress of the soft mode concept in the physics of ferroelectrics as well as early and current experimental results on the soft mode spectral observation are reviewed.

К середине 1960-х годов созрела идея о динамическом происхождении структурных фазовых переходов в кристаллах, в том числе сегнетоэлектрических, имеющих удобный для экспериментального наблюдения параметр порядка – электрическую поляризацию [1-4]. Согласно теории, в условиях, далеких от перехода, в кристалле уже существует колебание решетки, содержащее в структурной конфигурации новое качество. Было предсказано, что при приближении температуры к точке перехода колебание смягчается так, что его частота становится равной нулю. Это специфическое колебание получило название мягкой моды. Концепция мягкой моды стала прорывной в сегнетоэлектрической теории и сильнейшим стимулом для проведения направленных экспериментальных поисков.

Попытки подтвердить теорию и наблюдать мягкую моду экспериментально оказались успешными [5, 6]. Потоком пошли работы по изучению мягких мод в кристаллах разных классов спектральными методами – рассеяния света и нейтронов и диэлектрической спектроскопии [7]. В последнем случае мягкие моды проявляются особенно наглядно – в виде хорошо очерченных линий поглощения. Типично они занимают низшую частотную позицию в чреде инфракрасных линий. При изменении температуры в направлении фазового перехода они отделяются от группы и движутся по спектру в сторону низких частот. Мягкие моды наполняют собой спектральное пространство ниже $\sim 10^{12}$ Гц, где становятся благодатными объектами для наблюдения методами субмиллиметровой спектроскопии [8]. Сегодня диапазон получил новую технику диэлектрических измерений – Time-domain spectroscopy, позволяющую эффективно проводить массовые исследования мягких мод в разнообразных средах [9].

Работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-02-00446).

1. В.Л. Гинзбург, *УФН* **38**, 490 (1949).
2. W. Cochran, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 412 (1959).
3. R. Blinc, *Ferroelectrics* **74**, 301 (1987).
4. A.D. Bruce, R.A. Cowley: *Structural Phase Transitions* (Taylor and Francis, London 1981).
5. A.S. Barker, Jr., M. Tinkham, *Phys. Rev.* **125**, 1527 (1962).
6. В.Н. Мурзин, Р.Е. Пасынков, С.П. Соловьев, *УФН* **92**(3), 427 (1967).
7. J.F. Scott, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 83 (1974).
8. G. Kozlov, A. Volkov, *Topics in Applied Physics* **74**, 51 (1998).
9. J. Petzelt, S. Kamba, *Ferroelectrics* **503**, 19, (2016).

Фазовые переходы в кристаллах мультиферроиков со структурой хантита, содержащих ионы редкоземельных элементов - исследование методом комбинационного рассеяния света

А.С. Крылов, Е.М. Мошкина, И.А. Гудим, С.Н. Крылова, А.Н. Втюрин

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

Изучены эффекты, связанные с параметрами структурного порядка и магнитного упорядочения при фазовых переходах в спектрах комбинационного рассеяния света монокристаллов и твердых растворов кристаллов $(\text{Ho-Nd})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $(\text{Sm-La})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ho}(\text{Fe-Ga})_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Tb}(\text{Fe-Ga})_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Nb}(\text{Fe-Ga})_3(\text{BO}_3)_4$.

Phase transitions in multiferroics with huntite structure containing rare earth elements - Raman spectroscopy study

A.S. Krylov, E.M. Moshkina, I.A. Gudim, S.N. Krylova, A.N. Vtyurin

*Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН Красноярск, 660036, Россия
shusy@iph.krasn.ru*

The effects associated with the structural and magnetic order parameters of phase transitions in the Raman spectra of single crystals and solid solutions of crystals $(\text{Ho-Nd})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $(\text{Sm-La})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ho}(\text{Fe-Ga})_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Tb}(\text{Fe-Ga})_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{Nb}(\text{Fe-Ga})_3(\text{BO}_3)_4$ has been studied.

Кристаллы семейства $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (где R редкоземельный ион) обладают свойствами мультиферроиков, демонстрируя как структурные, так и магнитные фазовые переходы [1-3]. Температуры фазовых переходов могут быть изменены добавлением в состав редкоземельных элементов. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света изучено поведение и свойств монокристаллов и твердых растворов кристаллов $(\text{Ho-Nd})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $(\text{Sm-La})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ho}(\text{Fe-Ga})_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Tb}(\text{Fe-Ga})_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Nb}(\text{Fe-Ga})_3(\text{BO}_3)_4$.

Низкотемпературные исследования проводились в диапазоне температур 10-400 К. Исследования при высоких гидростатических давлениях и высоких температурах проводились при давлении до 7 ГПа и температурах до 680 К с помощью ячейки с алмазными наковальнями.

Изучались мягкие моды, связанные с параметрами структурного порядка и эффектами магнитного упорядочения при фазовых переходах в спектрах комбинационного рассеяния света. Выполнено построение фазовой p-T диаграммы. [4, 5]

В кристаллах наблюдалось изменение спектров, индуцированное магнитным упорядочением ниже температуры Нееля (около 40 К), включающее магнитное рассеяние. Анализ колебательных спектров и их численное моделирование показывают, что большие смещения ионов кислорода в BO_3 группах ниже температуры Нееля, приводят к более сильным магнитоупругим взаимодействиям.

В твердых растворах Sm-La обнаружены аномалии, при температурах около $T_N = 32$ К, соответствующие температурам магнитных фазовых переходов [6]. Было установлено, что основные изменения наблюдаются в низкочастотном диапазоне спектра, соответствующего двухмагнитному рассеянию. (Рис. 1).

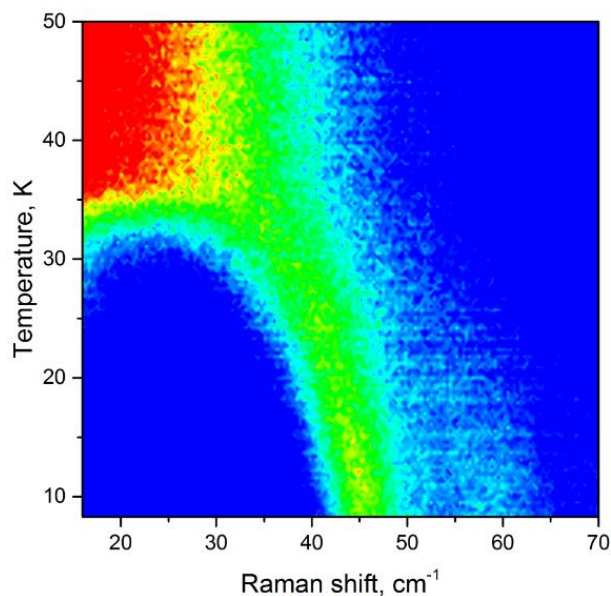


Рисунок 1. Температурная зависимость спектров КР в кристалле $\text{Sm}_{0.25}\text{La}_{0.75}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

В твердых растворах $\text{Tb}(\text{Fe-Ga})_3(\text{BO}_3)_4$ исследованы составы, в которых температуры магнитных и структурных фазовых переходов очень близки. Для составов $\text{Ho}(\text{Fe-Ga})_3(\text{BO}_3)_4$ получены фазовые диаграммы Состав-Температура [7].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-02-00754.

1. A.K. Zvezdin, S.S. Krotov, A.M. Kadomtseva et al., *JETP Lett.* **81**, 272 (2005).
2. D. Fausti, A.N. Nugroho, H.M. Paul van Loosdrecht, *Phys. Rev. B* **74**, 024403 (2006)
3. A.S. Krylov, S.N. Sofronova, I.A. Gudim et al., *Solid State Commun.* **174**, 26 (2013).
4. A.S. Krylov, I.A. Gudim, I. Nemtsev, S.N. Krylova, A.V. Shabanov, A.A. Krylov, *J. Raman Spectrosc.*, doi: 10.1002/jrs.5078 (2017).
5. A. Krylov, S. Krylova, I. Gudim, A. Vtyurin, *Ferroelectrics* **556**, 16 (2020).
6. E. Moshkina, A. Krylov, S. Sofronova, I. Gudim, V. Temerov, *Cryst. Growth Des.* **16**, 6915 (2016).
7. E. Moshkina, S. Krylova, I. Gudim, M. Molokeev, V. Temerov, M. Pavlovskii, A. Vtyurin, A. Krylov, *Cryst. Growth Des.* **20**, 1158 (2020).

Фотостимулированные явления в сегнетоэлектриках, релаксорах и гетероструктурах сегнетоэлектрик/диэлектрик

Р.Ф. Мамин

*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420029, Казань, Россия
mamin@kfti.knc.ru*

Представлен обзор результатов по исследованию фотостимулированными явлениям в сегнетоэлектриках-полупроводниках, время задержки такого перехода из релаксорного состояния в однородно поляризованное в релаксорах и фотостимулированного электросопротивления гетероструктуры $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/LaMnO_3$.

Photostimulated phenomena in ferroelectrics, relaxors, and ferroelectric/dielectric heterostructures

R.F. Mamin

*Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS, 420029, Kazan, Russia
mamin@kfti.knc.ru*

A review of the results of studying photostimulated phenomena in ferroelectric semiconductors, the delay time of such a transition from the relaxor state to the uniformly polarized in relaxors and the photostimulated electrical resistance of the $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/LaMnO_3$ heterostructure is presented.

Свойства структурных фазовых переходов в полупроводниках во многом определяются взаимным влиянием электронной и решеточной подсистем [1]. Это, с одной стороны, приводит к изменению энергетических интервалов электронного спектра при фазовом переходе, а другой – к модификации динамики фазового перехода при изменении заселенности ловушек. При фотостимулированных фазовых переходах это может привести к динамическим явлениям и к образованию неоднородных состояний. С понижением температуры происходит постепенное заполнение уровней прилипания. Такое поведение наиболее вероятно, если интересующая нас область температур находится вблизи температуры фазовых переходов. В этой области температур возможно появление особенностей в структурных свойствах системы. Одним из результатов такого поведения является неэргодическое поведение, которое проявляется в зависимости состояния системы от последовательности и скоростей режимов нагревания и охлаждения. Например, при быстром охлаждении можно наблюдать сдвиг температуры фазового перехода в сторону более высоких температур. В сегнетоэлектриках полупроводниках наблюдаются различные виды автоколебательных и автоволновых режимов. Поведения релаксоров также можно понять на основе модели, связывающей появление релаксорного поведения с динамикой процессов образования поляронных состояний в результате локализации зарядов на дефектах. Исследованы температурная и частотная зависимости диэлектрической постоянной в области размытого максимума и долго протекающие процессы в низкотемпературной фазе релаксоров.

Определенные успехи получены при описании поведения релаксоров на основе модели, связывающей релаксорное поведение с динамикой образования поляронных состояний в результате локализации зарядов на дефектах [2, 3]. В частности, в результате такого подхода удалось описать поведение релаксоров в низкотемпературной фазе после приложения постоянного электрического поля [4]. Удалось получить зависимости времени перехода в однородное состояние от величины электрического поля и от температуры [5] и показать, что параметры этих зависимостей связаны с параметрами локализации зарядов на дефектах. В настоящей работе мы обсуждаем, как данная модель, связанная с теорией

фазовых переходов с дефектами, позволяет описать появление размытого фазового перехода в релаксорах и перехода из релаксорного состояния в однородно поляризованное сегнетоэлектрическое состояние под действием однородного электрического поля. Время задержки фазового перехода из стеклообразного в индуцированное полем сегнетоэлектрическое состояние было определено для резкого изменения диэлектрической проницаемости при нескольких температурах в монокристалле магнийобата свинца. Такой же переход в титанате цирконата свинца и лантана показывает плавное поведение. Также мы экспериментально показали, что освещение существенно влияет на время задержки такого перехода из релаксорного состояния в однородно поляризованное сегнетоэлектрическое состояние.

Электронный газ высокой подвижности был обнаружен на интерфейсе между LaAlO_3 и SrTiO_3 в 2004 году Охтомо и Хвангом [6]. Впоследствии было найдено, что эта гетероструктура обладает ферромагнитными свойствами [7] и даже переходит в сверхпроводящее состояние, но при довольно-таки низких температурах, ниже 300 мК [8]. В настоящей работе исследованы температурные зависимости фотостимулированного электросопротивления гетероструктуры $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$. В настоящем докладе мы представляем температурные зависимости фотостимулированного электросопротивления гетероструктуры $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$. Обнаружено, что эффект имеет «отрицательный характер», то есть сопротивление при освещении растет.

Исследование частично выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 18-02-00675а), и частично за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-12-0260).

1. В.М. Фридкин, *Фотосегнетоэлектрики*, «Наука», Москва 408, (1979).
2. Р.Ф. Мамин, *Известия РАН, сер. физическая* **71**, 1398 (2007).
3. Р.Ф. Мамин, *ФТТ* **43**, 1262 (2001).
4. E.V. Colla, E.Yu. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1681 (1995).
5. Р.Ф. Мамин, Р. Блинц, *ФТТ* **45**, 897 (2003).
6. A. Ohtomo, H. Ywang, *Nature* **427**, 6973 (2004).
7. S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl et al., *Science* **313**, 5759 (2006).
8. N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, et al., *Science* **317**, 1196 (2007).

Электрокалорический эффект в многослойных структурах на основе релаксоров

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

¹*ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Россия
esmirnoffa@gmail.com*

²*Leibniz IFW Dresden, D-01069, Dresden, Germany*

Представлены результаты комплексного исследования диэлектрических, пьезоэлектрических и электрокалорических свойств в их связи с микроструктурой как объемных, так и многослойных элементов из релаксорной керамики скандониобата-магнониобата свинца.

Electrocaloric effect in multilayer structures based on relaxors

E. Smirnova¹, G. Sotnikova¹, N. Zaitseva¹, G. Gavrilov¹, A. Sotnikov^{1,2}

¹*Ioffe Institute, 194021, St Petersburg, Russia
esmirnoffa@gmail.com*

²*Leibniz IFW Dresden, D-01069, Dresden, Germany*

The results of a comprehensive study of dielectric, pyroelectric, and electrocaloric properties are presented in connection with the microstructure of both bulk and multilayer elements made from relaxor ceramics of lead scandoniobate-magnoniobate.

Электрокалорический эффект (ECE) занимает особое место среди калорических эффектов, поскольку позволяет минимизировать размеры и энергетические затраты охлаждающих элементов, адаптировать их к микро- и наноэлектронным устройствам. Структуры с геометрией многослойных конденсаторов (MLC) считаются наиболее перспективными для применения, поскольку позволяют обеспечить достаточно большую мощность охлаждения при относительно низком приложенном напряжении.

Электрокалорические исследования MLC, в основном, посвящены поиску оптимальной структуры, моделированию характеристик MLC, а также измерению электрокалорического отклика. В то же время, для разработки эффективных MLC требуется знание физических свойств базового для MLC материала при приложении внешнего постоянного электрического поля. Поэтому, выяснение взаимосвязи параметров объемного материала и характеристик MLC приобретает особое значение. Предлагаемое исследование посвящено, в том числе, и этой проблеме.

Керамические диски и многослойные структуры были изготовлены традиционными методами из одной и той же шихты – релаксора скандониобата-магнониобата свинца.

Показано, что не только материал, но и микроструктура MLC, влияют на электрокалорический отклик, что проявляется в температурных и полевых зависимостях ECE.

Обсуждаются критерии поиска материалов и повышения мощности охлаждения многослойных структур.

Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований, грант 18-02-00394.

Электрохимические эффекты переключения поляризации сегнетоэлектриков

А.В. Иевлев

*Оак Риджская Национальная Лаборатория, 37922, Оак Ридж, США
ievlevav@ornl.gov*

В данной работе экспериментальный подход, совмещающий атомную силовую микроскопию и масс спектрометрию вторичных ионов, позволил выявить химические эффекты, связанные с переключением поляризации в сегнетоэлектриках. Полученные результаты важны для фундаментального понимания сегнетоэлектриков и их практического применения.

Electrochemical phenomena of polarization switching in ferroelectrics

A.V. Ievlev

*Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 37831, USA
ievlevav@ornl.gov*

Multimodal characterization approach combining atomic force microscopy with time-of-flight secondary ion mass spectrometry revealed chemical phenomena of the polarization switching in ferroelectrics which are important for understanding of the materials fundamentals and their practical applications.

На сегодняшний день сегнетоэлектрические материалы используются в различных устройствах от сенсоров и электромеханических преобразователей до ячеек памяти и нелинейно оптических устройств преобразования лазерного излучения. Основным свойством сегнетоэлектриков является наличие спонтанной поляризации, которая может быть переключена под действием внешнего электрического поля. Процесс переключения в большинстве научных работ рассматривается, как исключительно физический процесс, в котором динамика доменной структуры полностью контролируется внутренним распределением электрических полей. В то же время химическая структура считается неизменной. Однако экспериментальные исследования косвенно подтверждают возможные химические изменения в сегнетоэлектриках, связанные с переключением поляризации. Так многократное переключение может приводить к существенной деградации свойств сегнетоэлектриков – эффекту “усталости”, который объясняется накоплением локальных дефектов кристаллической структуры материала в процессе переключения. Похожим образом, наличие существенных внутренних полей экранирования и деполяризации в сегнетоэлектриках может приводить к локальному изменению структуры и химического состава. Однако данные эффекты до сих пор недостаточно исследованы.

В данной работе мы использовали экспериментальный подход, совмещающий атомную силовую микроскопию с масс спектрометрией вторичных ионов для исследования локальных электрохимических изменений, связанных с переключением поляризации в тонких сегнетоэлектрических пленках титаната-цирконата свинца ($\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$). Исследования с использованием данного подхода позволили выявить несколько существенных эффектов. В частности, локальное переключение электрическим полем зонда атомного силового микроскопа приводило к химическим изменениям в тонком (3 нм) поверхностном слое пленки с формированием двойного экранирующего слоя с измененными концентрациями свинца и титана. Кроме того, многократное переключение пленки через медный электрод показало проникновение ионов меди глубоко в структуру материала, сопровождаемое деградацией переключаемой спонтанной поляризации, что объясняет эффект усталости. Полученные результаты важны для фундаментального понимания сегнетоэлектрических материалов и их свойств, а также для их практического применения.

Теплоемкость сегнетоэлектриков. История исследований

И.В. Шнайдштейн

*Физический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
shnaidshstein@physics.msu.ru*

Обсуждается роль экспериментальных и теоретических исследований теплоемкости при изучении сегнетоэлектрических явлений и исторический ход этих исследований. Подчеркиваются вклад и достижения советских и российских исследователей.

Heat capacity of ferroelectrics. Research history

I.V. Shnaidshstein

*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia
shnaidshstein@physics.msu.ru*

The role of experimental and theoretical studies of heat capacity in the study of ferroelectric phenomena and the historical course of these studies are discussed. The contribution and achievements of Soviet and Russian researchers are emphasized.

Сегнетоэлектричество представляет собой одно из проявлений кооперативного поведения конденсированных систем. Для всех видов такого поведения (анти-и ферромагнетизма, сверхтекучести, сверхпроводимости и т.п.) характерны процессы упорядочения, универсальным маркером которых служит зависимость энтропии системы от внешних условий. Экспериментальные методы определения этой зависимости основаны на измерениях теплоемкости. Таким образом, исследования теплоемкости сегнетоэлектриков позволяют, с одной стороны, использовать при их изучении аналогии с поведением иных упорядочивающихся систем, с другой стороны, создают основу для единого взгляда на различные виды кооперативного поведения.

Аналогия с ферромагнетизмом послужила стимулом пионерской работы П.П. Кобеко и И.Г. Нелидова [1], в которой впервые была получена температурная зависимость теплоемкости сегнетовой соли при нулевом электрическом поле в окрестности верхней точки Кюри. Выполнение последнего условия оказалось весьма трудоемким, так что другим исследователям не удавалось некоторое время воспроизвести их результат, пока стандартные методы измерения теплоемкости не были в достаточной степени усовершенствованы.

Теория сегнетоэлектрических явлений в значительной степени основывается на теории фазовых переходов Л.Д. Ландау, развитие которой органически связано с исследованиями теплоемкости, в том числе, сегнетоэлектрических кристаллов. После создания теории критических явлений в 70-х годах XX века, стала ясна роль неоднородностей при сегнетоэлектрических фазовых переходах, что открыло новую главу в исследовании сегнетоэлектричества. Основы этого подхода были заложены работами А.П. Леванюка и А.С. Сигова, результаты которых изложены в монографии [2].

Современный этап связан с исследованиями образцов сложной геометрии, востребованных перспективными приложениями, что требует дальнейшего совершенствования экспериментальных методик и теоретических подходов. Понятно, что на этом пути роль аналогий между кооперативными явлениями не утратит своей актуальности, а с ней сохранят свое значение исследования теплоемкости.

1. P.P. Kobeko, J.G. Nelidow, *Physik Z. Sowjetunion* **1**, 382 (1932).
2. A.P. Levanyuk, A.S. Sigov, *Defects and structural phase transitions* (Gordon & Breach), 208 (1988).

Комбинационное рассеяние света на обертоновых состояниях поперечных и продольных полярных оптических мод в танталате лития

В.С. Горелик^{1,2}, П.П. Свербиль²

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана, 105005, Москва, Россия
gorelik@sci.lebedev.ru

²Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Россия

Обнаружены пики в спектрах комбинационного рассеяния в LiTaO_3 в области $1300\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ с частотами, превышающими удвоенные частоты фундаментальных колебаний кристаллической решетки типа A_1 и E . Анализируются условия проявления связанных полярных фононов в этих спектрах.

Raman scattering of light on overtone states of transverse and longitudinal polar optical modes in lithium tantalate

V.S. Gorelik^{1,2}, P.P. Sverbil²

¹Bauman Moscow State Technical University, 105005, Moscow, Russia
gorelik@sci.lebedev.ru

²P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russia

Raman peaks in LiTaO_3 were found in $1300\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ region with frequencies exceeding doubled frequencies of crystal lattice fundamental vibrations of A_1 and E -type. The conditions for the manifestation of bound polar phonons in lithium tantalate Raman spectra are analyzed.

В работе зарегистрированы спектры комбинационного рассеяния в монокристалле танталата лития (Рис. 1) в широком спектральном диапазоне ($50\text{--}2500\text{ см}^{-1}$). Как видно из Рисунка 1, в диапазоне частот $50\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ обнаруживаются интенсивные пики КР, соответствующие проявлению однофононных полярных мод типа $A_1(Z)$ и $E(X, Y)$, детально изученных ранее [1]. В высокочастотной области спектра ($1300\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) обнаружены интенсивные комбинационные спутники. Присутствие таких спутников объясняется как результат обертоновых переходов фундаментальных мод кристаллической решетки этого кристалла, соответствующих поперечным и продольным полярным оптическим возбуждениям (поляриномам) танталата лития. В обертоновых спектрах КР обнаруживаются спутники, соответствующие проявлению свободных «запутанных» пар, а также связанных состояний – биполярионов.

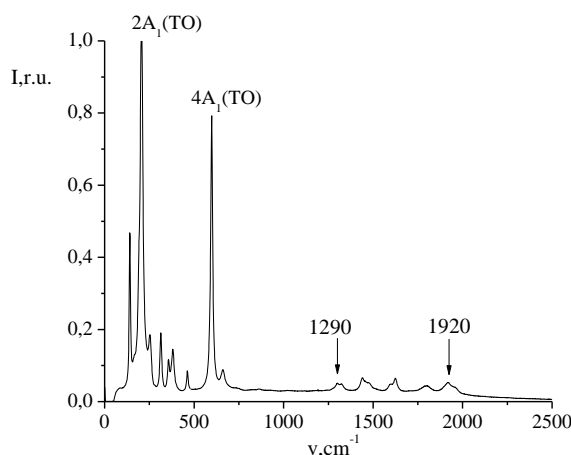


Рисунок 1. Спектр КР монокристалла танталата лития при геометрии рассеяния $X(ZZ;ZY)\bar{X}$.

1. V.S. Gorelik, S.D. Tochilin, M.M. Sushchinsky, *J. Mol. Struct.* **143**, 83 (1986).

Акустические свойства кристаллов семейства лангасита

А.В. Сотников^{1,2}

¹*IFW Дрездена им. Лейбница, D-01069, Дрезден, Германия
a.sotnikov@ifw-dresden.de*

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

Представлен обзор акустических и физических свойств пьезоэлектрических кристаллов семейства лангасита в широкой температурной области от 4.2 К до 900°С.

Acoustic properties of the langasite family crystals

A. V. Sotnikov^{1,2}

¹*Leibniz IFW Dresden, D-01069, Dresden, Germany
a.sotnikov@ifw-dresden.de*

²*Ioffe Institute, 194021, St Petersburg, Russia*

A review of the acoustic and physical properties of piezoelectric crystals of the langasite family in a wide temperature range from 4.2 K to 900°C is presented.

Монокристаллы семейства лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (LGS), принадлежащие тому же классу симметрии, что и широко распространенный пьезо кварц (точечная группа 32), обладают существенно большими по величине пьезоэлектрическими коэффициентами (и, соответственно, коэффициентами электромеханической связи) и не претерпевают фазовых переходов вплоть до температуры плавления (выше 1400°С). Лангасит впервые был синтезирован и изучен в России в 80-х годах прошлого века. Однако, в процессе исследований оказалось, что в LGS электрическое сопротивление, диэлектрические потери и акустическое затухание заметно возрастают при температурах выше 550 - 600° С. Отмеченные особенности связаны с неупорядоченной структурой лангасита из-за дефицита ионов Ga^{3+} и Si^{4+} , возникающего в процессе роста монокристаллов. Дальнейшее развитие технологии выращивания кристаллов привело к появлению более упорядоченных материалов, а именно $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (SNGS), $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CNGS), $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (STGS) и $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CTGS), обладающих улучшенными по сравнению с LGS свойствами, особенно при повышенных температурах.

В настоящем обзоре представлены результаты измерения материальных параметров кристаллов LGS, SNGS, STGS и CTGS, включая полный набор модулей упругости, пьезоэлектрических коэффициентов и диэлектрической проницаемости в широкой области температур от 4.2 К до 900° С. Показано, что пьезоэлектрическая активность кристаллов практически не изменяется в этом температурном диапазоне. При криогенных температурах проведена оценка характерных параметров кристалла, связанных с температурой Эйнштейна и параметром Грюнайзена. Продемонстрированы рекордно низкие величины акустического затухания на частоте 1 ГГц в кристаллах CTGS при комнатной температуре.

Индукцированное давлением сегнетоэлектрическое состояние в кристаллах $\text{ReMe}_3(\text{BO}_3)_4$ со структурой хантита

Н.Д. Андрюшин, М.С. Павловский, В.И. Зиненко

*Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
- обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, Красноярск, Россия
mspav@iph.krasn.ru*

В работе проведены расчеты динамики кристаллической решетки соединений $\text{ReMe}_3(\text{BO}_3)_4$ (Re – редкоземельный ион, Me = Al, Cr, Fe, Ga) со структурой хантита. Обнаружено возникновение структурной неустойчивости при приложении гидростатического давления, связанной с переходом $R32 \rightarrow R3$, во всех исследуемых соединениях.

Pressure-induced ferroelectric state in $\text{ReMe}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals with hantite-like structure

N.D. Andryushin, M.S. Pavlovskiy, V.I. Zinenko

*Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS, 660036, Krasnoyarsk,
Russia
mspav@iph.krasn.ru*

In this work, the lattice dynamics calculations for $\text{ReMe}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals (Re is a rare earth ion, Me = Al, Cr, Fe, Ga) with the huntite structure were performed. The appearance of structural instability upon application of hydrostatic pressure associated with the $R32 \rightarrow R3$ transition in all the compounds under study was found.

В работе проведены расчеты динамики кристаллической решетки соединений $\text{ReMe}_3(\text{BO}_3)_4$ (Re – редкоземельный ион, Me = Al, Cr, Fe, Ga) со структурой хантита. Обнаружено возникновение структурной неустойчивости в центре зоны Бриллюэна при приложении гидростатического давления, связанной с переходом $R32 \rightarrow R3$, во всех исследуемых соединениях. Показана энергетическая выгодность полярной фазы высокого давления $R3$. Из первых принципов проведена оценка величины давления структурного перехода из фазы $R32$ в фазу $R3$. Определена величина электрической поляризации в фазе высокого давления $R3$ для каждого исследуемого соединения. Описаны структурные особенности фазы $R3$ и с помощью расчета фононных спектров, подтверждена ее стабильность для всех рассматриваемых кристаллов.

Новый взгляд на «старые» релаксорные сегнетоэлектрики: сопоставление $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$

С.Г. Лушников¹, А.И. Федосеев¹, J.-H. Ko²

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, Санкт-Петербург, Россия
sergey.lushnikov@mail.ioffe.ru

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

В настоящей работе представлены результаты исследований низкочастотного колебательного спектра кристалла релаксорного сегнетоэлектрика $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ с помощью бриллюэновского и рамановского рассеяния света в диапазоне температур от 80 до 750 К и сопоставление их с данными экспериментов в $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$.

New view on the “old” relaxor ferroelectrics: comparison of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ and $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$

S.G. Lushnikov¹, A.I. Fedoseev¹, J.-H. Ko²

¹Ioffe Institute, 194021, St.-Petersburg, Russia
sergey.lushnikov@mail.ioffe.ru

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

This report presents the results of studies of the low-frequency vibrational spectrum of a $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ relaxor ferroelectric crystal using Brillouin and Raman light scattering in the temperature range from 80 to 750 K and their comparison with experimental data in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$.

Анализ температурного поведения продольного акустического фонона (LA) в бриллюэновских спектрах рассеяния в $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ – PCN показал отсутствие аномалий в окрестности размытого фазового перехода ($T_m = 256$ К). Это противоречит поведению акустических фононов в $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ – PMN окрестности T_m . В высокотемпературной области наблюдаются аномалии в поведении LA фонона в PCN в окрестности 570 К, по-видимому, не связанные со структурными фазовыми переходами. Поляризованные спектры рамановского рассеяния света в PCN, подобные наблюдаемым в PMN, регистрировались во всем исследованном интервале температур. Сопоставляя результаты исследований колебательного спектра кристаллов PCN и в PMN в широком интервале температур, можно утверждать, что поведение низкочастотной фононной и релаксационной подсистем не является характерным для релаксорных сегнетоэлектриков. Отсутствует корреляция в поведении диэлектрической проницаемости и релаксационной моды, типичная для релаксоров. В VV поляризации рамановских спектров в поведении низколежащего оптического фонона и квазиупругого рассеяния наблюдается критическая аномалия в окрестности 190 К. Различия в динамике решетки двух кристаллов (PCN и PMN) связаны, по-видимому, с обнаруженным недавно [1] фазовым расслоением в PCN и образованием при этом двух различных типов областей с преимущественным содержанием Co^{2+} и Co^{3+} . Можно предположить, что объемная проводимость PCN, возрастающая в области высоких температур определяет поведение LA фонона и восприимчивости QELS в области GHz частот. Необходимы дальнейшие исследования структуры, динамики решетки кристалла PCN для уточнения природы аномалий в поведении LA фонона в высокотемпературной области. Работа поддержана грантом РФФИ 18-02-01084.

1. Б.Х. Ханнанов, В.Г. Залесский, Е.И. Головенчиц, и др., *ЖЭТФ* **157**, 523 (2020).

История исследований сегнетоэлектрических явлений в Воронеже

С.Н. Дрождин¹, А.С. Сидоркин¹, Л.Н. Коротков²

¹*Воронежский государственный университет, 394018, Воронеж, Россия
sndrozhdin@mail.ru*

²*Воронежский государственный технический университет, 394026, Воронеж, Россия*

Первые, известные нам исследования сегнетоэлектрических явлений на Воронежской земле были выполнены в 1956 году в Воронежском государственном университете. С 1965 систематическое изучение физических свойств сегнетоэлектриков началось и в Воронежском политехническом институте (ныне – Воронежский государственный технический университет). Представлен исторический обзор развития сегнетоэлектричества в Воронеже.

History of research of ferroelectric phenomena in Voronezh

S.N. Drozhdin¹, A.S. Sidorkin¹, L.N. Korotkov²

¹*Voronezh State University, 394018, Voronezh, Russia
sndrozhdin@mail.ru*

²*Voronezh State Technical University, 394026, Voronezh, Russia*

The first known studies of ferroelectric phenomena in the Voronezh region were performed in 1956 at the Voronezh State University. Since 1965, the systematic studies of the physical properties of ferroelectrics has also begun at the Voronezh Polytechnic Institute (now the Voronezh State Technical University). A historical overview of the development of ferroelectricity in Voronezh is presented.

В 60-е годы 20 века открывающиеся возможности практических применений уникальных физических свойств сегнетоэлектриков для создания высокоэффективных радиоэлектронных элементов и устройств, пробудили интерес к этим материалам и у физиков Воронежа, где в это время активно создавались новые научно-исследовательские институты и предприятия радиоэлектронной промышленности. Первая, известная нам публикация воронежцев по сегнетоэлектричеству, вышедшая в 1956 г, принадлежит доценту Воронежского государственного университета И.П.Козлобаеву. В 1962 г по его инициативе на физическом факультете ВГУ была создана кафедра экспериментальной физики, научным направлением которой и, соответственно, направлением подготовки молодых специалистов стала физика сегнетоэлектриков. Возглавил кафедру, и долгое время оставался ее руководителем О.К.Жуков, защитивший в 1960 г. первую в Воронеже кандидатскую диссертацию по сегнетоэлектричеству.

Дальнейшее развитие научные исследования, проводившиеся на кафедре и заслужившие признание «сегнетоэлектрического содружества», получили под руководством проф. Л.Н. Камышевой и ее учеников – проф. А.С. Сидоркина и проф. С.Н. Дрождина. С самого начала научная тематика исследований Воронежского госуниверситета была посвящена получению новых сегнетоэлектрических монокристаллов и керамик, исследованию диэлектрических и пьезоэлектрических свойств новых сегнетоэлектрических материалов. С годами перечень создаваемых и исследуемых материалов значительно расширился за счет включения в него наномасштабных сегнетоэлектрических соединений и структур: тонких сегнетоэлектрических пленок, сегнетоэлектрических композитов и сверхрешеток. К традиционным направлениям исследований добавилось изучение пироэлектрических свойств материалов, эмиссионных явлений, связанных с наличием и изменением полярного состояния сегнетоэлектриков и др. Исследования настоящего времени посвящены выяснению физических причин и способов

создания сегнетоэлектрических и магнитоэлектрических материалов с заданными свойствами путем изменения их наноструктуры.

Исследования сегнетоэлектриков в Воронежском политехническом институте (теперь это Воронежский государственный технический университет – ВГТУ) начались в 1965 году, после того, как аспиранты проф. В.С. Постникова, В.С. Павлов и С.А. Гриднев прочитали только что опубликованный в СССР перевод книги Ф. Иона и Д. Ширане «Сегнетоэлектрические кристаллы». Им захотелось больше узнать об этом интересном классе кристаллов и применить для их исследований метод внутреннего трения, который с 1960-х годов широко и активно развивался в ВГТУ проф. Постниковым В.С. и его учениками. Наибольшие достижения и научный авторитет группы физиков ВПИ (ВГТУ) связаны с именем ее бессменного руководителя проф. С.А.Гриднева (а также его учеников - профессоров Л.Н. Короткова, Б.Н. Прасолова, О.Н. Иванова, и др.) организаторские способности которого и талант выдающегося ученого, позволили этой группе проводить исследования разнообразных физических явлений, в первую очередь явлений механической и диэлектрической релаксации и механизмов потерь для широчайшего спектра сегнетоактивных материалов и структур. В настоящее время в лаборатории сегнетоэлектриков проводятся работы по следующим направлениям: релаксационные явления в сегнетоэлектриках, сегнетоэластиках, релаксорах, мультиферроиках и композитах; синтез и исследование тонкопленочных наногетерогенных и объемных микрогетерогенных магнитоэлектрических композитов типа сегнетоэлектрик-ферромагнетик различного состава и геометрии; синтез и наноструктурные свойства новых бесвинцовых сегнетокерамических материалов со структурой сложного перовскита или пироклора.

В обоих вузах наряду с экспериментальными возникли и получили значительное развитие теоретические исследования фазовых превращений, процессов переключения и иных свойств сегнетоэлектриков, сегнетоэластиков и вновь создаваемых структур. Ведущая роль в формировании этих направлений принадлежит профессору Б.М. Даринскому.

Становление и развитие научных школ по сегнетоэлектричеству в ВГУ и ВПИ (ВГТУ) происходило в тесном сотрудничестве с ведущими учеными Института кристаллографии АН СССР (профессора И.С. Желудев, Л.А. Шувалов, А.П. Леванюк, Д.Г. Санников, Т.Р. Волк), МГУ им. М.В. Ломоносова (проф. Б.А. Струков, проф. В.К. Новик и др.), Московского технического университета (МИРЭА) (академик А.С. Сигов, профессора А.И. Морозов, К.А. Воротилов и др.), Института физики СО РАН (академик К.С. Александров, проф. И.Н. Флеров), Физико-технического института РАН им. А.Ф. Иоффе (чл.-корр. АН СССР Г.А. Смоленский, проф. В.В. Леманов), проф. В.П. Сахненко и проф. А.А. Грековым (Ростов-на-Дону), проф. В.Я. Шуром (Екатеринбург), проф. А.В. Шильниковым (Волгоград), проф. В.М. Рудяком (Тверь) и многими-многими другими.

Воронежский государственный университет и Воронежский государственный технический университет активно развивают и поддерживают совместные образовательные программы и научные исследования с зарубежными научными центрами и институтами. В первую очередь это – Университет Мартина Лютера (г. Галле, Германия), университет Пикардии имени Жюль Верна (Амьен, Франция), с которыми нас связывают договоры о совместной подготовке научных кадров и проведению научных исследований, профессор Сен-Грегуар (Франция), профессор Вэй (Китай), польские научные группы и др. Результатом указанного взаимодействия является выполнение совместных исследований, подготовка и защита специалистов.

На базе Воронежского государственного университета проводилась Всесоюзная конференция по сегнетоэлектричеству. Лаборатория сегнетоэлектриков Воронежского государственного технического университета является организатором большого числа научных конференций и семинаров по механизмам релаксационных явлений в твердых телах и по физике сегнетоэластиков.

Научная и образовательная деятельность Тверского государственного университета в области физики сегнетоэлектрических явлений

А.В. Солнышкин, Н.Н. Большакова

Тверской государственной университет, 170100 Тверь, Россия
a.solnyshkin@mail.ru

В работе представлены основные направления деятельности кафедры физики сегнето- и пьезоэлектриков (с 2015 года – физики конденсированного состояния) по исследованию физических свойств сегнетоэлектрических и родственных материалов. Показаны основные достижения коллектива кафедры в научной и образовательной сферах. Представлены основные результаты фундаментальных и прикладных исследований в области физики сегнетоэлектрических явлений.

Scientific and educational activities in physics of ferroelectric phenomena at Tver State University

A.V. Solnyshkin, N.N. Bolshakova

Tver State University, 170100 Tver, Russia
a.solnyshkin@mail.ru

The paper presents the main activities of the Department of Ferroelectric and Piezoelectrics Physics (since 2015 - Physics of Condensed Matter) in the study of the physical properties of ferroelectric and related materials. The main achievements of the department staff in the scientific and educational fields are shown. The main results of fundamental and applied research in the field of physics of ferroelectric phenomena are presented.

Научная деятельность в области исследования свойств сегнетоэлектрических материалов началась в Калининском государственном педагогическом институте (ныне Тверской государственной университет) с 1961 года. Пионерскими работами в области физики сегнетоэлектриков являются исследования процессов переключения сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков на основе понятий диэлектрической и сегнетоупругой вязкости, введенных В.М. Рудяком, а также импульсных процессов переполаризации в сегнетоэлектрических кристаллах под воздействием электрического поля, аналогичных эффекту Баркгаузена в ферромагнетиках, и установление его новых разновидностей, в частности – теплового эффекта Баркгаузена (ТЭБ), обусловленного градиентом температур. Исследования динамики доменной структуры в сегнетоэлектрических и сегнетоэластических материалах методами эффекта Баркгаузена и поляризационно-оптическим позволяют оценить времена ее перестройки.

Кафедра физики сегнето- и пьезоэлектриков в Калининском (Тверском) государственном университете образована приказом МИНВУЗа РСФСР № 306 от 04.07.1977 г. К моменту образования кафедры на физическом факультете сложился коллектив сотрудников, основным научным направлением которого было исследование физических свойств сегнетоэлектрических кристаллов. Руководителем коллектива являлся заслуженный деятель науки и техники, доктор физ.-мат. наук, проф. Рудяк В.М. (1928 – 1996 гг.). В 2015 году коллектив кафедры физики сегнето- и пьезоэлектриков вошел в состав вновь образованной кафедры физики конденсированного состояния.

За годы существования кафедры созданы лаборатории специализации, разработан цикл лекционных курсов по различным вопросам физики конденсированных сред. Созданы лаборатории специализации: лаборатория физики сегнетоэлектриков; диэлектриков и пьезоэлектриков; лаборатория физики сегнетоэлектриков-полупроводников. Изданы: монография В.М. Рудяка «Процессы переключения в нелинейных кристаллах», учебные пособия по основным лекционным курсам и лабораторным практикумам, сборники

научных трудов «Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики». Коллектив кафедры организовал всесоюзные и всероссийские конференции и семинары (среди них XIII и XVI конференции по физике сегнетоэлектриков). В настоящее время сотрудники кафедры и студенты, специализирующиеся в области физики сегнетоэлектрических явлений, принимают активное участие в международных и отечественных конференциях. Ежегодно студентами кафедры представляется не менее 10 докладов по различным вопросам физики сегнетоэлектриков. Многие становятся к окончанию университета авторами оригинальных работ, опубликованных в центральной и межвузовской печати. В активе студентов кафедры дипломы 1-ой и 2-ой степени международных и всероссийских конференций.

На кафедре функционирует аспирантура и магистратура по направлению «Физика», профиль «Физика конденсированного состояния вещества». За годы существования кафедры подготовлено более 400 специалистов, защищены 4 докторских и 45 кандидатских диссертаций. Ряд выпускников кафедры работают в научных учреждениях, высших учебных заведениях, органах народного образования. Коллектив преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов кафедры проводят фундаментальные исследования физических свойств сегнетоэлектриков и сегнетоэлектриков-полупроводников. Основными можно назвать следующие научные направления: процессы переключения и доменная структура сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков, пироэлектрические, тепловые, электропроводящие и оптические свойства сегнетоэлектриков и родственных материалов. Перспективными можно назвать исследования физических свойств сегнетоэлектриков-релаксоров: ниобата бария стронция, твердых растворов на основе магнониобата свинца, сегнетоэлектрической керамики цирконата титаната свинца с примесью лантана; мультиферроиков феррониобата свинца и феррита висмута, слоистых магнитоэлектрических композитов связности 2-2.

В последнее время активно проводятся исследования тонкопленочных полярных гетероструктур на основе сегнетоэлектриков – цирконата-титаната свинца, ниобата и танталата лития; линейных пироэлектриков: нитрида алюминия, оксида цинка, карбида кремния, трехкомпонентных структур нитрида алюминия галлия (AlGa₂N), пленочных полимерных сегнетоэлектриков. Научный потенциал позволяет проводить не только фундаментальные, но и прикладные исследования. Созданный на кафедре НИС под научным руководством В.М. Рудяка оказал значительное влияние на развитие уровня научных исследований, укрепление материальной базы кафедры, что способствовало повышению качества подготовки специалистов. Все хозяйственные работы были включены в разряд важнейших. Среди предприятий, являвшихся заказчиками кафедры, можно назвать НПО "Фонон", МИНВУЗ СССР, НПО "Электрон" и др. В 1993 году на базе научно-исследовательской лаборатории кафедры, организована лаборатория наукоемких технологий и приборов (ЛНТП). Основные работы ЛНТП относятся к исследованию сегнетоэлектрических твердых растворов, разработке и производству устройств на основе пьезокерамических материалов. Разработки ЛНТП представлялись на многих зарубежных (Англия, Франция, Германия, Италия) и российских выставках, в изданиях торгово-промышленных палат Германии и Франции. Основные направления исследований кафедры были поддержаны грантами РФФИ, Минобразования РФ, ФЦП.

Большую роль в становлении кафедры и развитии ее научных направлений сыграли связи с ведущими академическими институтами и в первую очередь Институтом кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Физико-техническим институтом им. А.Ф. Иоффе РАН, Физико-химическим институтом им. Л.Я. Карпова, Институтом общей физики им. А.М. Прохорова РАН. Кафедра развивает связи с ведущими российскими и зарубежными вузами и научными центрами: Московским, Воронежскими, Санкт-Петербургскими госуниверситетами, Южным федеральным, Российским технологическим (МИРЭА), Национальным исследовательским технологическим (МИСиС) и национальным исследовательским (МИЭТ) университетами, университетами Германии городов Оснабрюк, Дрездена, Потсдама, Дуисбурга-Эссена и университетом г. Авейро (Португалия), Объединенным институтом ядерных исследований, АО «НИИ «ЭЛПА».

Электрический отклик сегнетоэлектрических пленок на кремниевой подложке

О.В. Мальшикина¹, О.С. Гиптенко¹, Д.А. Киселев²

¹Тверской государственной университет, 170100, Тверь, Россия
Olga.Malyshkina@mail.ru

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Москва, Россия

Исследованы плёнки $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$, на подложке Pt/Ti/SiO₂/Si <100>. Показано, что суммарный отклик системы BLT/Pt/Ti/SiO₂/Si на периодическое воздействие лазерным излучением содержит как непосредственно отклик пленки BLT, так и фотоотклик кремниевой подложки.

The electrical response of ferroelectric films on a silicon substrate

O.V. Malyshkina¹, O.S. Giptenko¹, D.A. Kiselev²

¹Tver State University, 170100, Tver, Russia
Olga.Malyshkina@mail.ru

²National University of Science and Technology "MISIS", 119049, Moscow, Russia

$\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ films on a Pt/Ti/SiO₂/Si <100> substrate were studied. It was shown that the total response of the BLT/Pt/Ti/SiO₂/Si system to periodic exposure to laser radiation contains both the direct response of the BLT film and the photoresponse of the silicon substrate.

Пленки $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$, толщиной 200 нм (с $x = 0.03, 0.06, 0.08$ и 0.12), номинальной обозначение VM3, VM6, VM8 и VM12 соответственно, наносились на Pt/Ti/SiO₂/Si <100> подложки путем центрифугирования соответствующих растворов предшественников, полученных методами химического раствора, согласно [1]. Измерения электрического отклика системы VMx / Pt / Ti / SiO₂ / Si на периодическое воздействие ИК-лазера с длиной волны 960 нм и мощностью 60 мВт проводились методом динамического пироэффекта, с использованием прямоугольной модуляции теплового потока и преобразователя ток-напряжение с коэффициентом преобразования 25 В/мкА, работающего в частотном диапазоне до 50кГц. Запись пиротока проводилась цифровым осциллографом по двум каналам: «опорный» сигнал – используемый для модуляции ИК-лазера и непосредственно отклик с пленки.

В отклике пленок BLT:Mn наблюдались две составляющие – в фазе с опорным и в противофазе. Поскольку ширина запрещенной зоны кремния при комнатной температуре составляет 1.14 эВ, а энергия фотонов, соответствующая длине волны используемого в эксперименте лазера, 1.28 эВ, то естественно предположить, что кроме электрического отклика пленки VM, наблюдаемый в эксперименте отклик содержит и вклад фототока кремния. Дополнительный эксперимент для системы полиэтиленовая (ПЭ) пленка/Pt/Ti/SiO₂/Si показал наличие отклика в противофазе с опорным сигналом (Рис. 1).

Таким образом, та составляющая сигнала, которая в отклике системы VMx/Pt/Ti/SiO₂/Si наблюдается в противофазе, есть фото отклик кремниевой подложки, тогда как составляющая, наблюдаемая в фазе, есть отклик непосредственно пленки VM. Последний тем больше, чем больше концентрация Mn.

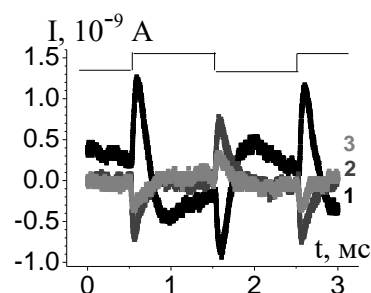


Рисунок 1. Электрический отклик системы VM3 (кривая 1) и системы ПЭ/Si (кривые 2, 3). Кривая 2 – толщина ПЭ 3,75 мкм, кривая 3 – 30 мкм. $f=500$ Гц

Диэлектрический и магнитный отклики в нанокристаллических образцах титаната бария и титаната стронция

Л.Н. Коротков, Ф.Д. Аль Джаафари

*Воронежский государственный технический университет, 394026, Воронеж, Россия
l_korotkov@mail.ru*

Изложены результаты экспериментальных исследований диэлектрических и магнитных свойств образцов наноструктурированных BaTiO₃ и SrTiO₃, с размерами кристаллитов 50 – 400 нм. Обсуждается влияние на них технологии получения материала и условий его термической обработки. Показана связь между размерами кристаллитов, составляющих образец и величиной его намагниченности. Обнаружена электромеханическая связь в субмикронном титанате стронция, полученным методом механоактивации. Физические механизмы, обуславливающие наблюдаемые эффекты обсуждаются.

Dielectric and magnetic responses in nanocrystalline samples of barium titanate and strontium titanate

L.N. Korotkov, F. D. Al Jaafari

*Voronezh State Technical University, 394026, Voronezh, Russia
l_korotkov@mail.ru*

The dielectric and magnetic properties of nanostructured BaTiO₃ and SrTiO₃ samples with crystallite sizes of 50-400 nm obtained experimentally are presented. The influences of technology of the material preparation and the conditions of heat treatment on their physical properties are discussed. The relationship between the sizes of crystallites and the value of its magnetization is revealed. An electromechanical interaction was found in submicron strontium titanate, obtained by the method of mechanical activation. The physical mechanisms responsible for the observed effects are discussed.

Титанат бария и титанат стронция – известные кристаллы семейства перовскита. Титанат бария (BaTiO₃) – является модельным сегнетоэлектриком, а титанат стронция (SrTiO₃) – модельным сегнетоэластиком и квантовым параэлектриком. Оба этих материала, а также их твердые растворы нашли широкое применение в различных устройствах электронной техники, где они чаще всего используются в виде тонких пленок. При этом было обнаружено, что физические свойства тонкопленочных структур существенно зависят, как от толщины, так и от характера взаимодействия их с подложкой или буферным слоем. Не последнюю роль при этом играют механические напряжения, возникающие в пленке силу разных причин.

В значительно меньшей степени механические напряжения выражены в образцах, компактированных из субмикронных и наноразмерных кристаллитов. Их свойства в большой степени определяются вкладом поверхности, размерным эффектом и дефектами кристаллической решетки. Все это приводит к тому, что в ультрадисперсном состоянии свойства материалов существенно изменяются. В ряде случаев появляются новые свойства, которые у данных веществ обычно отсутствуют. В частности, многие немагнитные материалы, приготовленные в ультрадисперсном состоянии, становятся слабыми ферромагнетиками. Считается, что к возникновению магнитного упорядочения приводит высокая концентрация определенных дефектов решетки, обуславливающих появление электронных состояний, обладающих нескомпенсированными, взаимодействующими друг с другом, спинами. Природа этого явления до сих пор мало изучена.

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

Для экспериментов были использованы ультрадисперсные порошки титаната бария и титаната стронция, произведенные фирмой «Sigma-Aldrich» (США). Исходные материалы имели средние размеры частиц около 50 и 90 нм. Наряду с ними были использованы порошки с размерами частиц 100 – 400 нм, полученные путем интенсивного помола предварительно синтезированных материалов в планетарной мельнице.

Из порошков прессовали образцы в виде дисков с диаметром 10 и толщиной 1 мм. Образцы в ходе проведения экспериментов подвергались термическому отжигу при различных температурах в окислительной, восстановительной и инертной средах.

Исследования намагниченности проводили при комнатной температуре с использованием вибрационного магнетометра.

Диэлектрические свойства материалов изучали в интервале температур 10 – 500 К на частотах 25 Гц – 1 МГц. Нелинейный диэлектрический отклик исследовали методом гармонического анализа.

Анализ полученных результатов, в частности, показал:

- существенную зависимость диэлектрических свойств исследуемых материалов от технологии их получения и термической предыстории;

- наличие диэлектрической релаксации в сегнетоэластической фазе и появление особенностей на температурной зависимости нелинейного диэлектрического отклика для субмикронного титаната стронция, полученного методом механоактивации, обусловленных взаимодействием эластических доменов с измерительным электрическим полем, благодаря наличию электромеханической связи;

- близкое к линейному повышение намагниченности нанокристаллического BaTiO_3 с увеличением общей поверхности кристаллитов, составляющих образец;

- существенное влияние условий термической обработки на структуру, диэлектрический и магнитный отклики исследуемых материалов.

Физические механизмы, обуславливающие наблюдаемые эффекты обсуждаются.

Сегнетоэлектрики сложного состава со структурой перовскита

И.П. Пронин

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

Доклад является обзором сегнетоэлектриков со структурой перовскита сложного состава, синтезированных в лаборатории Г.А. Смоленского в Институте полупроводников АН СССР. Рассматриваются особенности структуры и сегнетоэлектрических свойств соединений, в которых ионы различной валентности занимают либо октаэдрические, либо кубооктаэдрические положения в перовскитовой решетке.

Perovskite ferroelectrics of complex composition

I.P. Pronin

Ioffe Institute, 194021, St.-Petersburg, Russia
Petrovich@mail.ioffe.ru

The report is a review of ferroelectrics with a complex perovskite structure, synthesized in the laboratory led by G.A. Smolenskii at the Institute of Semiconductors of the Academy of Sciences of the USSR. The structure features and ferroelectric properties of compounds in which ions of different valencies occupy either octahedral or cubo octahedral positions in the perovskite lattice are considered.

Доклад представляет собой обзор сегнетоэлектриков со структурой перовскита сложного состава, синтезированных в конце 50-х и в первой половине 60-х годов XX века в лаборатории Г.А. Смоленского в Институте полупроводников АН СССР.

Рассматриваются особенности структуры и сегнетоэлектрических свойств соединений, в которых ионы различной валентности занимают либо октаэдрические положения в кристаллической решетке с координационным числом 6 с общей формулой $A((B'V''))O_3$, либо кубооктаэдрические положения с координационным числом 12 с общей формулой $(A'A'')BO_3$ [1-2]. Анализируются структура и физические свойства соединений с общей формулой $AB^{3+}_{0,5}V^{5+}_{0,5}O_3$, $AB^{3+}_{0,5}V^{5+}_{0,5}O_3$, $AB^{2+}V^{6+}O_3$, а также $AB^{2+}_{1/3}V^{5+}_{2/3}O_3$, при этом основное внимание уделяется свинец содержащим составам, образующим две большие группы, которые проявляют сегнетоэлектрические или антисегнетоэлектрические свойства, в зависимости от среднего размера ионного радиуса в октаэдрических положениях. Обсуждаются проблемы ионного упорядочения в антисегнетоэлектриках, таких как $PbMg_{0,5}W_{0,5}O_3$, $PbYb_{0,5}Nb_{0,5}O_3$ и ряд других соединений, а также в сегнетоэлектриках, таких как $PbSc_{0,5}Nb_{0,5}O_3$, $PbSc_{0,5}Ta_{0,5}O_3$ и т.д., в зависимости от валентности ионов и их ионного радиуса. Отдельными группами представлены соединения с размытым фазовым переходом (релаксоры) - $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ и $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ и материалы, одновременно характеризующиеся сегнетоэлектрическими и магнитными свойствами, такими как $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$.

Из несвинцовых соединений представлены титанаты, у которых кубооктаэдрические заняты ионами натрия (или калия) на пару с ионами висмута - $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ и $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$, анализируется особенности в них фазовых переходов.

В завершение дается представление о практическом использовании перовскитов сложного состава в пьезотехнике, инфракрасной технике, конденсаторостроении, микроэлектронике и других технических областях.

1. Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур, *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. - Ленинград: Наука, 476 (1971).
2. Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин, *Физика сегнетоэлектрических явлений*. - Ленинград: Наука, 396 (1985).

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ



Переключение поляризации в наноразмерных сегнетоэлектриках

Е.В. Парамонова¹, В.С. Быстров¹, Х. Meng², Н. Shen², J. Wang², В.М. Фридкин³

¹*Институт математических проблем биологии РАН - филиал ФИЦ Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, 142290 Пушкино, Московская область, Россия*
vsbys@mail.ru

²*Национальная лаб. инфракрасной физики, Шанхайский институт технической физики, Шанхай, Китай*

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

Рассмотрены кинетика переключения поляризации сегнетоэлектриков и переход от доменного переключения к однородному в наноразмерных пленках. Однородное переключение по теории Гинзбурга-Ландау-Девоншира возможно только в двумерных сегнетоэлектриках. Дан обзор экспериментальных результатов для двумерных пленок сегнетоэлектрического полимера, нанопленок титаната бария и пленок на основе оксида гафния. Для ультратонких полимерных пленок результаты подтверждаются первопринципными расчетами.

Polarization switching in nanoscale ferroelectrics

E.V. Paramonova¹, V.S. Bystrov¹, X. Meng², H. Shen², J. Wang², V.M. Fridkin³

¹*Institute of Mathematical Problems of Biology, Keldysh Institute of Applied Mathematics, RAS, 142290 Pushchino, Moscow region, Russia*
vsbys@mail.ru

²*National Lab. Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, CAS, Shanghai, China*

³*Federal Center of Photonics and Crystallography RAS; Shubnikov Institute of Crystallography RAS, Moscow, Russia*

The polarization switching kinetics of ferroelectric crystals and the transition between homogeneous and domain switching in the nanoscale ferroelectric films are considered. Homogeneous switching according to the Ginzburg-Landau-Devonshire theory is possible only in two-dimensional ferroelectrics. A review is given of the experimental results for two-dimensional films of a ferroelectric polymer, barium titanate nanofilms, and hafnium oxide-based films. For ultrathin polymer films, the results are confirmed by first-principle calculations.

В рамках теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира (ЛГД) рассмотрена кинетика переключения поляризации сегнетоэлектрических кристаллов и переход от доменного переключения к однородному в наноразмерных монокристаллических пленках. Показано, что однородное (бездоменное) переключение может быть описано в рамках теории ЛГД только для сверхтонких двумерных сегнетоэлектрических пленок. В обычных объемных сегнетоэлектриках переключение объясняется возникновением и движением доменов во внешнем электрическом поле. Наличие доменов создает фактическую неоднородность сегнетоэлектрической среды и, соответственно, неприменимость здесь теории ЛГД, развитой для бесконечной однородной среды.

Однако, разработка методики ленгмюровских пленок и полимерных сегнетоэлектриков привело к созданию сверхтонких сегнетоэлектриков толщиной порядка 1 нм и открытию двумерных сегнетоэлектриков [1]. Также с помощью лазерной эпитаксии удалось создать пленки перовскитов толщиной 2-8 нм [1]. Тем самым были созданы материалы толщиной порядка и меньше размера критического размера зародыша домена. Такую среду можно считать однородной, и феноменологическая теория ЛГД хорошо описывает в этой среде кинетику переключения. Для таких сверхтонких полимерных пленок эти результаты подтверждаются расчетами из первых принципов [2, 3],

демонстрируя однородное переключение на толщине в 2-6 монослоев (1–3 нм) и постепенный переход (в области 6-12 нм), при дальнейшем увеличении толщин, к доменному механизму. Фактически в наноразмерных сегнетоэлектрических пленках имеет место конкуренция этих двух механизмов. При увеличении толщины пленки доменный механизм должен превалировать. Дан обзор и анализ экспериментальных результатов для двухмерных пленок сегнетоэлектрического полимера и сверхтонких пленок титаната бария.

Работа поддержана грантом РФФИ № 19-01-00519_А.

1. V.M. Fridkin, S. Ducharme, *Ferroelectricity at the nanoscale. Basic and Applications* (Hedelberg, New York, Dordrecht, London: Springer) (2014).
2. V.S. Bystrov, *Physica B: Condensed Matter* **432**, 21 (2014).
3. E.V. Paramonova et al., *Ferroelectrics* **509**, 143 (2017).

Моделирование и компьютерное исследование пептидных нанотрубок дифенилаланина, содержащих молекулы воды

В.С. Быстров¹, О.А. Жулябина², С.А. Копыл³, П.С. Зеленовский^{3,4}, А.С. Нураева⁴,
В.А. Твердислов², С.В. Филипов¹, Ф. Салехли⁵, А.Л. Холкин^{3,4}, В.Я. Шур⁴

¹*Институт математических проблем биологии, филиал ИПМ им. М.В. Келдыша РАН, 142290, Пушкино, Россия*

vsbys@mail.ru

²*Физический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

³*Департамент физики и CICECO, Университет Авейру, 3810-193, Авейру, Португалия*

⁴*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000, Екатеринбург, Россия*

⁵*Стамбульский технический университет, Маслак, 34469, Стамбул, Турция*

В работе исследована зависимость структурных характеристик пептидных нанотрубок на основе дифенилаланина различной хиральности от числа молекул воды в наноканалах. Определено равновесное содержание воды, которое составило 21 молекула воды на элементарную ячейку нанотрубки.

Modeling and computer study of diphenylalanine peptide nanotubes containing the water molecules

V.S. Bystrov¹, O.A. Zhulyabina², S.A. Kopyl³, P.S. Zelenovskiy^{3,4}, A.S. Nuraeva⁴,
V.A. Tverdislov², S.V. Filippov¹, F. Salehli⁵, A.L. Kholkin^{3,4}, V.Ya. Shur⁴

¹*Institute of Mathematical Problems of Biology, Keldysh Institute of Applied Mathematics, RAS, 142290 Pushchino, Russia*

vsbys@mail.ru

²*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia*

³*Department of Physics and CICECO, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal*

⁴*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000 Ekaterinburg, Russia*

⁵*Istanbul Technical University, Maslak 34469, Istanbul, Turkey*

The dependence of structural characteristics of peptide nanotubes based on diphenylalanine of different chiralities on the number of water molecules in the nanochannels is studied. The determined equilibrium number of molecules per nanotubes unit cell is 21.

Исследования пептидных нанотрубок (ПНТ) дифенилаланина (ФФ) показали, что важную роль в их самоорганизации и физических свойствах играют молекулы воды, локализованные внутри нанотрубок [1-3]. Однако рентгеновское рассеяние не дает однозначных структурных данных об этом. Поэтому для понимания структуры воды и изучения её свойств необходимы компьютерное моделирование и расчеты.

В работе структуры ПНТ, составленные из мономеров обеих хиральностей L и D, рассчитаны методами теории функционала плотности (DFT) с ван-дер-Ваальсовой коррекцией при помощи функционала PBE+D3 в программном пакете VASP [4]. Начальные структуры взяты в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC) [5]: для L-ФФ – CCDC 16337 и для D-ФФ – CCDC 1853771 [3]. Эти данные показывают, что энантиомеры L-ФФ и D-ФФ образуют периодические гексагональные структуры с пространственными группами P₆₁ (ПНТ L-ФФ) и P₆₅ (ПНТ D-ФФ).

Однако рентгеноструктурные данные содержат ограниченную информацию о молекулах воды в наноканалах ПНТ, хотя и известно, что она должна находиться внутри. Для того, чтобы установить наличие воды в наноканалах и определить её количество, была произведена оптимизация 1) исходных ПНТ без молекул воды, и 2) моделей ПНТ,

содержащих различное количество молекул воды во внутренних полостях, после чего была исследована зависимость различных свойств ПНТ от количества молекул воды внутри. Было обнаружено, что 1) после оптимизации исходных нанотрубок без молекул воды их кристаллическая решетка слегка сжимается, а размер полости уменьшается по сравнению с экспериментальными данными [3]; 2) размеры полости, определяемые как расстояния между основными гидрофильными атомами азота N_1 и N_2 : $R_1(N_1-N_1)$ и $R_2(N_2-N_2)$ (Рис. 1а), уменьшаются после оптимизации: для D-ФФ ПНТ R_1 уменьшается с 15.18 Å до 15.03 Å и R_2 уменьшается с 12.14 Å до 12.08 Å, тогда как для L-ФФ ПНТ R_1 уменьшается с 15.27 Å до 15.04 Å и R_2 уменьшается с 12.218 Å до 12.10 Å. Последние значения соответствуют данным из работы [6], где для параметра R_2 было получено значение 12.217 Å, что соответствовало ПНТ L-ФФ, заполненным молекулами воды.

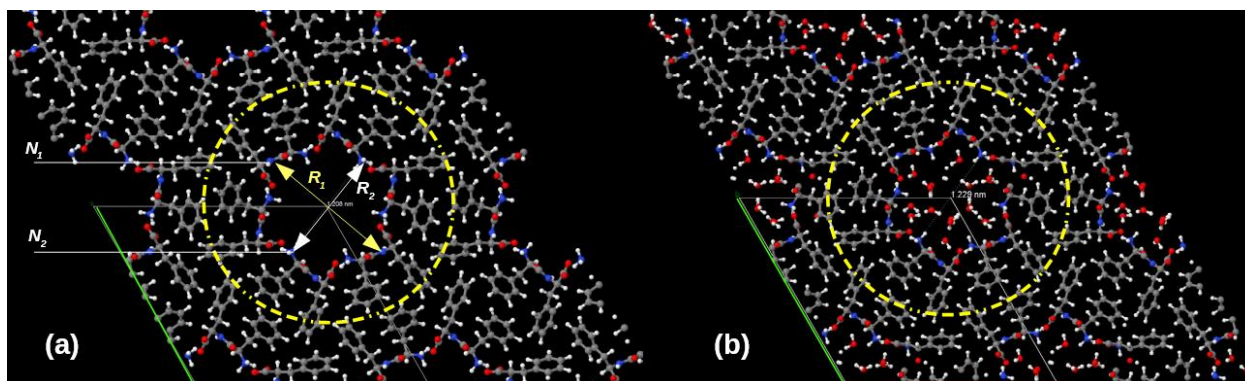


Рисунок 1. Визуализация структурных данных для ПНТ D-ФФ, из CCDC: (а) без молекул воды в полости, и (b) заполненные 21 молекулой воды. N_1 и N_2 - положения атомов азота, R_1 и R_2 – расстояния. Зеленые и красные линии – оси гексагональной ячейки, желтые пунктирные линии отмечают атомы, образующие индивидуальные нанотрубки.

Оптимизация ПНТ L-ФФ с водой внутри является более сложной, поскольку такие структуры менее стабильны. Это также подтверждается наблюдением, полученным ранее: ПНТ D-ФФ имеют более плотную и жесткую упаковку, чем L-ФФ [1,3]; ПНТ L-ФФ имеют более свободные и менее однородные полости большего размера, чем D-ФФ [7].

Энергия взаимодействия, E_b , между молекулами воды и ПНТ была рассчитана как приращение полной энергии при добавлении молекул воды аналогично работе [8]: $E_b = E_{tot} - E_{NT} - E(nH_2O)$, где E_{tot} – полная энергия оптимизированной нанотрубки с молекулами воды внутри, E_{NT} – энергия оптимизированной пустой нанотрубки, $E(nH_2O)$ – энергия n молекул воды. В результате, для ПНТ D-ФФ была получена зависимость энергии взаимодействия E_b от числа молекул воды n , которая показала наличие минимума при $n = 21$ (Рис. 2а), подобно тому, что наблюдалось в [8]. Аналогичная зависимость наблюдается для диаметров полости $R_1(N_1-N_1)$ и $R_2(N_2-N_2)$. Для малого числа молекул ($n < 21$) R_1 и R_2 практически неизменны, тогда как при $n = 21$ оба диаметра резко возрастают (Рис. 2b,c).

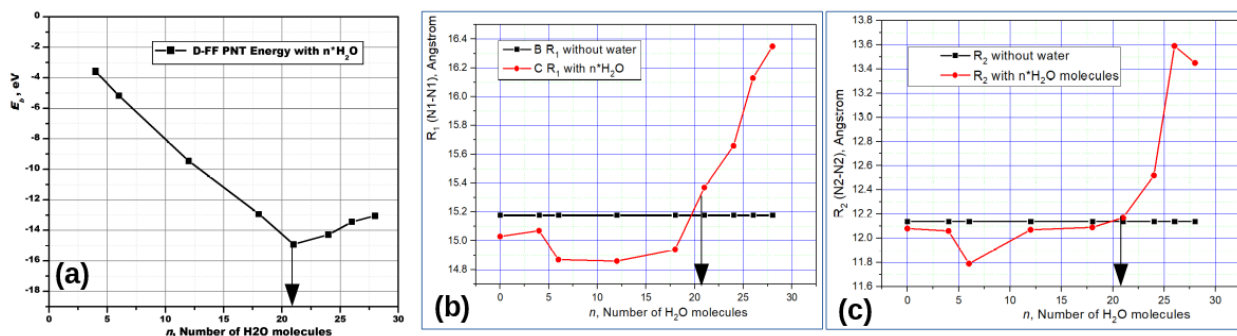


Рисунок 2. Зависимость свойств ПНТ D-ФФ от числа молекул воды в наноканале: (а) средняя энергия связи между молекулами воды и ФФ; расстояния (b) R_1 и (c) R_2 . Стрелки показывают данные для $n = 21$.

Зависимости R_1 и R_2 показывают, что количество молекул воды в элементарной ячейке ПНТ, использованных в эксперименте, составляет 21. Более детальный анализ ПНТ D-ФФ с 21 молекулой воды внутри показал, что некоторые молекулы воды расположены ровно посередине между слоями молекул ФФ. Это подтверждается данными диэлектрической спектроскопии [9].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 18-07-00354 и 19-01-00519). П.З., С.К. и А.Х. благодарят проект Фонда науки и технологии Португалии (FCT, грант PTDC/CTMCTM/31679/2017 (CENTRO-01-0145-FEDER-031679)). Ф.С. благодарит Научно-технический совет Турции (TUBITAK, грант 115F227).

1. V.S. Bystrov, S. Kopyl, P. Zelenovskiy et al., *Ferroelectrics* **525**, 168 (2018).
2. V.S. Bystrov, P.S. Zelenovskiy, A.S. Nuraeva et al., *J. Mol. Modeling* **25**, 199 (2019).
3. P.S. Zelenovskiy, A. S. Nuraeva, S. Kopyl et al., *Cryst. Growth Des.* **19**, 6414 (2019).
4. VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), <https://www.vasp.at/>
5. Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>
6. J. Kim, T.H. Han, Y.-I. Kim et al., *Adv. Mater.* **22**, 583 (2010).
7. S.V. Filippov, V.S. Bystrov. Biophysics (2020) – in print (on Russian).
8. T. Andrade-Filho, T.C. Martins, F.F. Ferreira et al., *Theor. Chem. Acc.* **135**, 185 (2016).
9. F. Salehli, A.O. Aydin, S. Kopyl et al. (2020) – in preparation.

Критическая точка ион-молекулярной среды с протонным обменом

А.А. Волков, С.В. Чучупал, В.С. Ноздрин

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991, Москва, Россия
MirrorMan@yandex.ru*

Рассматривается проблема устойчивости модельной газо-твердотельной среды, составленной из частиц, совершающих тепловое диффузно-колебательное движение и обменивающихся протонами. На фазовой PVT-диаграмме прослеживается процесс формирования критического состояния.

Critical point of an ion-molecular medium with proton exchange

A.A. Volkov, S.V. Chuchupal, V.S. Nozdrin

*A.M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russia
MirrorMan@yandex.ru*

The stability problem of a model of gas-solid medium composed of particles performing thermal diffuse-vibrational motion and exchanging protons is considered. The critical state formation process is traced on the PVT phase diagram.

Интерес к динамике решётки и фазовым переходам в сегнетоэлектриках, в том числе с водородными связями типа KDP, не ослабевает [1, 2]. Применение современных экспериментальных и теоретических методов исследования пополняет предмет подробностями, но в целом модели остаются сложными, специфичными и сильно зависящими от выбора потенциалов взаимодействия частиц. Представляется, что изыскания на атомно-молекулярном уровне находятся в насыщении и для ясного понимания макроскопических свойств кристаллов требуются более огрубленные мезоскопические подходы.

В докладе мы представляем наш опыт моделирования свойств среды со структурными параметрами жидкой воды [3], полезный для избранной темы. В динамике среды нами усматривается, как делается в книге [4], аналогия с процессами, имеющими место в сегнетоэлектриках. Среда представляет собой френкелевский плотный газ частиц, совершающих тепловое столкновительное движение [5]. Каждая из частиц вибрирует в тесной клетке из своих соседей и одновременно между ними диффундирует. Принципиально, что при столкновениях находящиеся в составе молекул протоны периодически меняют «хозяина», в результате чего в среде случайным образом образуются положительно и отрицательно заряженные ионы. Нами найдено, что в таких условиях когезия среды всецело определяется электростатическим ион-дипольным взаимодействием и что ослабление этого взаимодействия при высоких температурах и давлениях создает в среде критические условия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-02-00446).

1. R. Menchón, G. Colizzi, C. Johnston, et. al., *Phys. Rev. B* **98**, 104108 (2018).
2. Ya. Shchur, *Phase Transitions* **86**, 857 (2013).
3. А.А. Волков, А.А. Васин, А.А. Волков мл., *Известия РАН сер. физ.* **84**, 56 (2020).
4. Б.А. Струков, А.П. Леванюк, *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*, «Наука», 74 (1983).
5. Я.И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, «Наука» (1975).

Вычисление угловых зависимостей сигнала силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика в сегнетоэлектрических монокристаллах

М.С. Кособоков¹, Д.О. Аликин¹, А.Р. Удалов¹, Л.В. Гимадеева¹,
К.Н. Романюк¹, В.Я. Шур¹, А.Л. Холкин^{1,2}

¹*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000, Екатеринбург, Россия*
denis.alikin@urfu.ru

²*Физический факультет и CICECO – Институт материалов Авейру, Университет Авейру, 3810-193, Авейру, Португалия*

Угловые зависимости пьезоэлектрического отклика измерены на неполярном срезе монокристалла ниобата лития и вычислены при помощи компьютерного моделирования методом конечных элементов. Полученное точное аналитическое решение задачи деформации материала в однородном поле, сравнивается с приближённым аналитическим решением для изотропного случая в неоднородном поле, результатами моделирования и экспериментальными зависимостями.

Simulation of the piezoresponse force microscopy response angular dependencies in ferroelectric crystals

M.S. Kosobokov¹, D.O. Alikin¹, A.R. Udalov¹, L.V. Gimadeeva¹,
K.N. Romanyuk¹, V.Ya. Shur¹, A.L. Kholkin^{1,2}

¹*Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia*
denis.alikin@urfu.ru

²*Department of Physics & CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, 3810-193, Aveiro, Portugal*

The piezoresponse force microscopy response angular dependencies at the different cuts of the lithium niobate and barium titanate are measured and analyzed analytically and by the finite element simulations modeling. The accurate solution for the task of the material displacement under the action of the uniform electric field was obtained and compared with an approximate isotropic solution for the non-uniform electric field, finite element simulations modeling, and experimental results.

Материалы в микро- и наноразмерной форме становятся всё более востребованными в связи с тенденцией к миниатюризации электронных устройств. Наноразмерные сегнетоэлектрические материалы используются в устройствах сегнетоэлектрической памяти, в микро- и нанoeлектромеханических устройствах, в устройствах сбора, преобразования и хранения электрической энергии и в качестве функциональных элементов современных электронных схем [1–2]. Наноматериалы обладают существенно отличными от макроскопических аналогов свойствами, определяемыми, увеличенным вкладом поверхностных состояний и квантовых явлений. Классические методы измерения пьезоэлектрических свойств весьма ограничены в наноразмерных материалах. Силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика (СМПО) является уникальным методом, позволяющим исследовать локальные пьезоэлектрические свойства с высоким пространственным разрешением [3]. Ранее в различных приближениях принимались попытки количественно интерпретировать данные СМПО [4], тем не менее, точного и общепринятого подхода к оценке величин пьезоэлектрических коэффициентов из данных СМПО до сих пор не предложено.

В данной работе измерены и проанализированы аналитически и при помощи моделирования методом конечных элементов (МКЭ) угловые зависимости пьезоэлектрического отклика на неполярном срезе монокристалла ниобата лития. Получено точное аналитическое решение задачи деформации материала в однородном поле под

действием постоянного напряжения на покрытой электродами пластине анизотропного пьезоэлектрического материала произвольной симметрии в рамках линейной теории электроупругости, которое сравнивается с приближённым аналитическим решением для изотропного случая в неоднородном поле [5], результатами МКЭ и экспериментальными зависимостями. Качественно все зависимости показывают одинаковое поведение, однако в аналитических решениях значения отклика значительно превышает экспериментальные значения. Учёт неоднородного поля зонда и прижимающей силы приводит к снижению наблюдаемого отклика (Рис. 1), но величины отклика значительно превышают экспериментальные.

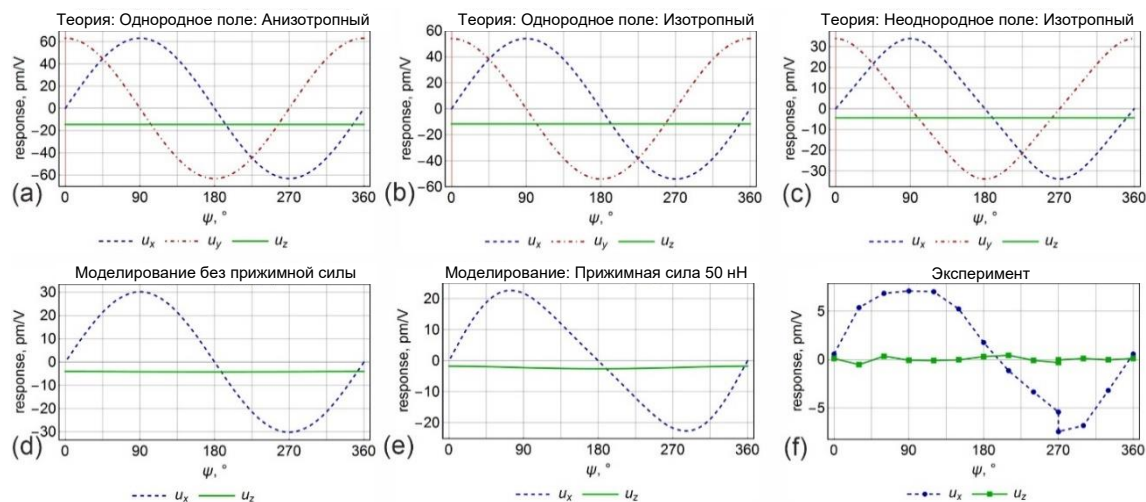


Рисунок 1. (a)-(e) Теоретические и (f) экспериментальная угловая зависимость пьезоэлектрического отклика для неполярного среза монокристалла ниобата лития. Зеленая линия соответствует нормальному отклику, красная и синяя – латеральному.

Ранее Kalinin и Bonnell выдвинули гипотезу о существовании трёх основных моделей пьезоэлектрического отклика: *weak indentation regime*, *strong indentation regime* и *contact-limited indentation regime* [6]. Проведённые нами исследования показывают, что в используемом диапазоне сил прижатия и типов кантилеверов, реализуется *contact-limited indentation regime*, при котором сила прижатия зонда недостаточна для разрушения адгезионного диэлектрического слоя, и на нём происходит падение электрического поля и ослабление наблюдаемого пьезоэлектрического отклика. Введение в модель тонкого диэлектрического слоя позволяет уменьшить до экспериментальных значений отклик СМПО, полученный из МКЭ. Полученные результаты имеют принципиальное значение для количественной интерпретации данных СМПО.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-72-10076). В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» ИЕНиМ УрФУ.

1. J. Varghese, R.W. Whatmore, J.D. Holmes, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 2618 (2013).
2. H. Han, Y. Kim, M. Alexe, D. Hesse, L. Woo, *Adv. Mater.* **23**, 4599–4613 (2011).
3. A. Gruverman, A. Kholkin, *Reports Prog. Phys.* **69**, 2443–2474 (2006).
4. J.H. Wang, *Int. J. Solids Struct.* **128**, 149–159 (2017).
5. S.V. Kalinin, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 232904 (2006).
6. S. Kalinin, D. Bonnell, *Phys. Rev. B*, **65** 1–11 (2002).

**Структурные и магнитные свойства
сегнетоэлектрических/диэлектрических
BaTiO₃/LaMnO₃ и BaTiO₃/SrTiO₃ гетероструктур**

И.И. Пиянзина^{1,2}, Д.П. Павлов¹, Д.А. Таюрский², В.В. Кабанов¹, Р.Ф. Мамин^{1,2}

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420029, Казань, Россия
mamin@kfti.knc.ru

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Казань, Россия

Структурные, электронные и магнитные свойства гетероструктур на основе сегнетоэлектрических оксидов и диэлектриков, типа BaTiO₃/LaMnO₃, BaTiO₃/SrTiO₃, были исследованы с помощью расчётов из первых принципов методом теории функционала плотности.

**Structural and magnetic properties of ferroelectric/dielectric
BaTiO₃/LaMnO₃ and BaTiO₃/SrTiO₃ heterostructures**

I.I. Piyanzina^{1,2}, D.P. Pavlov¹, D.A. Tauyrskii², V. Kabanov¹, R.F. Mamin^{1,2}

¹Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS, 420029, Kazan, Russia
mamin@kfti.knc.ru

²Kazan (Volga region) federal university, 420008, Kazan, Russia

Structural, electronic and magnetic properties of ferroelectric/dielectric oxides, BaTiO₃/LaMnO₃, BaTiO₃/SrTiO₃, were investigated by means of first principles calculations based on density functional theory.

Одним из основных направлений современной микроэлектроники является поиск новых алгоритмов построения сложных многокомпонентных материалов с совершенно новыми свойствами, не присущими ни одному из его составляющих. Перспективным направлением для этих целей является построение гетероструктур на основе сегнетоэлектрических оксидов на подложке диэлектриков. Основным преимуществом подобных структур над полупроводниковыми аналогами является наличие целого спектра различных свойств, например, сочетание сверхпроводимости, магнетизма и сегнетоэлектричества. Эти свойства могут быть использованы для создания устройств с новым функционалом.

Одним из ключевых открытий и стимулом для исследований стало наблюдение электронного газа высокой подвижности на интерфейсе между LaAlO₃ и SrTiO₃ в 2004 году Охтомо и Хвангом [1]. Впоследствии было обнаружено, что в этой гетероструктуре на основе двух немагнитных и непроводящих соединений образуется металлическая фаза толщиной порядка нанометров при более чем трёх слоях LaAlO₃ и интерфейсных слоях LaO и TiO₂ [2] и переходит в сверхпроводящее состояние при температурах ниже 300 мК.

В рамках настоящей работы ведётся исследование с помощью расчётов из первых принципов нескольких интересных с точки зрения возможного функционала систем. Детали используемого метода и параметры моделирования можно найти в работе [3]. Так, были построены гетероструктуры, содержащие следующие оксиды: SrTiO₃, LaAlO₃, BaTiO₃, LaMnO₃ и La₂CuO₄. Общим является использование сегнетоэлектрика в качестве материала верхнего слоя. Кроме того, что использование сегнетоэлектрика в качестве компонента гетероструктуры добавляет сегнетоэлектрические свойства гетероструктуре, есть другая особенность. Так, в гетероструктуре LaAlO₃/SrTiO₃ одним из условий возникновения проводимости является «идеальность» интерфейса, а необходимая поляризация возникает за счёт чередования разнозаряженных слоёв LaO и AlO₂.

Использование же сегнетоэлектрика может значительным образом смягчить это требование, поскольку поляризация возникает во всём объёме BaTiO_3 (Рис. 1).

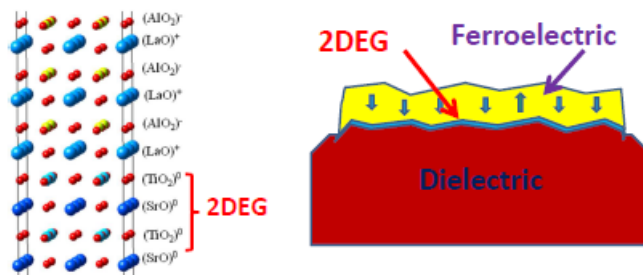


Рисунок 1. Слева – интерфейс гетероструктуры $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, справа – схематическое изображение гетероструктуры сегнетоэлектрик/диэлектрик с «неидеальным» интерфейсом.

На границе раздела гетероструктур $\text{LaAlO}_3/\text{BaTiO}_3$, $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (элементарная ячейка аналогична $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ на Рис. 1), $\text{BaTiO}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4$ и $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$ возможно образование квази-двумерной проводящей фазы, плотность электронных состояний которой зависит от поляризации сегнетоэлектрика BaTiO_3 . На Рисунке 2 показана элементарная ячейка гетероструктуры $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{BaTiO}_3$ (гетероструктура $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$ имеет аналогичную структуру). Для этой системы сегнетоэлектрик/высокотемпературный сверхпроводник $\text{BaTiO}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4$ было получено, что проводимость возникает преимущественно в при-интерфейсном слое CuO_2 уже при одном слое BaTiO_3 , а увеличение числа слоёв сегнетоэлектрика увеличивает число носителей. В результате проведения теоретических оценок было получено система может перейти в сверхпроводящее состояние при температуре ниже 40 К, что значительно выше критической температуры перехода в $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ [4]. Для гетероструктуры $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$ также было обнаружено возникновение ферромагнитного упорядочения.

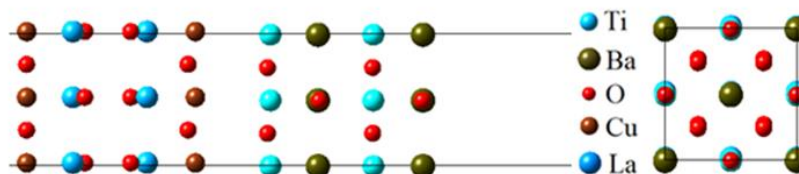


Рисунок 2. Вид сверху и сбоку на половину элементарной ячейки гетероструктуры $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{BaTiO}_3$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-12-0260). Работа сотрудников КФУ выполнена за счёт средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

1. Ohtomo, H. Ywang, *Nature* **427**, 6973 (2004).
2. S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl et al., *Science* **313**, 5759 (2006).
3. I.I. Piyanzina, V. Eyert, Yu.V. Lysogorskiy et al., *J. Phys. Condens. Matter* **29**, 095501 (2017)
4. V.V. Kabanov, I.I. Piyanzina, D.A. Tayurskii et al., *PRB* **98**.

**Модели и программный инструментарий для определения
эффективных свойств пористой пьезокерамики
с учетом внутренней структуры
по методам эффективных модулей и конечных элементов**

А.В. Наседкин

*Южный федеральный университет, 344006, Ростов-на-Дону, Россия
avnasedkin@sfedu.ru*

Работа посвящена компьютерному моделированию в конечно-элементном пакете ACELAN-COMPOS многомасштабных пористых пьезоэлектрических материалов. Предлагаемая методика основана на моделях микро- и наноразмерных материалов с интерфейсными эффектами, методе эффективных модулей, моделировании представительных объемов и использовании технологий метода конечных элементов.

**Models and software tools for determining the effective properties of
porous piezoceramics taking into account the internal structure
by methods of effective moduli and finite elements**

A.V. Nasedkin

*Southern Federal University, 344006, Rostov-on-Don, Russia
avnasedkin@sfedu.ru*

This study deals with computer modelling in finite package ACELAN-COMPOS of multiscale porous piezoelectric materials. The proposed methodology is based on models of micro- and nanoscale materials with interface effects, the method of effective moduli, the modeling of representative volumes, and the use of technologies of the finite element method.

В докладе обсуждаются проблемы дизайна пористых пьезоэлектрических материалов на различных масштабных уровнях [1, 2]. Пусть $\Omega = \Omega^{(m)} \cup \Omega^{(p)}$ – представительный объем двухфазного композита, где объем $\Omega^{(m)}$ – пьезоэлектрическая матрица, а $\Omega^{(p)}$ – совокупность пор. Для моделирования наноразмерных эффектов по теории Гуртина – Мурдоха и ее обобщений задаются поверхностные поля на интерфейсных границах $\Gamma^s = \partial\Omega^{(m)} \cap \partial\Omega^{(p)}$. В соответствии с методом эффективных модулей рассмотрим в Ω краевую задачу статической теории пьезоэлектричества относительно перемещений $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ и электрического потенциала $\varphi(\mathbf{x})$

$$\mathbf{L}^T(\nabla) \cdot \mathbf{T} = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = 0, \quad \mathbf{x} \in \Omega, \quad (1)$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{c} \cdot \mathbf{S} - \mathbf{e}^T \cdot \mathbf{E}, \quad \mathbf{D} = \mathbf{e} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{E}, \quad \mathbf{S} = \mathbf{L}(\nabla) \cdot \mathbf{u}, \quad \mathbf{E} = -\nabla \varphi, \quad (2)$$

$$\mathbf{L}^T(\nabla) = \begin{bmatrix} \partial_1 & 0 & 0 & 0 & \partial_3 & \partial_2 \\ 0 & \partial_2 & 0 & \partial_3 & 0 & \partial_1 \\ 0 & 0 & \partial_3 & \partial_2 & \partial_1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \nabla = \begin{Bmatrix} \partial_1 \\ \partial_2 \\ \partial_3 \end{Bmatrix}, \quad (3)$$

$$\mathbf{L}^T(\mathbf{n}) \cdot [\mathbf{T}] = \mathbf{L}^T(\nabla^s) \cdot \mathbf{T}^s, \quad \mathbf{n} \cdot [\mathbf{D}] = \nabla^s \cdot \mathbf{D}^s, \quad \nabla^s = \nabla - \mathbf{n}(\partial / \partial n), \quad \mathbf{x} \in \Gamma^s, \quad (4)$$

$$\mathbf{T}^s = \mathbf{c}^s \cdot \mathbf{S} - \mathbf{e}^{sT} \cdot \mathbf{E}^s, \quad \mathbf{D}^s = \mathbf{e}^s \cdot \mathbf{S} + \mathbf{\kappa}^s \cdot \mathbf{E}^s, \quad \mathbf{S}^s = \mathbf{L}(\nabla^s) \cdot (\mathbf{I} - \mathbf{n} \otimes \mathbf{n}) \cdot \mathbf{u}, \quad \mathbf{E}^s = -\nabla^s \varphi, \quad (5)$$

$$\mathbf{u} = \mathbf{L}^T(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{S}_0, \quad \varphi = -\mathbf{x} \cdot \mathbf{E}_0, \quad \mathbf{x} \in \Gamma = \partial\Omega. \quad (6)$$

Здесь $\mathbf{T} = \{\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}, \sigma_{23}, \sigma_{13}, \sigma_{12}\}$, $\mathbf{S} = \{\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{33}, 2\varepsilon_{23}, 2\varepsilon_{13}, 2\varepsilon_{12}\}$ – массивы напряжений σ_{ij} и деформаций ε_{ij} , \mathbf{D} и \mathbf{E} – векторы электрической индукции и напряженности электрического поля; $\mathbf{c} = \mathbf{c}^E$ – 6×6 матрица модулей жесткости; \mathbf{e} – 3×6 матрица

пьезомодулей; $\mathbf{k} = \mathbf{k}^s = \boldsymbol{\varepsilon}^s$ – 3×3 матрица диэлектрических проницаемостей; \mathbf{S}_0 , \mathbf{E}_0 – постоянные шестимерный массив и вектор, соответственно.

Соотношения (4), (5) на Γ^s используются только в моделировании композитов на наноуровне. В (4), (5) поверхностные поля и модули отмечены верхним индексом s ; $[(\dots)] = (\dots)^{(m)} - (\dots)^{(p)}$ – скачок соответствующей величины через Γ^s ; \mathbf{n} – вектор единичной нормали к Γ^s , внешней по отношению к $\Omega^{(m)}$. При отсутствии условий (4), (5) задача (1)–(3), (6) является задачей гомогенизации для композита с обычными размерами пор.

В случае композита произвольного класса анизотропии для определения его эффективных модулей $c_{\beta\zeta}^{\text{eff}}$, $e_{i\zeta}^{\text{eff}}$, κ_{ij}^{eff} требуется решить девять задач (1)–(6), отличающихся краевыми условиями (6), в которых лишь одну из компонент $S_{0\gamma}$, E_{0k} , ($\gamma = 1, 2, \dots, 6$; $j = 1, 2, 3$) следует положить отличной от нуля (δ_{ij} – символ Кронекера):

$$\text{— задачи I – VI } (\zeta = 1, 2, \dots, 6), S_{0\gamma} = S_0 \delta_{\zeta\gamma}, \mathbf{E}_0 = 0 \Rightarrow c_{\beta\zeta}^{\text{eff}} = \langle T_\beta \rangle / S_0, e_{i\zeta}^{\text{eff}} = \langle D_i \rangle / S_0, \quad (7)$$

$$\text{— задачи VII – IX } (j = 1, 2, 3), \mathbf{S}_0 = 0, E_{0j} = E_0 \delta_{jk} \Rightarrow e_{j\beta}^{\text{eff}} = -\langle T_\beta \rangle / E_0, \kappa_{ij}^{\text{eff}} = \langle D_i \rangle / E_0, \quad (8)$$

где $\beta = 1, 2, \dots, 6$; $i = 1, 2, 3$; $\langle (\bullet) \rangle = (1/|\Omega|) \left(\int_\Omega (\bullet) d\Omega + \int_{\Gamma^s} (\bullet)^s d\Gamma \right)$.

Для численного решения задач гомогенизации (1)–(8) на кафедре математического моделирования ЮФУ разрабатывается конечно-элементный пакет ACELAN-COMPOS. В пакете реализованы алгоритмы 3-3 связности, поддерживающие связанность двух фаз; алгоритм 3-0 связности, создающий гранулированные структуры; а также другие алгоритмы. Разработаны алгоритмы автоматизированного поиска объемных элементов, контактирующих с межфазными границами и размещения на них оболочечных элементов, имитирующих наличие поверхностных эффектов для наноразмерных пор. Для пьезокерамических материалов реализован алгоритм задания на поверхностных элементах, параллельных координатным осям, материальных свойств, наследующих структуру анизотропии соседних объемных элементов. Примеры кубических представительных объемов, построенных по двум алгоритмам, приведены на рис. 1. Здесь (а), (б) – объем 3-0 связности, (в), (г) – объем 3-3 связности, (а), (в), – полные объемы, (б), (г) – поверхностные элементы с различной ориентацией нормалей.

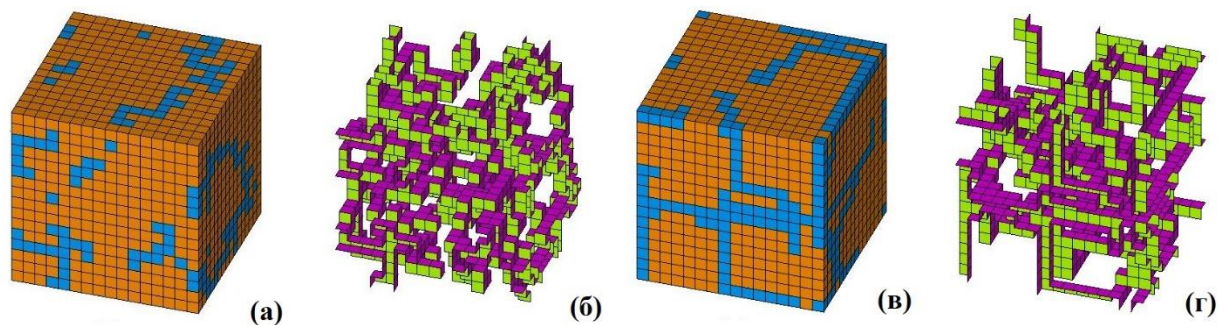


Рисунок 1. Примеры представительных объемов ACELAN-COMPOS.

В докладе обсуждаются различные этапы расчета эффективных свойств пористых пьезоэлектрических материалов и отмечается, что внутренняя структура композитов существенно влияет на их эффективные свойства.

Работа выполнена при поддержке гранта Правительства РФ № 075-15-2019-1928 и гранта РФФИ № 16-58-48009.

1. N.V. Kurbatova, D.K. Nadolin, A.V. Nasedkin, et al, Analysis and Modelling of Advanced Structures and Smart Systems, *Advanced Structured Materials* **81**, Eds. H. Altenbach, E. Carrera, G. Kulikov (Springer, Singapore) **5**, 69 (2018).
2. A. Nasedkin, *Advanced Materials. Springer Proceedings in Materials* **6**, Eds. I.A. Parinov, S.-H. Chang, B.T. Long (Springer, Singapore), **26**, 311 (2020).

Эффективные свойства пьезокерамики с металлическими включениями: численный анализ

А.В. Наседкин¹, А.А. Наседкина¹, М.Э. Нассар^{1,2}, А.Н. Рыбняец¹

¹Южный федеральный университет, 344006, Ростов-на-Дону, Россия
avnasedkin@sfnedu.ru

²Университет Менуфия, 32952, Эль-Менуфия, Египет

Проведено конечно-элементное исследование эффективных свойств пьезокерамики PZT-5A с включениями из платины. Отмечено возрастание эффективных модулей жесткости, продольного и сдвигового пьезомодулей напряжений и существенный рост диэлектрических проницаемостей при увеличении доли включений.

Effective properties of piezoceramics with metal inclusions: numerical analysis

A.V. Nasedkin¹, A.A. Nasedkina¹, M.E. Nassar^{1,2}, A.N. Rybyanets¹

¹Southern Federal University, 344006, Rostov-on-Don, Russia
avnasedkin@sfnedu.ru

²Menoufia University, 32952, Menouf, Egypt

A finite element study of effective properties of PZT-5A piezoceramics with Pt inclusions was carried out. An increase of effective stiffness moduli, longitudinal and shear piezoelectric stress moduli, and a significant growth of dielectric constants with an increase in the fraction of inclusions are noted.

Композиты пьезокерамика/металл исследовались в ряде работ [1, 2] и др. Добавление металлических включений позволяет повысить прочностные свойства композита и существенно увеличить его диэлектрические проницаемости. В настоящей работе свойства композита на основе керамики PZT-5A с включениями из платины Pt определялись численно на основе методов эффективных модулей и конечных элементов.

Для определения эффективных свойств пьезокомпозита использовался конечно-элементный комплекс ANSYS и следующая методология. На первом этапе создавался представительный объем композита 3-0 связности из пьезоэлектрических конечных элементов с двумя типами материальных свойств. Элементам матрицы композита присваивались материальные свойства пьезокерамики PZT-5A, а элементам включений – свойства платины. При решении задачи гомогенизации платина рассматривалась как пьезоэлектрический материал с соответствующими упругими модулями, с пренебрежимо малыми пьезомодулями и с очень большой диэлектрической проницаемостью. Представительный объем строился в форме регулярной сетки элементов аналогично [3, 4]. Вначале генерировалась базовая ячейка размера $l_c \times l_c \times l_c$ из 27 элементов с материальными свойствами матрицы. В центре располагался кубический элемент, который потенциально мог быть включением, с ребром $l_p = k_p l_c$, где $k_p < 1$. Этот элемент окружался 26 гексаэдрами (Рис. 1). Полученная ячейка n_c раз копировалась вдоль каждой оси. Итоговый массив содержал n_c^3 ячеек. Далее, исходя из процента включений p , генератором случайных чисел выбиралось нужное число центральных элементов, и их модули заменялись на модули платины. В расчетах были приняты параметры: $n_c = 15$, $k_p = 0.7, 0.8, 0.9$. Приведенные на Рисунке 2 примеры представительных объемов, построенные при $n_c = 10$, $p = 5\%$, $k_p = 0.7$ и 0.9 , демонстрируют, что при одинаковом проценте включений множителем k_p можно контролировать размеры включений по отношению к размеру объема и минимальное расстояние между включениями.

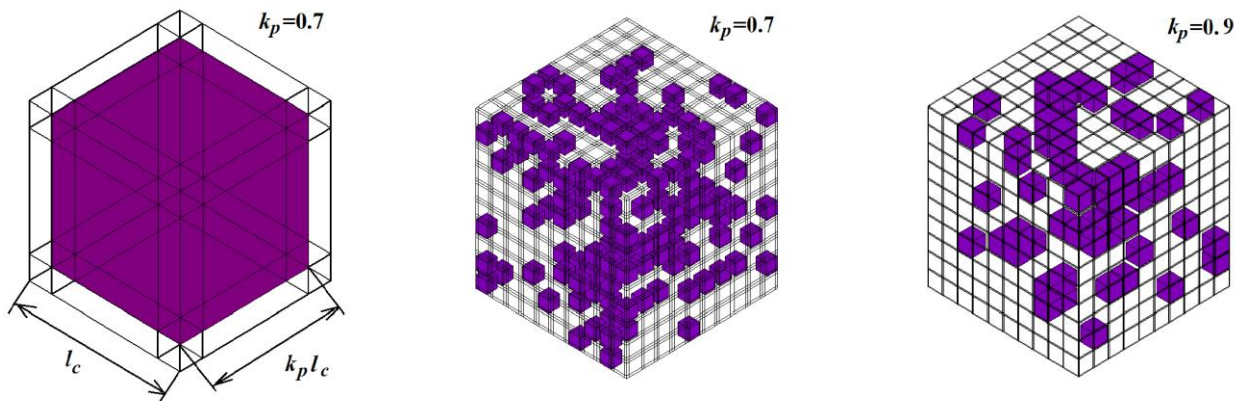


Рисунок 1. Базовая ячейка (слева) и примеры представительного объема их 27000 элементов, содержащего 146 элементов-включений при $k_p=0.7$ и 69 элементов при $k_p=0.9$.

Далее по методам эффективных модулей и конечных элементов в ANSYS решались задачи гомогенизации и вычислялся полный набор эффективных модулей. Некоторые из результатов представлены на Рис. 2, где через $r(\dots)$ обозначены значения эффективных модулей, отнесенные к соответствующим модулям сплошной пьезокерамики.

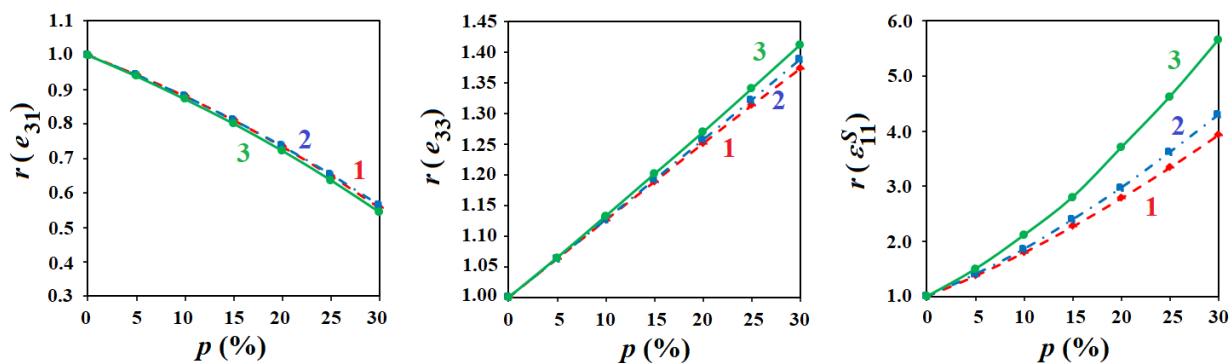


Рисунок 2. Зависимости модулей от доли включений p : 1 – $k_p=0.7$, 2 – $k_p=0.8$, 3 – $k_p=0.9$.

Как видно, эффективные пьезомодули демонстрируют различные зависимости от процента включений p . Если относительный поперечный пьезомодуль $r(e_{31})$ убывает с ростом p , то продольный пьезомодуль $r(e_{33})$ существенно возрастает. Также и в похожих пределах возрастают сдвиговый пьезомодуль $r(e_{15})$ и модули жесткости $r(c_{\alpha\beta}^E)$. Еще более сильный рост наблюдается у диэлектрических констант $r(\epsilon_{ii}^S)$. При этом значения эффективных пьезомодулей и модулей жесткости достаточно слабо зависят от коэффициента k_p , т. е. фактически от относительных размеров включений и минимального расстояния между ними. Однако диэлектрические проницаемости значительно более сильно зависят от размеров включений. Если еще добавить в модель возможности учета неоднородной и интерфейсной поляризации, то эти зависимости станут еще более существенны.

Работа выполнена при поддержке гранта Правительства РФ № 075-15-2019-1928 и гранта РФФИ № 16-58-48009.

1. H. Du, X. Lin, H. Zheng, B. Qu, Y. Huang, D. Chu, *J. Alloy Compd.* **663**, 848 (2016).
2. K. Takagi, J.-F. Li, S. Yokoyama, R. Watanabe, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 1577 (2003).
3. A. Nasedkin, A. Nasedkina, A. Rybyanets, *Ferroelectrics* **508**, 100 (2017).
4. А.В. Наседкин, А.А. Наседкина, А.Н. Рыбянец, *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures* **5**, 38 (2018).

Модифицированная теория модуляции Уизема для длинной линии с сегнетоэлектрическими конденсаторами

А.М.-З. Агаларов¹, А.Э. Рассадин²

¹*Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, 367015, Махачкала, Россия*

²*Нижегородское математическое общество, 603950, Нижний Новгород, Россия
brat_ras@list.ru*

В докладе модулированные волны электрического заряда в однородной цепочке с сегнетоэлектрическими конденсаторами описаны в рамках асимптотического решения нелинейного уравнения Клейна-Гордона-Фока, построенного на основе автомодельного решения этого уравнения с медленно изменяющимися амплитудой и фазой.

The modified Whitham modulation theory for transmission line with ferroelectric capacitors

A.M.-Z. Agalarov¹, A.E. Rassadin²

¹*Institute of Physics n.a. H.I. Amirchanov of DFRC of RAS, 367015, Makhachkala, Russia*

²*Nizhny Novgorod Mathematical Society, 603950, Nizhny Novgorod, Russia
brat_ras@list.ru*

In the report modulated waves of electric charge in homogeneous circuit with ferroelectric capacitors have been described in the framework of asymptotic solution of the nonlinear Klein-Gordon-Fock equation constructed on the basis of automodelling solution of this equation with slowly changing amplitude and phase.

В последнее время во всём мире ведутся интенсивные исследования в области интегрированных сегнетоэлектриков [1]. Эта активность мотивирована ожиданием развития нового поколения систем обработки и передачи информации на основе объединения сегнетоэлектрических материалов с технологиями современной микроэлектроники [2]. В частности, при разработке фазированных антенных решёток для таких систем большое число исследователей предприняло целый ряд успешных попыток создания необходимых для этих фазированных антенных решёток эффективных сегнетоэлектрических фазовращателей [3, 4]. Но все эти работы носят экспериментальный характер. Между тем для автоматизированного проектирования фазированных антенных решёток нового типа нужны эффективные теоретические модели подобных фазовращателей, существенным образом учитывающие нелинейность сегнетоэлектрика.

В представленном докладе в качестве модели такого фазовращателя рассмотрена однородная цепочка, состоящая из $N + 1$ одинаковых четырёхполюсников, каждый из которых содержит индуктивность, сегнетоэлектрический конденсатор с дифференциальной ёмкостью, зависящий от электрического заряда на его обкладках, включённый последовательно с индуктивностью, и обычный конденсатор с положительной ёмкостью. В случае $N \gg 1$ уравнение для безразмерного заряда $u(x, t)$ в ячейке этой цепочки с безразмерной координатой x имеет вид:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + u + u^3 = 0. \quad (1)$$

Усреднённый лагранжиан Уизема для уравнения (1) равен:

$$\Lambda[\psi, h] = \sqrt{\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)^2 - \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2} \cdot I(h) - h, \quad (2)$$

где $\psi(x, t)$ и $h(x, t)$ – локальная фаза и энергия модулированной волны соответственно, а

$$I(h) = \frac{4}{3 \cdot \pi} \cdot \frac{(1 - k^2(h)) \cdot K(k(h)) - (1 - 2 \cdot k^2(h)) \cdot E(k(h))}{(1 - 2 \cdot k^2(h))^{3/2}} \quad (3)$$

– переменная действия, выражающаяся через полные эллиптические интегралы 1-го и 2-го рода с модулем $k(h) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{1 - \frac{1}{\sqrt{1+4 \cdot h}}}$. График функции (3) приведён на Рисунке 1.

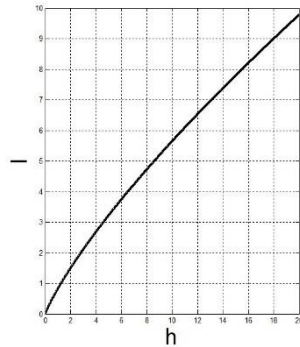


Рисунок 1. Переменная действия в зависимости от энергии h .

Далее в рамках модифицированной теории модуляции Уизема, предложенной в работах [5, 6], локальная частота и волновой вектор модулированной волны параметризуются новой неизвестной функцией $\phi(h)$ следующим образом:

$$-\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{I'(h)} \cdot ch\phi(h) \quad \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{1}{I'(h)} \cdot sh\phi(h). \quad (4)$$

Из требования согласованности уравнения Эйлера-Лагранжа для функционала (2) с условием равенства смешанных производных от функций (4) определяется функция

$$\phi(h) = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot arsh(2 \cdot \sqrt{h}) + Const,$$

а затем и квазилинейное уравнение переноса для энергии модулированной волны $h(x, t)$:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{I'(h) \cdot th\phi(h) + I(h) \cdot \phi'(h)}{I'(h) + I(h) \cdot \phi'(h) \cdot th\phi(h)} \cdot \frac{\partial h}{\partial x} = 0.$$

Важным условием успешного вхождения предприятий российской электроники на рынок радиоэлектронных приборов на основе интегрированных сегнетоэлектриков является наличие у них систем автоматизированного проектирования таких приборов, полностью открытых для отечественного пользователя. Результаты, изложенные в этом докладе, могут служить теоретическим обоснованием ряда ключевых фрагментов таких систем.

Работа А.Э. Рассадина поддержана грантом РФФИ № 18-08-01356-а.

1. К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.А. Потапов, И.В. Ракуть, А.Э. Рассадин, А.С. Сигов, *Радиолокация. Результаты теоретических и экспериментальных исследований 2* (Радиотехника), 260 (2019).
2. К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов, *Интегрированные сегнетоэлектрические устройства* (Энергоатомиздат) 7 (2011).
3. Вас.М. Мухортов, С.И. Масычев, А.В. Чуб, В.М. Мухортов, Ю.И. Головкин, *Радиотехника и электроника* **52**, 1402 (2007).
4. R.R. Romanofsky, J. Bernhard, F.W. van Keuls, F.A. Miranda, G. Washington, C. Canedy, *IEEE Transactions*. МТТ **48**, 246 (2000).
5. О.С. Костромина, А.А. Потапов, И.В. Ракуть, А.Э. Рассадин, *Учёные записки физического факультета Московского университета* **6**, 1760703 (2017).
6. Е.С. Алексеева, А.Э. Рассадин, *Океанологические исследования* **47**, 12 (2019).

Моделирование пьезоэлектрического преобразования энергии

П.В. Юдин^{1,2}, А. Дейнека², М.С. Бобров² М.Ю. Хребтов²

¹*Институт Физики Чешской Академии Наук, 18221, Прага, Чехия*
yudin@fzu.cz

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

Пьезоэлектричество наряду с термоэлектричеством является прямым способом преобразования тепла в электроэнергию. В данной работе методом фазового поля моделировалось преобразование энергии в тонкой пленке сегнетоэлектрика. Так же рассмотрены гидро/газодинамические аспекты оптимального устройства преобразователя.

Modeling the pyroelectric energy harvesting

P.V. Yudin^{1,2}, A. Dejneka¹, M.S. Bobrov², M. Yu. Hrebtov²

¹*Institute of Physics of the AS CR v.v.i., 18221, Prague, Czech Republic*
yudin@fzu.cz

²*Kutateladze Institute of Thermophysics, SB RAS, 630090, Novosibirsk, Russia*

Pyroelectricity, along with thermoelectricity, is a direct method of converting heat into electricity. In this work, we simulate the energy conversion in a thin ferroelectric film using the phase field method. The fluid-dynamic aspects of the optimal converter device are also considered.

Преобразование энергии в электричество из тепла является перспективным вариантом питания автономных устройств. Такое преобразование может быть напрямую осуществлено с использованием эффекта Зеебека или с использованием пьезоэлектрического эффекта. В отличие от термоэлектрических преобразователей, в пьезоэлектрических используется изменения температуры во времени. Их максимальный КПД по оценкам может составлять до 50% от КПД Карно [1]. Рабочим элементом преобразователя выступает пластинка сегнетоэлектрика. В результате термодинамических циклов, где ее температура изменяется одновременно с напряжением на образце, происходит преобразование энергии. Для достижения наибольшей мощности на единицу веса образца, мы рассматриваем высокочастотные циклы в диапазоне 10^2 - 10^3 Гц, с синусоидальным изменением параметров [2]. Представлены результаты моделирования методом фазового поля пьезоэлектрического преобразования тонкими пленками $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$ с использованием программного обеспечения «Comsol Multiphysics». Моделирование иллюстрирует влияние наноразмерных элементов, таких как границы зерен/колонн и доменных стен, на процесс пьезоэлектрического преобразования. Показано, что переключение сегнетоэлектрика крайне негативно сказывается на производимой мощности, а оптимальными являются термодинамические циклы, в которых сегнетоэлектрик остается в монодоменном состоянии. При этом наибольшая удельная мощность вырабатывается при асимметричном биполярном цикле, границы которого определяются коэрцитивным полем с одной стороны и напряжением пробоя с другой стороны.

С точки зрения гидродинамики показана достижимость термодинамических циклов в диапазоне 10^2 - 10^3 Гц при сантиметровых размерах пластин и скоростях потока порядка 10 м/с. Предложен способ генерации электроэнергии при помещении генератора в вихревой след за обтекаемым нагретым телом [3]. Для оптимального цикла плотность мощности 2 кВт / кг рассчитывается для системы, работающей на частоте 200 Гц.

1. G. Sebald et al, *Smart Mater. Struct.* **18**, 125006 (2009).
 2. E. Maheux, et al. *Appl. Phys. Lett.* **111**, 233903 (2017).
- Патент RU 2704982C1 (2019).

Исследование временной эволюции зависимости электрической энергии от поляризации кристалла Rb_2ZnCl_4 в сегнетоэлектрической фазе вблизи точки Кюри

В.В. Горбатенко¹, Б.Н. Прасолов², С.А. Горбатенко³, Н.В. Даценко⁴

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 394026, Воронеж, Россия

²ООО «Инвестиции и технологии», 394026, Воронеж, Россия
vlgorbatenko@mail.ru

³ФГБОУ ВО «Воронежский государственный институт физической культуры», 394036, Воронеж, Россия

⁴ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», 394036, Воронеж, Россия

Методом гармонического анализа был исследован процесс реполяризации кристалла Rb_2ZnCl_4 вблизи температуры Кюри. Установлено, что во время релаксации происходит значительное изменение формы потенциального рельефа зависимости электрической энергии единицы объема исследуемого образца от измеренной в динамике поляризации.

The time evolution investigation of the electric energy dependence on the Rb_2ZnCl_4 crystal polarization in the ferroelectric phase near the Curie point

V.V. Gorbatenko¹, B.N. Prasolov², S.A. Gorbatenko³, N.V. Datsenko⁴

¹Voronezh State Technical University, 394026, Voronezh, Russia

²LLC "Investments and technologies", 394026, Voronezh, Russia (e-mail: vlgorbatenko@mail.ru)

³Voronezh State Institute of Physical Culture, 394036, Voronezh, Russia

⁴Voronezh State University of Engineering Technologies, 394036, Voronezh, Russia

The Rb_2ZnCl_4 crystal repolarization process near the Curie temperature was studied by the harmonic analysis method. It is found that during relaxation there is a significant change of the electric energy dependence potential relief shape of the sample under study unit volume on the polarization measured in the dynamics.

В работе [1] методом гармонического анализа процесса реполяризации кристаллов Rb_2ZnCl_4 из величины напряженности поля насыщения (E_k) выделены две составляющие: E_c и E_0 . Составляющая E_c , называемая коэрцитивным полем, обусловлена потерями, возникающими в исследуемом образце, то есть, когда напряженность электрического поля, приложенного к образцу, становится равной величине E_c , поляризация (P_x) достигает нулевого значения. Величина напряженности поля переключения $E_0 = E_k - E_c$ соответствует величине напряженности поля, которую нужно добавить к E_c , чтобы обеспечить практически полную монодоменизацию исследуемого образца. В работах [1-4] было показано, что, если при изотермической выдержке образцов кристаллов Rb_2ZnCl_4 в сегнетоэлектрической фазе (СФ), подключить переменное электрическое поле (E_{\sim}) с частотой порядка 20 кГц и амплитудой (E_m) выше E_k , то после отключения E_{\sim} наблюдается релаксация E_k . «Электрополевым отжигом» приводит к уменьшению E_k , что подтверждает процесс освобождения доменных границ (ДГ) от дефектов. После выключения E_{\sim} происходит увеличение E_k , то есть обратный процесс - процесс закрепления ДГ дефектами. В работе [4] была изучена временная эволюция петель диэлектрического гистерезиса методом гармонического анализа после воздействия на

образец E_{\sim} . Анализ временной эволюции петель диэлектрического гистерезиса показал, что имеет место релаксация величины напряженности поля E_c , а значение напряженности поля переключения E_0 остается практически неизменным. На основе изучения динамики процессов переполаризации в кристаллах группы A_2BX_4 в СФ в окрестности температуры фазового перехода (T_c) в работе [5], согласно теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира, была построена статическая зависимость плотности электрической энергии (W_c) от поляризации (P_c), обусловленной емкостной плотностью тока.

В настоящей работе было проведено исследование временной эволюции формы рельефа зависимости $W_c(P_c)$ в процессе релаксации доменной структуры после выведения ее из состояния равновесия переменным электрическим полем E_{\sim} при изотермической выдержке образцов кристаллов Rb_2ZnCl_4 в СФ вблизи T_c . На Рисунке 1 показана временная эволюция формы потенциального рельефа $W_c(P_c)$. Зависимости $W_c(P_c)$ были сняты в установившемся режиме (кривая 1), через 10 секунд после отключения E_{\sim} (кривая 2) и сразу же после отключения E_{\sim} (кривая 3). Из анализа временной зависимости $W_c(P_c)$ следует, что форма потенциального рельефа зависимости $W_c(P_c)$ соответствует теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира, то есть имеет два минимума $W_c(P_c)$ сразу же после отключения E_{\sim} (кривая 3).

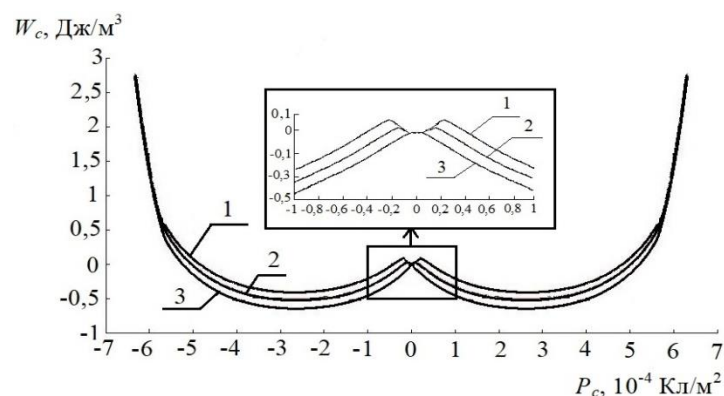


Рисунок 1. Временная эволюция формы потенциального рельефа зависимости $W_c(P_c)$, снятых в установившемся режиме (кривая 1), через 10 секунд после отключения E_{\sim} (кривая 2) и сразу же после отключения E_{\sim} (кривая 3).

В процессе релаксации доменной структуры, после выведения ее из положения равновесия полем E_{\sim} , на зависимости $W_c(P_c)$ появляется третий минимум при $P_c = 0$. Чем больше диэлектрические потери, связанные с увеличением E_c , тем более явно он проявляется.

1. В.В. Горбатенко, В.И. Кудряш, Б.Н. Прасолов, С.А. Горбатенко, *Изв. РАН сер. физ.* **75**, 10 (2011).
2. S.A. Gridnev, V.V. Gorbatenko, B.N. Prasolov, *Ferroelectrics* **143**, 1 (1993).
3. С.А. Гриднев, В.В. Горбатенко, Б.Н. Прасолов, *Изв. РАН сер. физ.* **57**, 3 (1993).
4. B.N. Prasolov, V.V. Gorbatenko, I.A. Safonova, *Ferroelectrics* **186**, 231 (1996).
5. В.В. Горбатенко, Б.Н. Прасолов, С.А. Горбатенко, *Изв. РАН сер. физ.* **83**, 9 (2019).

Влияние поля смещения на диэлектрический отклик сегнетокерамики ВРТС в области сегнетоэлектрического фазового перехода

А.И. Бурханов¹, Р.В. Диков¹, К. Борманис²

¹Волгоградский государственный технический университет, 400074, Волгоград, Россия
burkhanov@inbox.ru

²Институт Физики твердого тела Латвийского Университета, LV-1063, Рига, Латвия

Исследован характер диэлектрического отклика в сегнетокерамике $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$ с различным содержанием примеси Co_2O_3 при воздействии постоянного смещающего поля E_- в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

Effect of a bias field on the dielectric response of ferroceramics ВРТС in the region of ferroelectric phase transition

A.I. Burkhanov¹, R.V. Dikov¹, K. Bormanis²

¹Volgograd State Technical University, 400074, Volgograd, Russia
burkhanov@inbox.ru

²Institute of Solid State Physics, University of Latvia, LV-1063, Riga, Latvia

The character of the dielectric response in $\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3$ ferroceramics with a different content of Co_2O_3 impurity under the influence of a constant bias field E_- in the region of the ferroelectric phase transition is studied.

Для исследования диэлектрического отклика использовались образцы $(1-x)\text{Ba}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{TiO}_3 + \text{Co}_2\text{O}_3$ - (ВРТС) при $x=0$; $x=0,5$ и $x=1$ wt%, изготовленные по технологии твёрдофазного синтеза с последующим спеканием в атмосферных условиях. Отклик исследовался на плоскопараллельных образцах толщиной $d = 0.5$ мм, $S = 15$ мм², с возжёнными электродами из серебра. Измерение диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ на частоте 1kHz осуществлялось при помощи установки мостового типа.

Рисунок 1 иллюстрирует температурную зависимость обратной диэлектрической проницаемости $1/\varepsilon'(T)$ в составе керамики без кобальта в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

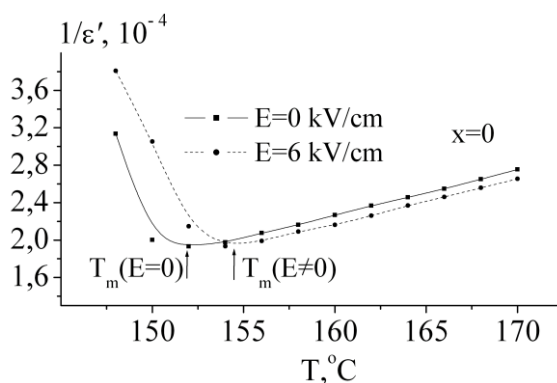


Рисунок 1. Температурные зависимости $1/\varepsilon'(T)$ в сегнетокерамике ВРТС с содержанием примеси кобальта $x=0$ при значениях смещающего поля $E_- = 0$ и $E_- = 6$ кВ/см (стрелки указывают положение температуры максимума диэлектрической проницаемости).

Установлено, что присутствие примеси Co от 0,5 до 1 wt% приводит к уменьшению величины смещения температуры максимума диэлектрической проницаемости при подключении E_- к образцу, что связывается с уменьшением воздействия E_- при увеличении объемного заряда, вызываемого присутствием примеси кобальта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90216.

Эволюция АСМ изображений и их пространственно-временных корреляционных функций для доменной структуры кристаллов группы ТГС вблизи T_C

О.М. Голицына, С.Н. Дрождин, В.О. Лесникова

*Воронежский государственный университет, 394018, Воронеж, Россия
sndrozhdin@mail.ru*

С использованием пространственно-временных корреляционных функций проанализирована эволюция доменной структуры кристаллов чистого ТГС, ТГС с примесными (L, α -аланин, хром, фосфор) и с радиационными (рентгеновское облучение) дефектами, визуализированной методом АСМ в интервале температур $\Delta T_C = T_C - T \approx 1^\circ\text{C}$

Evolution of AFM images and their space-time correlation functions for the domain structure of the TGS group crystals near T_C

O.M. Golitsyna, S.N. Drozhdin, V.O. Lesnikova

*Voronezh State University, 394018, Voronezh, Russia
sndrozhdin@mail.ru*

Using space-time correlation functions, the evolution of the domain structure of crystals of pure TGS, TGS with impurity (L, α -alanine, chromium, phosphorus) and radiation (X – ray irradiation) defects, visualized by means of AFM technique in the temperature range $\Delta T_C = T_C - T \approx 1^\circ\text{C}$, was analyzed.

В работе исследовалась эволюция доменной структуры, возникающей в кристаллах ТГС (чистых и с дефектами разного типа) после кратковременной (30 мин) выдержки образца в парафазе (при $T = 60^\circ\text{C}$) и его последующего перевода в сегнетоэлектрическую фазу до температуры наблюдения, заданной в интервале шириной $\Delta T_C = T_C - T \approx 1^\circ\text{C}$. Доменные картины были получены с помощью атомного силового микроскопа Solver P47 Pro с использованием кантилеверов NSG11/TiN в контактном режиме пьезоэлектрического отклика.

180° доменную структуру правомерно рассматривать как двухфазную систему, каждая фаза которой (домены с противоположной ориентацией вектора P_s) описывается скалярным параметром порядка P , принимающим значения $+1$ и -1 (формализм двумерной модели Изинга). Эволюция неравновесной доменной структуры, возникшей в результате сегнетоэлектрического фазового перехода, при постоянной температуре $T < T_C$ может быть проанализирована с помощью пространственно-временных корреляционных функций $C(r, t) = \langle P(r, t)P(0, t) \rangle$, которые в настоящей работе были рассчитаны для всех исследованных кристаллов ТГС вдоль кристаллографических направлений $[001]$ и $[100]$. Количественный анализ эволюции доменной структуры исследованных кристаллов осуществлялся по временным зависимостям характеристической длины L_c - расстояния, на котором абсолютное значение корреляционной функции $C(r=L_c, t) = 0.5$. Зависимость $L_c(t)$ являются степенной $L_c(t) \sim (t - t_0)^a$, где t_0 - время перехода образца через точку Кюри. Это поведение согласуется с полученным для кинетики фазового упорядочения скалярных систем иной природы [1], а также для кристаллов ТГС вдали от температуры фазового перехода [2], и, вероятно, оно является универсальным.

Доменным структурам исследованных кристаллов ТГС присуща слабая пространственная корреляция одинаково ориентированных доменов в начальные моменты времени и при температурах наиболее близких к точке Кюри. С течением времени и при понижении температуры в исследованном температурном интервале $\Delta T_C = 1,0^\circ\text{C}$ коррелированность доменных структур усиливаются. Наименьшая степень корреляции при

одинаковых условиях наблюдения присуща кристаллам ТГС с примесными и радиационными дефектами.

Характеристическая длина $L_c(t)$, и средний размер доменов $\langle w \rangle(t)$ увеличиваются со временем по степенному закону с близкими по величине показателями степени. Изменение (уменьшение) абсолютных значений показателей степени этих временных зависимостей при удалении от точки Кюри в исследованном температурном интервале есть следствие перехода доменной структуры кристаллов ТГС в процессе ее эволюции от неконсервативного состояния к консервативному.

Развитие полосчатой доменной структуры исследованных кристаллов ТГС анизотропно: оно происходит более интенсивно в кристаллографическом направлении [100] и менее - вдоль [001], что определяется большей кривизной доменных границ в направлении [100].

Корреляционные функции доменных картин всех исследованных кристаллов ТГС, представленные для разных моментов времени в масштабированном виде $C(r,t) = f(r/L_c) \equiv f(x)$, на начальном участке $0 < x < 2$ и вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода имеют универсальный для кинетики упорядочения двухфазных систем со скалярным параметром порядка скейлинговый вид: $f(x) = 1 - 0.5x$ (Рис. 1).

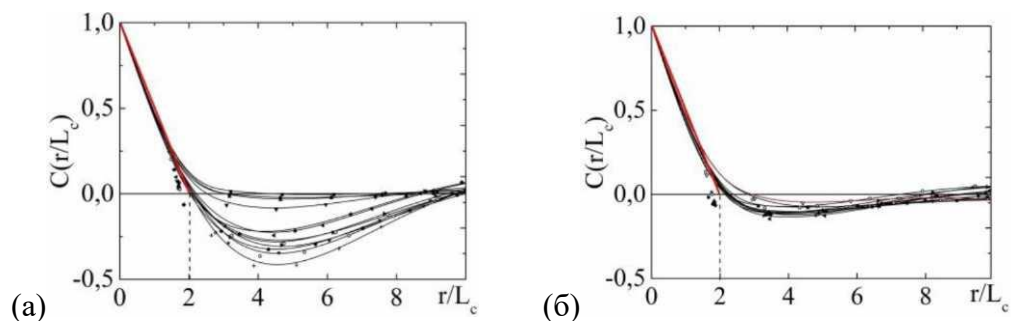


Рисунок 1. Зависимости $C(r, t) = f(r/L_c)$ во временном интервале $2 \div 80$ мин при $\Delta T_C = 1^\circ\text{C}$ для доменных картин: а) кристалла ТГС в направлении [100], б) кристалла АТГС в направлении [001].

1. A.J. Bray, *Advances in Phys.* **43**, 357 (1994).
2. V. Likodimos, V. Labardi, M. Allegrini, *Phys. Rev. B* **61**, 14440 (2000).

Механизм сегнетоэлектрического фазового перехода в ультрадиспергированных частицах нитрита натрия

А.А. Набережнов¹, С.Б. Вахрушев¹, Ю.А. Кумзеров¹, Д.Ю. Чернышев²

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194021, С.-Петербург, Россия
alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

²European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble Cedex 9, France

В работе рассматривается механизм реализации сегнетоэлектрического фазового перехода в нанокompозитных материалах на основе пористых стекол со средним диаметром пор 3 (PG3), 7 (PG7) и 20 (PG20) нм, содержащих нитрит натрия, внедренный в поры матрицы из расплава. Приведены результаты анализа температурной эволюции структуры, амплитуд тепловых колебаний ионов и характерных расстояний между ионами кристаллической структуры в данных нанокompозитах.

Mechanism of ferroelectric phase transition in ultra-dispersed sodium nitrite particles

A.A. Naberezhnov¹, S.B. Vakhrushev¹, Yu.A. Kumzerov¹, D.Yu. Chernyshov²

¹Ioffe Institute, 194021, St-Petersburg, Russia
alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

²European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble Cedex 9, France

Mechanism of ferroelectric phase transition in nanocomposite materials on the base of porous glasses with the average pore diameters 3 (PG3), 7 (PG7) and 20 (PG20) nm with embedded sodium nitrite has been discussed. The results of analysis of temperature evolution of structure, thermal vibrations of ions and interatomic distances are presented for these nanocomposites.

Проведены исследования температурной эволюции структуры частиц нитрита натрия, внедренного в нанопористые боросиликатные стекла с различным средним диаметром пор. Использовались методы дифракции нейтронов и синхротронного излучения, а также метод парной корреляционной функции (Pair Density Function PDF). Ранее было установлено [1-3], что в ультрамалых частицах нитрита натрия происходит кроссовер сегнетоэлектрического фазового перехода (ФП) от первого рода, характерного для массивного NaNO_2 , ко второму, если размер наночастиц менее 50 нм. В то же время механизм смены рода ФП для нанокompозитных материалов (НКМ) оставался не до конца понятным. Именно это и было основной целью данной работы.

В свое время еще в работе [4] были сформулированы 3 возможных механизма ФП в массивном NaNO_2 : (a) - вращение групп NO_2 вокруг оси c , (b) - вращение групп NO_2 вокруг оси a , (c) – туннелирование атомов N через потенциальный барьер между двумя атомами кислорода. В работе [5] были сформулированы следующие ограничения на параметры тепловых колебаний U_{ii} для ионов азота (N) и кислорода (O) для различных моделей:

- для модели (a) $U_{22}(\text{N})$ и $U_{33}(\text{N}) < U_{11}(\text{N})$ и $U_{22}(\text{O})$, $U_{33}(\text{O}) < U_{11}(\text{O})$,
- для модели (b) $U_{11}(\text{N})$ и $U_{22}(\text{N}) < U_{33}(\text{N})$ и $U_{11}(\text{O})$, $U_{33}(\text{O}) < U_{22}(\text{O})$,
- для модели (c) $U_{11}(\text{N})$ и $U_{33}(\text{N}) < U_{22}(\text{N})$ и $U_{11}(\text{O})$, $U_{33}(\text{O}) < U_{22}(\text{O})$.

Позднее было показано, что для массивного нитрита натрия наиболее адекватной является модель (a). Используя предложенный подход, мы провели анализ температурной эволюции тепловых колебаний всех ионов в нитрите натрия. На Рисунке 1 приведены некоторые температурные зависимости среднеквадратичных смещений ионов (RMS) в НКМ на основе пористых стекол со средним диаметром пор 7 нм. Характерный размер наночастиц NaNO_2 в этом НКМ составлял 45 нм. Отметим, что резкий рост RMS начинается

чуть выше 420 К и заканчивается уже в параэлектрической фазе чуть выше 460 К. Этот факт не связан с эффектом размерного плавления, так как и выше 460 К кристаллическая структура сохраняется, кроме того дифракционный размер наночастиц практически не изменяется до $T \sim 480$ К.

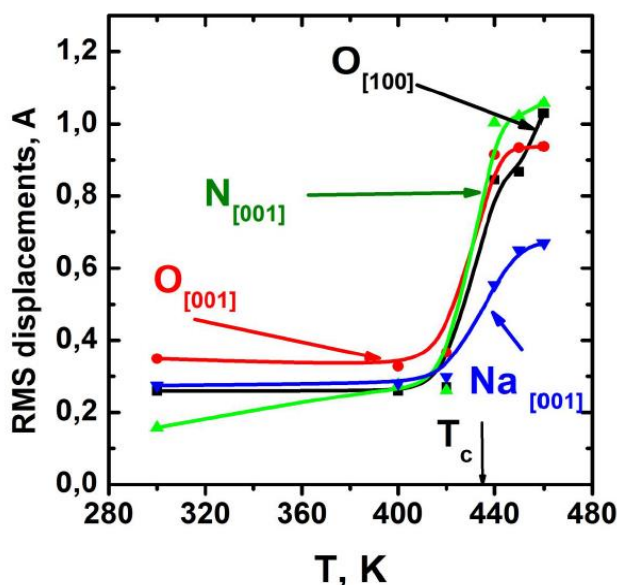


Рисунок 1. Температурные зависимости среднеквадратичных смещений для ионов в НКМ $\text{NaNO}_2+\text{PG7}$ в указанных на рисунке направлениях. Вертикальная стрелка – температура ФП в массивном материале.

Одновременно в области ФП наблюдается резкий рост объема элементарной ячейки и расстояния между ионами, что подтверждено данными по дифракции и из результатов проведенного PDF анализа. Таким образом можно сделать заключение, что 3-х этапный механизм ФП, предложенный в работах [4,6] полностью реализуется и в НКМ на основе PG3 и PG7, причем именно рост амплитуд тепловых колебаний играет принципиальную роль в кроссовере ФП, так как этот рост свидетельствует о значительном изменении потенциального рельефа в НКМ на основе PG3 и PG7. Здесь следует отметить, что условия ограниченной геометрии усиливают процессы, происходящие на этапах 2 и 3. В НКМ на основе PG20 подобных изменений амплитуд тепловых колебаний и существенного роста объема элементарной ячейки не наблюдалось и ФП оставался ФП первого рода.

С.Б. Вахрушев благодарит грант РФФИ БРИКС-т 19-52-80019, Ю.А Кумзеров - РФФИ (грант 19-02-00760), Д.Ю. Чернышев – РФФИ (грант 19-29-12023) за частичную финансовую поддержку при проведении исследований по данной тематике.

1. A. Naberezhnov, A. Fokin, Yu. Kumzerov, A. Sotnikov, S. Vakhrushev, B. Dorner, *Eur. Phys. Jour.E* **12**, s21 (2003).
2. A. Fokin, Yu. Kumzerov, E. Koroleva, A. Naberezhnov, O. Smirnov, M. Tovar, S. Vakhrushev, M. Glazman, *J. Electroceram.* **22**, 270 (2009)
3. A.A. Naberezhnov, O.A. Alekseeva, P.Yu. Vanina, D.Yu. Chernyshov, A.A. Sysoeva, E. Rysiakiewicz-Pasek, *Bull. RAS: Phys.* **82**, 238 (2018).
4. T. Gohda, M. Ichikawa, T. Gustafsson, I. Olovsson, *Phys. Rev. B* **63**, 014101 (2000)
5. K. Komatsu, K. Itoh and E. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jap.* **57**, 2836 (1988)
6. M. Ichikawa, T. Gustafsson, I. Olovsson, *Solid State Comm.* **123**, 135

Скрытые несобственные сегнетоэлектрические фазы для дизайна антисегнетоэлектриков

Н.В. Тер-Оганесян, В.П. Сахненко

*НИИ физики, Южный федеральный университет, 344090, г. Ростов-на-Дону, Россия
teroganesyan@sfnu.ru*

Скрытые несобственные сегнетоэлектрические фазы ответственны за аномальный рост диэлектрической проницаемости при структурном фазовом переходе между centrosymmetric фазами в некоторых кристаллах, что может быть использовано для целенаправленного поиска и дизайна новых антисегнетоэлектриков.

Hidden improper ferroelectric phases for design of antiferroelectrics

N.V. Ter-Oganessian, V.P. Sakhnenko

*Institute of Physics, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia
teroganesyan@sfnu.ru*

Hidden improper ferroelectric phases are responsible for the anomalous increase of the dielectric constant across a structural phase transition between centrosymmetric phases in some crystals, which can be used for targeted search and design of new antiferroelectrics.

Показано, что сильное аномальное увеличение диэлектрической проницаемости при структурном фазовом переходе между двумя centrosymmetric фазами, часто наблюдаемое в различных кристаллах, включая известные антисегнетоэлектрики, происходит из-за наличия скрытых несобственных сегнетоэлектрических фаз. Рассмотрены две феноменологические модели структурных фазовых переходов, качественно иллюстрирующие указанное поведение. В окрестности фазового перехода должны наблюдаться двойные петли гистерезиса в зависимости электрической поляризации от электрического поля, что может быть использовано для целенаправленного поиска и дизайна антисегнетоэлектрических соединений. Предложенный механизм проиллюстрирован теоретическим объяснением недавно обнаруженного антисегнетоэлектрического поведения слоистого перовскита типа Раддлесдена-Поппера $((\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_3)_2\text{CsPb}_2\text{Br}_7$ [1]. Обсуждаются последствия предлагаемых моделей для фазового перехода между фазами R и P в NaNbO_3 [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-12-00205.

1. Z. Wu, X. Liu, C. Ji, L. Li, S. Wang, Y. Peng, K. Tao, Z. Sun, M. Hong, and J. Luo, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 3812 (2019).
2. N.V. Ter-Oganessian, V.P. Sakhnenko, *J. Phys.: Cond. Matter* **32**, 275401 (2020).

Тепловые свойства модельной среды с ион-молекулярными взаимопревращениями частиц

С.В. Чучупал, В.С. Ноздрин, А.А. Волков

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991, Москва, Россия
MirrorMan@yandex.ru*

Исследуются тепловые свойства среды со структурными параметрами жидкой воды и ион-молекулярными взаимопревращениями частиц. Обнаружено, что теплоёмкость, внутренняя энергия и энтальпия испарения обусловлены колебаниями заряженных частиц в клетке из окружающих их соседей.

Thermal properties of the model medium with ion-molecular interconversion of particles

S.V. Chuchupal, V.S. Nozdrin, A.A. Volkov

*A.M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russia
MirrorMan@yandex.ru*

The thermal properties of a medium with structural parameters of liquid water and ion-molecular interconversions of particles are studied. It is found that the specific heat, internal energy, and enthalpy of evaporation are due to vibrations of charged particles in the cage formed by their neighbors.

Фазовые переходы в сегнетоэлектрических кристаллах в основе имеют много общего с тем, что наблюдается в жидкостях [1]. Полезными для анализа выглядят аналогии. На первый взгляд, в качестве модельных было бы удобно использовать фазовые переходы, связанные с водой, по причине их подробной изученности. Это, однако, затруднительно, так как последние сами в удовлетворительной степени не поняты [2]. Тем не менее, молекулярный состав воды столь прост, а накопленный по её свойствам материал столь богат и доступен, что именно для воды задача понимания микропроцессов представляется решаемой в первую очередь.

В рамках очерченной темы мы разработали простую феноменологическую ион-молекулярную модель среды со структурными параметрами жидкой воды и в серии работ исследовали её диэлектрические и транспортные свойства (ссылки в [3]). Диэлектрическую проницаемость, коэффициент самодиффузии, вязкость и теплопроводность во всём интервале температур существования жидкой воды (240–640 К) удалось с удовлетворительной точностью описать подбором единственного параметра – числа мгновенно присутствующих в воде ионов (молекул воды с лишним или недостающим протоном). В настоящем докладе мы сообщаем о термодинамических свойствах нашей среды – внутренней энергии, энтальпии испарения, теплоёмкости. Обнаружено, что и они укладываются в общую схему, предполагающую в качестве принципиального свойства динамики среды быстрые (в масштабе пикосекунд) взаимопревращения молекул и ионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-02-00446).

1. Б.А. Струков, А. П. Леванюк, *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*, Москва, «Наука», 74 (1983).
2. L.G.M. Pettersson, R.H. Henchman, A. Nilsson, *Chem. Rev.* **116**, 7459 (2016).
3. A.A. Volkov, A.A. Vasin, A.A. Volkov Jr., *Ferroelectrics*, *in press* (2020).

Проявление спиноподального распада твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) в интервале 20-500°C

Л.А. Шилкина, С.В. Хасбулатов, С.И. Дудкина, Л.А. Резниченко

*Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального Университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
lid-shilkina@yandex.ru*

В интервале 20-500°C в твердых растворах квазибинарной системы $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) выявлены аномалии поведения структурных и диэлектрических характеристик. Установленные аномалии соответствуют теоретической фазовой диаграмме, которая предсказывает спиноподальный распад системы.

The manifestation of the spinodal decomposition of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ solid solutions ($x= 0.1, 0.2, 0.3$) in the range of 20-500°C

L.A. Shilkina, S.V. Khasbulatov, S.I. Dudkina, L.A. Reznichenko

*Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090, Rostov- on-Don, Russia
lid-shilkina@yandex.ru*

In the range of 20–500°C in solid solutions of the $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ quasibinary system ($x = 0.1, 0.2, 0.3$), anomalies in the behavior of structural and dielectric characteristics were revealed. The established anomalies correspond to the theoretical phase diagram, which predicts the spinodal decay of the system.

В интервале 20-500°C исследованы структура и диэлектрические спектры твердых растворов (ТР) $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, $x=0.1, 0.2, 0.3$ (BST $_x$). По данным XRD в ТР BST $_0.1$ и BST $_0.2$ тетрагонально \rightarrow кубический фазовый переход является переходом первого рода, а в BST $_0.3$ – близок ко второму роду, все ТР имеют размытую область перехода шириной 50 К в BST $_0.1$, BST $_0.2$ и 25 К в BST $_0.3$. В то же время температурная зависимость $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ имеет четкий максимум без признаков релаксации, а температуры Кюри, равные 100, 65, 40°C, соответственно, совпадают с температурами скачка объема ячейки. При этом термочастотные спектры диэлектрической проницаемости показывают сильную дисперсию, глубина которой в точке Кюри в BST $_0.1$ $\Delta\varepsilon/\varepsilon_0=15000$, в BST $_0.2$ $\Delta\varepsilon/\varepsilon_0=11000$, в BST $_0.3$ $\Delta\varepsilon/\varepsilon_0=6000$. Все эти эффекты находят объяснение, если принять во внимание теоретическую фазовую диаграмму системы BST, предложенную D. Fuks et al [1], согласно которой в метастабильной области между биноподалью и спиноподалью вблизи BaTiO_3 даже при очень малых концентрациях Sr возникают Sr-богатые компактные кластеры почти чистого SrTiO_3 . Аналогичная ситуация наблюдается вблизи SrTiO_3 , но кластеры состоят из ТР с большим содержанием Ba почти чистого BaTiO_3 . При комнатной температуре ТР с $0.2 < x < 0.8$ находятся в состоянии спиноподального распада. В этом интервале x квазибинарная система переходит в двухфазное состояние с равновесными одноподальными ТР, отличающимися концентрацией Ba и Sr. При изменении x изменяется их концентрация в кластерах и в матрице, но не размер кластеров, поэтому разделение ТР на две фазы характеризуется отсутствием скачка микронапряжений (в отличие от системы ЦТС [2]) и резким измельчением блоков мозаики. Именно эти явления, а также модуляцию вдоль “упругомягких” направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ мы наблюдали в эксперименте.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.).

1. D. Fuks, S. Dorfman, S. Piskunov, and E.A. Kotomin, *Phys. Rev. B* **71**, 014111 (2005).
2. L.A. Shilkina, P.G. Grin', L.A. Reznichenko et al, *Phys. Sol. State* **58**, 551 (2016).

Изменение кристаллической структуры и функциональных свойств твёрдых растворов $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ в области морфотропной фазовой границы

А.С. Абрамов¹, Д.О. Аликин^{1,2}, А.П. Турыгин¹, С. Латушко³, А. Желудкевич³,
Д. Желудкевич³, А. Pakalniškis⁴, R. Skaudžius⁴, В.Я. Шур¹, А.Л. Холкин^{1,2}, Д. Карпинский^{3,5}

¹*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000, Екатеринбург, Россия*
alexander.abramov@urfu.ru

²*Department of Physics & CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Portugal*

³*Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Minsk, Belarus*

⁴*Institute of Chemistry, Vilnius University, Vilnius, Lithuania*

⁵*Nanoceramics Spolka Akcyjna, Wroclaw, Poland*

Исследована связь пьезоэлектрических свойств со структурным состоянием в твёрдых растворах $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$, изготовленных методом золь-гель и твердофазным синтезом. Эволюция кристаллической структуры и функциональных свойств вблизи морфотропной фазовой границы проанализированы с использованием результатов макроскопических и локальных измерений.

Variation of the crystal structure and functional properties of $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ solid solutions across the morphotropic phase boundary

A.S. Abramov¹, D.O. Alikin^{1,2}, A.P. Turygin¹, S. Latushko³, A. Zheludkevich³,
D. Zheludkevich³, A. Pakalniškis⁴, R. Skaudžius⁴, V.Ya. Shur¹, A.L. Kholkin^{1,2}, D. Karpinsky^{3,5}

¹*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia*
alexander.abramov@urfu.ru

²*Department of Physics & CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Portugal*

³*Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Minsk, Belarus*

⁴*Institute of Chemistry, Vilnius University, Vilnius, Lithuania*

⁵*Nanoceramics Spolka Akcyjna, Wroclaw, Poland*

The relationship between structural state and local piezoelectric properties of $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ prepared by sol-gel and solid state sintering. Variation of the crystal structure and structural properties across the morphotropic phase boundary were analyzed using the results of macroscopic and local measurements.

Мультиферроики – материалы с сосуществующими магнитными и электрическими свойствами привлекают повышенное внимание исследователей в связи с широкими возможностями их применения в устройствах нанoeлектроники [1,2]. Одним из наиболее перспективных материалов является феррит висмута (BiFeO_3), для которого характерные переходы в магнитоупорядоченное и сегнетоэлектрическое состояние возникают при температурах, значительно превышающих комнатную. Основная проблема ВФО - фазовая нестабильность, проявляющаяся в формировании при синтезе вторичных фаз и дефектов, которые увеличивают ток утечки [3], может быть решена химическим замещением ионов в А- и В-положениях решетки перовскита.

В работе исследована связь пьезоэлектрических свойств со структурным состоянием в твёрдых растворах $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$, изготовленных методом золь-гель и твердофазным синтезом. Показано, что увеличение концентрации BaTiO_3 приводит к структурному переходу из ромбоэдрической фазы к тетрагональной через образование промежуточной псевдокубической структуры, сопровождающемуся изменением физических свойств вблизи морфотропной фазовой границы [4]. Изменение кристаллической структуры $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ вблизи морфотропной фазовой границы проанализировано рентгеновской

дифракцией (Рис. 1), а диэлектрическая спектроскопия и силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика были использованы для исследования изменений функциональных свойств керамики.

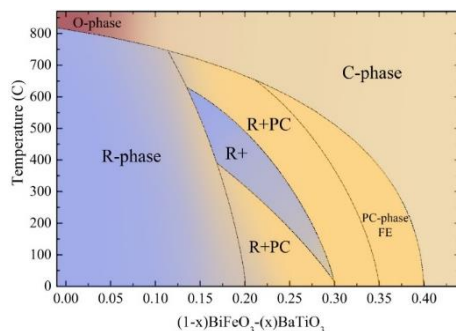


Рисунок 1. Структурная фазовая диаграмма $\text{Vi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ с отмеченными однофазными областями и областями сосуществования фаз со стороны ВФО ($x < 0.5$).

R – ромбоэдрическая фаза, O – орторомбическая фаза, PC – псевдокубическая фаза, $PC+FE$ – псевдокубическая фаза с сегнетоэлектрическими свойствами, $R+$ – область с усилением ромбоэдрических искажений.

Увеличение концентрации BaTiO_3 приводит к уменьшению пьезоэлектрического отклика за счет уменьшения дипольного момента при переходе в более симметричную псевдокубическую структуру. Тем не менее, для всех составов до $x = 0,33$, несмотря на кубическую структуру кристаллической решётки, сохраняется пьезоэлектрический отклик, и возможно переключение поляризации электрическим полем (Рис. 2). Уменьшение характерного размера полярных включений и наличие пьезоэлектрического отклика в номинально непьезоэлектрической фазе можно отнести за счет формирования метастабильного подобного релаксорному состоянию твёрдого раствора.

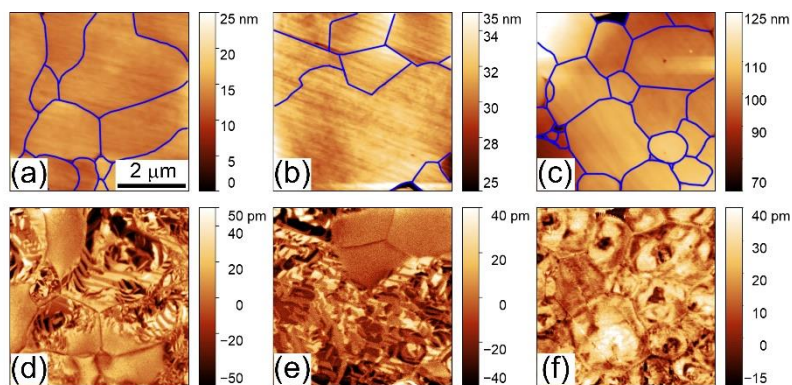


Рисунок 2. (a,b,c) Топография (синей линией отмечены границы зерен) и (d,e,f) вертикальный сигнал пьезоэлектрического отклика для полученных твердофазным синтезом составов $\text{Vi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (a,d) $x = 0.20$, (b,e) $x = 0.25$, (c,f) $x = 0.3$.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-52-04015) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № F19RM-008).

1. C.N.R. Rao, A. Sundaresan, et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 2237-2246 (2012).
2. N.A. Hill, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6694-6709 (2000).
3. T. Rojac, A. Bencan, B. Malic, et al., *J Am Ceram Soc.*, **97**, 1993-2011 (2014).
4. D. Wang, G. Wang, et al., *J. Adv. Dielect.*, **8**, 1830004 (2018).

Поведение нелинейности поляризационных параметров в многокомпонентной сегнетокерамике на основе ЦТС

А.В. Скрылёв¹, Г.М. Акбаева², А.И. Бурханов³, А.В. Сопит³

¹Институт высоких технологий и пьезотехники, Южный федеральный университет, 344006, Ростов-на-Дону, Россия

²Институт физики, Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
gakbaeva@mail.ru

³Волгоградский государственный технический университет, 400074, Волгоград, Россия

Исследовано поведение амплитудных зависимостей площади петель поляризации $S(E)$ в широком диапазоне частот измерительного поля E в многокомпонентной керамике на основе ЦТС.

Behavior of non-linearity of polarization parameters in multicomponent ferroceramics based on PZT

A.V. Skrylev¹, G.M. Akbaeva², A.I. Burkhanov³, A.V. Sopot³

¹Institute of Advanced Technology and Piezotronics, Southern Federal University, 344006, Rostov-on-Don, Russia

²Institute of Physics, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia
gakbaeva@mail.ru

³Volgograd State Technical University, 400074, Volgograd, Russia

The behavior of the amplitude dependences of the area of the polarization loops $S(E)$ in a wide frequency range of the measuring field E in PZT based multicomponent ceramics was investigated.

Одним из широко применяемых методов при изучении характера процессов переполяризации в сегнетоэлектрических материалах является метод Сойера-Тауэра. Этим методом возможна быстрая оценка максимальных и остаточных значений поляризации, величины коэрцитивного поля и потерь энергии на процессы переполяризации по площади петли поляризации образца.

В работе исследовано поведение амплитудных зависимостей площадей петель поляризации $S(E)$ при различных частотах измерительного поля E в многокомпонентной керамике на основе ЦТС – $0.35\text{PbTiO}_3 - 0.21\text{PbZrO}_3 - \text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. Выявлено существование двух диапазонов измерительных полей, где зависимость подчиняется степенному закону $S \sim E^\sigma$, подобному закону Штейнмеца для магнитных материалов.

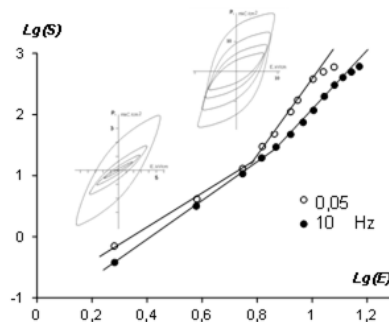


Рисунок 1. Логарифмические зависимости $S(E)$ исследуемого состава.

Рисунок 1 иллюстрирует логарифмические зависимости $S(E)$ в широком интервале синусоидальных полей различной частоты. На врезках представлены петли поляризации на частоте 0,05 Гц соответствующие первому и второму участку полей, где выполняется закон Штейнмеца.

Расширение области существования сегнетоэлектрической фазы KNO_3 , внедренного в нанопористый Al_2O_3

А.А. Набережнов^{1,2}, О.А. Алексеева¹, Е.В. Стукова³, А. Франц⁴, С.В. Барышников⁵

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251, Санкт-Петербург, Россия
aanaberezhnov@gmail.com

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

³Амурский государственный университет, 657027, Благовещенск, Россия

⁴Гельмгольц Центрм Берлин, 14109, Берлин, Германия

⁵Благовещенский государственный педагогический университет, 675002, Благовещенск, Россия

Методами нейтронной дифракции и диэлектрической спектроскопии проведены исследования нанокompозита на основе сегнетоэлектрика KNO_3 , внедренного в нанопористую матрицу из Al_2O_3 . Установлено существенное расширение температурной области существования сегнетофазы наноструктурированного KNO_3 по сравнению с массивным материалом.

Expansion of ferroelectric phase temperature range in KNO_3 embedded into Al_2O_3 nanoporous matrix

A.A. Naberezhnov^{1,2}, O.A. Alekseeva¹, E.V. Stukova³, A. Franz⁴, S.V. Baryshnikov⁵

¹Peter the Great St.-Petersburg Polytechnic University, 195251, St.-Petersburg, Russia
aanaberezhnov@gmail.com

²Ioffe Institute, 194021, S.-Petersburg, Russia

³Amur State University, 657027, Blagoveshchensk, Russia

⁴Helmholtz Zentrum Berlin, 14109, Berlin, Germany

⁵Blagoveshchensk State Pedagogical University, 675002, Blagoveshchensk, Russia

Neutron diffraction and dielectric spectroscopy studies of nanocomposite based on a KNO_3 embedded into an Al_2O_3 nanoporous matrix were performed. The significant expansion of the temperature range of the existence of the ferroelectric phase of nanostructured KNO_3 in comparison with bulk material is established.

В работе приводятся результаты исследования температурной эволюции кристаллической структуры и третьей гармоники нелинейного диэлектрического отклика сегнетоэлектрика нитрата калия KNO_3 , внедренного в пористые пленки оксида алюминия Al_2O_3 с нанометровыми каналами.

Нитрат калия при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет орторомбическую структуру. Эту фазу называют фазой II, или α -фазой. При нагреве до температуры примерно 401 К происходит ФП первого рода в параэлектрическую фазу (фаза I, или β -фаза). При охлаждении, в зависимости от температурной предыстории, при температуре 397 К реализуется переход из высокотемпературной фазы I в промежуточную фазу III (или γ -фазу), и только при дальнейшем охлаждении при $T \approx 378\text{K}$, происходит возврат в низкотемпературную фазу II (α -фазу).

В качестве матрицы использовались оксидные пленки Al_2O_3 , изготовленные фирмой «TopMembranesTechnology», с диаметром пор 60(3) нм. Длина канала пор составляла около 50 μm , шаг ячейки матрицы (расстояние между порами) 125 нм. Заполнение пористой пленки нитратом калия проводилось из насыщенного водного раствора. Затем образец медленно охлаждался, в результате чего в порах зарождались нанокристаллы KNO_3 . После трехкратного повторения описанной процедуры поры заполнялись и в них образовывались наностержни KNO_3 . Для удаления оставшейся воды использовалась вакуумная сушка.

Степень заполнения пор, определенная по изменению массы пленок, составляла не менее 65%.

Измерения температурной эволюции кристаллической структуры НКМ «KNO₃+пористый Al₂O₃» проводились на нейтронном дифрактометре высокого разрешения E9 (реактор BERII, Helmholtz Zentrum Berlin, Германия) при нагреве и охлаждении в диапазоне от комнатной температуры (RT) до 450 К при нагреве и 450 – 325 К при охлаждении. Полученные дифрактограммы были обработаны с помощью метода полного профильного анализа, из результатов которого были сделаны соответствующие количественные оценки процентного содержания различных фаз KNO₃ во всем исследованном температурном интервале, которые приведены на Рисунке 1.

Из анализа дифракционных данных было обнаружено, что: (1) при охлаждении сегнетоэлектрической фазы в этом НКМ существует до 320 К, (2) существует большой температурный интервал, в котором сосуществуют сегнетоэлектрическая и низкотемпературная фазы. Из уширения брэгговских рефлексов был оценен размер наночастиц нитрата калия, который составил 38 ± 3 нм.

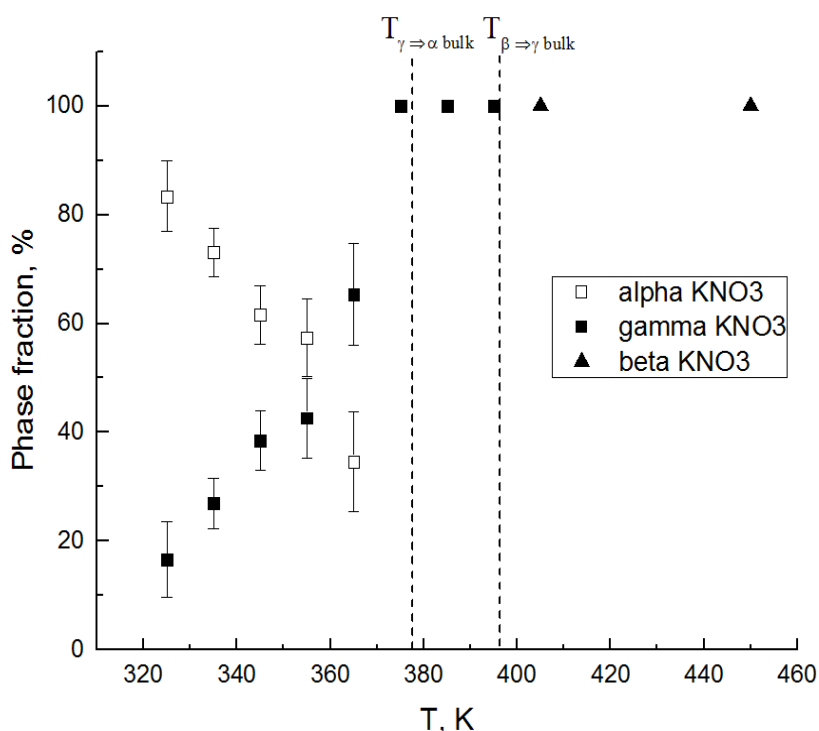


Рисунок 1. Температурные зависимости процентного содержания различных фаз KNO₃ в нанокompозите (НКМ) «KNO₃ + пористый Al₂O₃» при охлаждении.

Результаты проведенных структурных исследований согласуются с данными, полученными из исследования температурной зависимости амплитуды третьей гармоники нелинейного диэлектрического отклика, которое также подтвердило уширение температурной области сегнетоэлектрической фазы KNO₃ в данном НКМ.

А.А. Набережнов благодарит грант РФФИ БРИКС-т 19-52-80019, О.А. Алексеева - РФФИ (грант 19-02-00760) частичную финансовую поддержку при проведении исследований по данной тематике.

Температурная стабильность твердого раствора ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) $_{0.2}\text{Pb}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{0.8}\text{O}_3$

К.П. Андриюшин, Л.А. Шилкина, И.Н. Андриюшина, С.И. Дудкина, Л.А. Резниченко

*Южный федеральный университет, НИИ физики, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
kprandryushin@gmail.com*

Исследована стабильность структурных и электрофизических свойств твердого раствора ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) $_{0.2}\text{Pb}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{0.8}\text{O}_3$ при термоциклировании в области температуры Кюри. Установлены аномалии зависимостей объема, степени тетрагональности ячейки и температуры Кюри от количества циклов.

Temperature stability of solid solution ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) $_{0.2}\text{Pb}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{0.8}\text{O}_3$

K.P. Andryushin, L.A. Shilkina, I.N. Andryushina, S.I. Dudkina, L.A. Reznichenko

*Southern federal university, НИИ физики, 344090 Rostov-on-Don, Россия
kprandryushin@gmail.com*

The stability of the structural and electrophysical properties of the ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) $_{0.2}\text{Pb}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{0.8}\text{O}_3$ solid solution during thermal cycling at the Curie temperature has been studied. Anomalies in the dependences of the volume, the degree of tetragonality of the cell, and the Curie temperature on the number of cycles, were established.

Сегнетопъезокерамические материалы находят широкое применение в различных областях приборостроения, благодаря возможности преобразования механической энергии в электрическую. Наиболее распространенными являются керамики на основе системы $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ (ЦТС), ввиду присущих им высоких значений пьезооткликов и богатой фазовому составу. Материалами, занявшими нишу СВЧ-техники, являются сегнетоэлектрики на основе ниобатов щелочных металлов, обладающие рядом уникальных свойств, такими как низкая диэлектрическая проницаемость, высокая скорость звука, малый удельный вес. Однако, стремительное развитие приборостроения вынуждает разрабатывать компоненты с сочетанием электрофизических свойств, ранее не реализуемых в указанных выше базовых композициях. Ранее установлено, что в системе $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ наилучшими пьезосвойствами обладает твердый раствор (ТР) с $x=0.80$ (NKP0.80). Разности электроотрицательностей взаимозамещающих друг друга ионов в А- и В- позициях этого ТР, $|\Delta\text{ЭО}_\text{А}|=1.34$ и $|\Delta\text{ЭО}_\text{В}|=0.83$, значительно превышают допустимое значение для образования ТР замещения - 0.4. Поэтому NKP0.80 является гетерогенным и требуется изучение термостабильности его структурных и пьезосвойств. ТР NKP0.80 изготовлен синтезом в твердой фазе и спеканием по обычной керамической технологии. Нами были проведены 50 циклов (n) нагрева образца выше точки Кюри и охлаждения на $(100\div 150)\text{K}$ градусов ниже T_c (термоциклирование). После каждых 5 циклов записывалась рентгенограмма и проводился анализ дифракционных пиков, включая оценку их полуширины и степени c - доменизации. Степень c -доменизации (концентрации c -доменов, C_c) оценивалась из соотношения: $C_c=I_{002}/(I_{002}+ I_{200})\times 100\%$. Интенсивности, I_{200} и I_{002} , пропорциональные концентрациям a - и c - доменов, соответственно, рассчитывали как площади под аппроксимирующими кривыми, аппроксимация проводилась функцией Лоренца.

На Рисунке 1 приведены рентгенограммы NKP0.80 после каждых 5 циклов прохождения через точку Кюри (а) и дифракционные пики 002, 200 в увеличенном по оси 2θ масштабе (б). Видно, что профили дифракционных пиков изменяются после каждой серии из 5 циклов. После первых 5 циклов происходит перераспределение интенсивностей между пиками 002 фаз с большим и меньшим параметром c . Интенсивность пика фазы с меньшим параметром выросла (при больших θ), а с большим параметром (при меньших θ) – уменьшилась. После 10 циклов имеет место обратный эффект. При дальнейшем

термоциклировании изменяются полуширины пиков, появляются (10 цикл.) и исчезают (25 цикл.) дополнительные пики между основными дифракционными пиками 200 и 002, после 10 циклов размываются сателлиты. Последнее говорит о том, что ближний порядок при термоциклировании разрушается, области (кластеры) с близкими параметрами ячейки структурно не связаны, а разделены нечеткими размытыми границами. На рисунке 2 показаны зависимости структурных параметров, полуширин пиков 200 и 002 (Рис. 2а), температуры Кюри, c/a и величины c -доменизации (Рис. 2б) от n . Количество циклов, при которых происходят наибольшие изменения всех величин равно 5, 10, 40 и 45, при $n=15-35$ существенных изменений не наблюдается. Изменение структурных параметров уже при $n=5$ и 10 говорит о том, что НКР0.80 вследствие его гетерогенности является структурно неустойчивым объектом и легко реагирует на внешнее воздействие. При термоциклировании колебания T_c составляют 13 К, c/a изменяется в пределах 1.015-1.014. Гетерогенность данного твердого раствора может привести к невоспроизводимости электрофизических свойств.

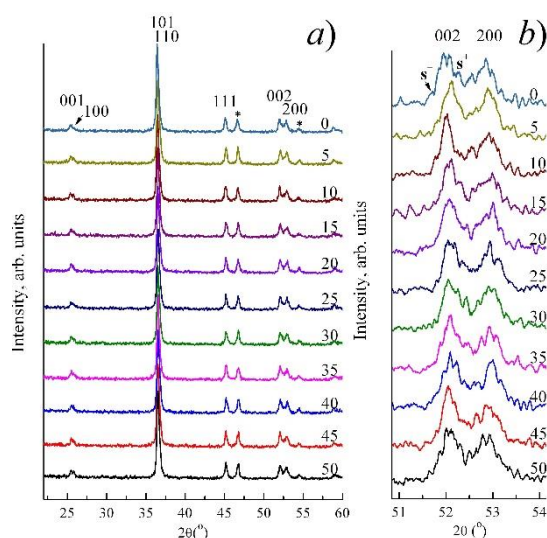


Рисунок 1. (а) Рентгенограммы образца НКР0.80, записанные после каждых 5 циклов перехода через точку Кюри, числа справа показывают количество циклов, звездочкой отмечены линии Pt-электрода; (б) Дифракционные пики 002, 200 в увеличенном по оси 2θ масштабе, s- и s+ сателлиты основного пика 002 со стороны меньших и больших углов 2θ , соответственно.

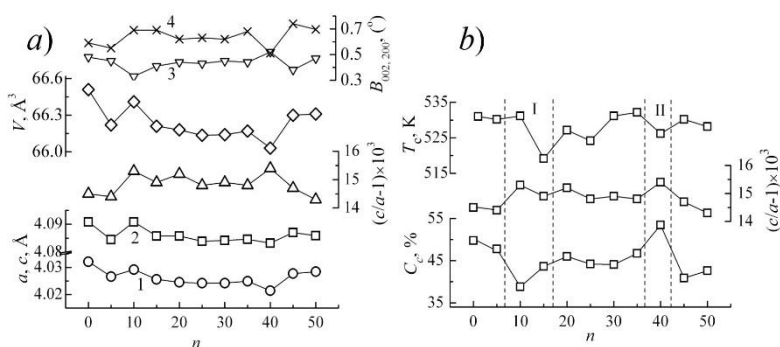


Рисунок 2. (а) Зависимости параметров a (1), c (2), степени тетрагональности c/a , объема, V , ячейки, полуширины пиков B_{002} (3) и B_{200} (4) НКР0.80 от n . (б) Зависимости температуры Кюри, c/a и C_c от n . Штриховыми линиями выделены области аномального изменения $T_c(n)$, $c/a(n)$ и $C_c(n)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.).

Свойства поверхностного слоя сегнетоэлектрической керамики

Е.В. Барабанова¹, А.И. Иванова¹, О.В. Малышкина¹, Ю.К. Виноградова¹, Г.М. Акбаева²

¹Тверской государственной университет, 170100, Тверь, Россия
pechenkin_kat@mail.ru

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

В работе исследованы свойства поверхностного слоя, формируемого в сегнетоэлектрической керамике в процессе полировки. Установлена взаимосвязь микротвердости поверхности и образующейся доменной структуры, а также зависимость их от размера частиц алмазной пасты, используемой при полировке.

Properties of the surface layer of ferroelectric ceramics

E.V. Barabanova¹, A.I. Ivanova¹, O.V. Malyshkina¹, Yu.K. Vinogradova¹, G.M. Akbaeva²

¹Tver State University, 170100, Tver, Russia;
pechenkin_kat@mail.ru

²Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia

In this work, we studied the properties of the surface layer formed in ferroelectric ceramics during polishing. The relationship between the microhardness of the surface and the resulting domain structure is established, as well as their dependence on the particle size of the diamond paste used in polishing.

Сегнетокерамику можно получать разными способами, но в любой технологии производства керамики практически всегда присутствует этап механической обработки (резка, шлифовка, полировка). При этом поверхностный слой подвергается значительному разрушению, в нем формируются избыточные дефекты и возникают свойства отличные от свойств объема материала.

Для изучения особенностей формирования поверхностного слоя и его механических, и сегнетоэлектрических свойств проводилась поэтапная полировка образцов сегнетомягкой и сегнетожесткой керамик системы цирконата-титаната свинца (ЦТС) алмазными пастами разной дисперсности. Абразивные частицы имели размеры 10, 5, 3, 2, 1, 0.5 мкм.

На полированной поверхности исследовалась доменная структура методом силовой микроскопии пьезоотклика и микротвердость методом Виккерса. Все измеренные значения микротвердости укладываются в диапазон 2.8 – 5.5 ГПа [1]. Предварительно была исследована зеренная и доменная структура в объеме керамики. При этом в объеме можно наблюдать характерные для сегнетоэлектриков типа перовскита домены: полосовые, лабиринтообразные и произвольной формы. Но после полировки начинает формироваться новая доменная структура, совершенно не похожая на изначальную. Этот процесс происходит по-разному в исследуемых образцах. В сегнетомягкой керамике с самого начала формируется лабиринтная доменная структура, размер которой уменьшается при уменьшении размера абразивных частиц. В сегнетожесткой керамике этот параметр не зависит от размера частиц пасты. Кроме первой пасты 10/7, где этот параметр меньше. В обоих случаях формируемая доменная структура поверхностного слоя соответствует по картине одной из доменных структур в объеме материала, а именно формированию 180-градусных доменов.

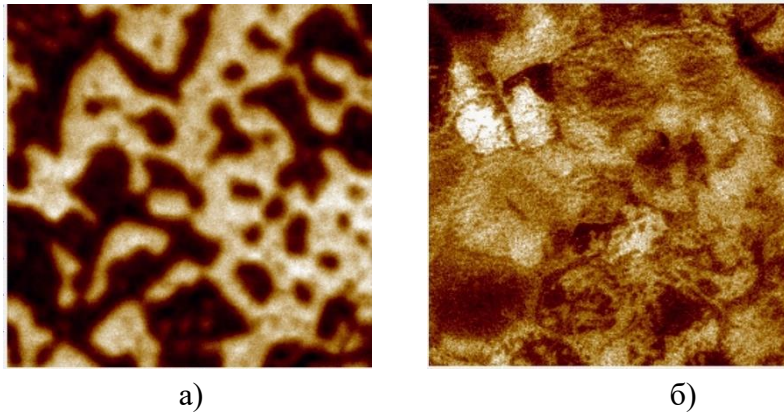


Рисунок 1. Сигнал пьезоотклика после полировки пастой 0.5/0 поверхности сегнетомягкой (а, размер изображения 5x5 мкм) и сегнетожесткой (б, размер изображения 10x10 мкм) керамики ЦТС.

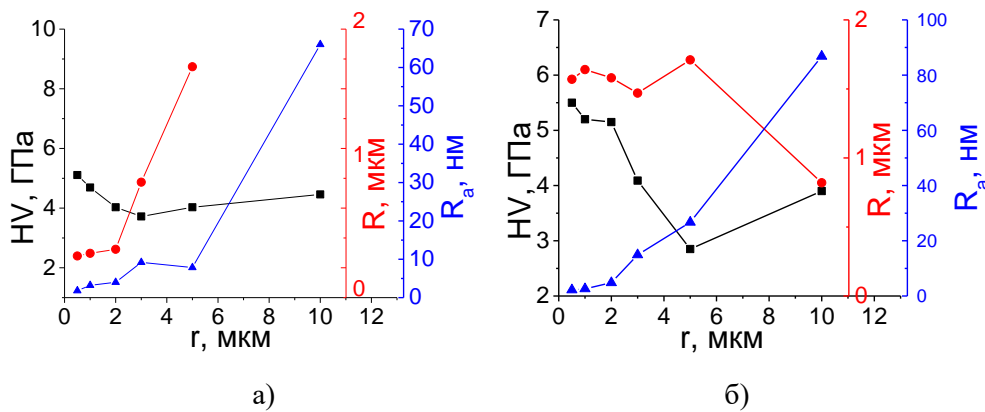


Рисунок 2. Зависимость микротвердости HV, размера доменов R и параметра шероховатости поверхности R_a от размера частиц абразива для сегнетомягкой (а) и сегнетожесткой керамики (б) системы ЦТС.

Исследования микротвердости показали, что в обоих образцах она сначала уменьшается. Но, начиная с определенного размера абразивных частиц, происходит увеличение микротвердости поверхности. Это связано с уменьшением размера отпечатка, что может происходить за счет существования помимо пластических, значительных упругих деформаций. Это хорошо согласуется с тем фактом, что в процессе шлифовки и полировки возникают сжимающие напряжения [2]. Стоит отметить, что одновременно с ростом микротвердости размер формируемой доменной структуры перестает значительно меняться, т.е. выходит на плато (рис.1). Таким образом, по окончании процесса разрушения поверхности, для которого характерно уменьшение микротвердости поверхности, формируется доменная структура наименьшего размера под действием возрастающих сжимающих напряжений.

Работа выполнена с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета в рамках выполнения государственного задания по научной деятельности (FEMS-2020-0007).

1. R. Yimmirun, E. Meechoowas, S. Ananta, T. Tunkasiri, *CMU Journal*, **3**, 2 (2004).
2. Н.Я. Егоров, *Известия вузов. Северо-кавказский регион. Естественные науки* **4** (2003).

Особенности микроструктуры ряда сегнетомягких материалов с различными электрофизическими параметрами

Е.В. Барабанова¹, А.В. Скрылев², Г.М. Акбаева², О.В. Малышкина¹

¹ Тверской государственный университет, 170002, Тверь, Россия

² Южный федеральный университет, 344006, Ростов-на-Дону, Россия

pechenkin_kat@mail.ru

В работе проведено исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости и микроструктуры ряда составов сегнетомягкой керамики системы ЦТС. Обнаружено сосуществование в образцах двух сегнетоэлектрических фаз, которые по-разному ведут себя в процессе поляризации керамики.

Features of the microstructure of a number of soft ferroelectric materials with various electrophysical parameters

E.V. Barabanova¹, A.V. Skrylev², G.M. Akbaeva², O.V. Malyskina¹

¹*Tver State University, 170002, Tver, Russia*

²*Southern Federal University, 344006, Rostov-on-Don, Russia*

pechenkin_kat@mail.ru

In this work we studied the temperature dependence of the dielectric permittivity and microstructure of a number of compositions of the soft PZT ceramics. Coexistence in the samples of two ferroelectric phases, which behave differently during the polarization of ceramics, was found.

Поляризация образцов многокомпонентных твердых растворов на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) существенно изменяет их свойства. В них может измениться фазовый состав, произойти переход из релаксорной в СЭ фазу, соответственно меняется их микроструктура. В этой связи необходимость исследования диэлектрических свойств и микроструктуры поляризованных образцов очевидна.

В работе исследованы многокомпонентные составы сегнетомягкой керамики системы ЦТС с различной температурой Кюри. Измерены температурные зависимости диэлектрической проницаемости поляризованных образцов. Методом силовой микроскопии пьезоотклика проводилось наблюдение доменной структуры неполяризованных и поляризованных керамик.

Согласно проведенным исследованиям обнаружено, что отдельные составы испытывают дополнительный структурный фазовый переход (ФП), подобный известному ФП между двумя ромбоэдрическими фазами $R3c \rightarrow R3m$ в системе ЦТС при температурах на 50–70 °С ниже температуры Кюри. Кроме того, во всех исследуемых образцах обнаружены две сегнетоэлектрические фазы. Фаза 2 (Ф2) соответствует полидоменному состоянию зерен с двумя типами доменов: лабиринтными и полосовыми. Фаза 1 (Ф1) не имеет ярко выраженного контраста, соответствующего доменной структуре. Но на некоторых участках можно рассмотреть наноразмерные домены (Рис. 1б). Размер зерен также различен: зерна Ф1 имеют размер более 10 мкм, зерна Ф2 более мелкие (3–7 мкм). Вероятно, эти две фазы соответствуют разным ромбоэдрическим фазам, которые сосуществуют при определенных температурах.

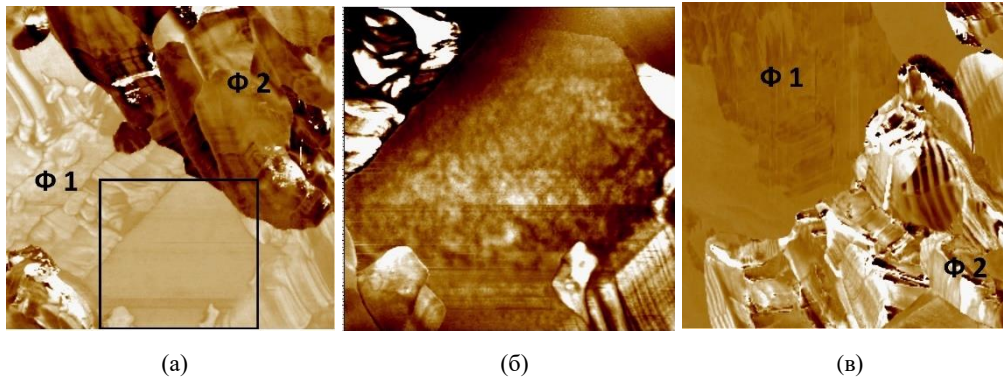


Рисунок 1. Вертикальный сигнал пьезотклика керамики до поляризации (а) и после (в).
 На вставке – латеральный сигнал пьезотклика до поляризации (б).

Образцы были поляризованы и повторно исследованы на АСМ. После поляризации можно видеть, что Ф1 не поменяла своего контраста. Напротив, в Ф2 преобладают отдельные полосовые и клиновидные домены (Рис.1в). Остальной объем Ф2 однороден по контрасту, что говорит о его переключении под действием постоянного поля.

Диэлектрические свойства слоистых перовскитоподобных сегнетоэлектриков типа $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ в широком интервале температур

Я.Ю. Зубарев¹, С.П. Кубрин², Л.А. Резниченко²

¹Научно-технический отдел, ФКУ НПО «СТУС» МВД РФ, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
yuzbarev@sfnu.ru

²Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет
344090, Ростов-на-Дону, Россия

В работе представлены результаты исследования диэлектрических свойств керамик на основе твердых растворов (ТР) бинарной системы $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ в температурном диапазоне от 700 до 15 К.

The layered perovskite $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -type ferroelectrics dielectric properties in a wide temperature range

J.Y. Zubarev¹, S.P. Kubrin², L.A. Reznichenko²

¹Research and Technology Unit, FKV NPO "STiS" MIA Russia, 344090, Rostov-on-Don, Russia
yuzbarev@sfnu.ru

²Research Institute of Physics, Southern Federal University
344090, Rostov-on-Don, Russia

The paper presents the results of study of dielectric properties in ceramics based on solid solutions of the $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ binary system in the temperature range of 700 - 15 K.

В перовскитовой области фазовой диаграммы системы $0.0 \leq x \leq 0.2$, изученной нами в [1], и соединениях со слоистой структурой, находящихся на границе смены фаз ($x=0.25$), установлена зависимость температуры Кюри, T_K , ТР от содержания в системе $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (рисунок), которая имеет вид ниспадающей кривой с аномалиями на фазовых границах.

Наблюдаемое снижение T_K является следствием развития в системе кристаллохимического беспорядка из-за неизоструктурности крайних компонентов.

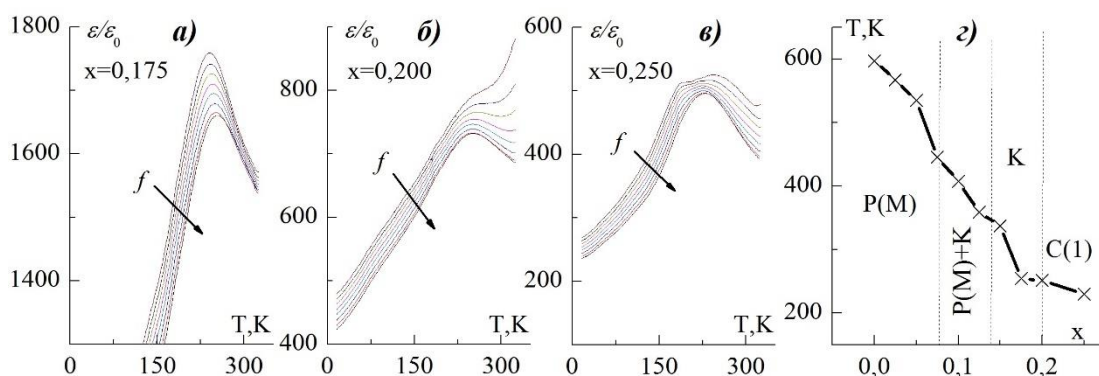


Рисунок 1. Зависимости диэлектрической проницаемости от температуры исследуемых объектов ϵ/ϵ_0 (а-в); температуры Кюри, T_K от концентрации (г).

Показано также, что в области низких температур сохраняются высокие значения диэлектрической проницаемости, что может представлять интерес для разработки и создания устройств датчиковой аппаратуры для работы при низких температурах (аэрокосмическая, арктическая техника, криогенная мониторинговая аппаратура).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020г.). Использовано оборудование ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики ЮФУ.

1. J.Y. Zubarev, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko, *Bull. Rus. Acad. Sci.: Phys.* **80**, 11 (2016).

Пьезоэлектрические свойства бессвинцовой керамики на основе KNN

Т.С. Ильина¹, А.М. Кислюк¹, Д.А. Киселев¹, Г.М. Калева², Е.Д. Политова²

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Москва, Россия

ilina.tatina@gmail.com

² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991, Москва, Россия

Изучено влияние катионных замещений в подрешетках А- и В- ниобата калия-натрия на микроструктуру, диэлектрические и локальные пьезоэлектрические свойства керамик $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Ba}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ с $x = 0 - 0.1$, модифицированных легкоплавкой добавкой LiF, $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (KNN-хВТ) и $[(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x][(\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x)_{1-y}\text{Ni}_y]\text{O}_3$ (KNN-хВТ-уNi) ($x=0.05$, $y=0.02$).

Piezoelectric properties of lead-free ceramics based on KNN

T.S. Iilina¹, A.M. Kislyuk¹, D.A. Kiselev¹, G.M. Kaleva², E.D. Politova²

¹National University of Science and Technology "MISiS", 119049, Moscow, Russia

ilina.tatina@gmail.com

²Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russia

Influence of cation substitution in the A- and B- sublattices of potassium-sodium niobate on ferroelectric and local piezoelectric properties of $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Ba}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics with $x = 0 - 0.1$ additionally modified by LiF, $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (KNN-хВТ) and $[(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x][(\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x)_{1-y}\text{Ni}_y]\text{O}_3$ (KNN-хВТ-уNi) ($x=0.05$, $y=0.02$) were studied.

Керамика на основе ниобата калия-натрия $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ (KNN) рассматривается как наиболее перспективная замена Pb-содержащих пьезоэлектриков. Тем не менее, проблема поиска составов бессвинцовых материалов со свойствами, сопоставимыми с PZT, все еще не решена [1-3].

Доменная структура, процессы переключения поляризации керамик различного состава на основе KNN исследованы методом силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) на сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D (Asylum Research, США). Получены изображения as-grown доменной структуры для всех исследуемых образцов. Индуцированные домены создавались поляризацией квадратных областей (структура box-in-box) постоянным напряжением различной величины и полярности. Все измеренные образцы демонстрируют ярко выраженный контраст после поляризации. Образованные домены стабильны во времени. На Рисунке 1 в качестве примера представлены результаты локальной поляризации для керамики KNN-ВТ-Ni с добавлением ZnO (10-40 моль. %) [4].

Для исследуемых в работе образцов получены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса. Экспериментально установлено, что значения пьезоэлектрического коэффициента d_{33} увеличились с 50 пкм/В (для 10 моль. % ZnO) до 200 пкм/В в керамике с 30 моль. % ZnO (Рис. 2). Следует отметить, что значения локального d_{33} , измеренные при +30 В ниже, чем при -30 В. Это может быть связано с наличием не-180° доменов [5].

Высокие значения локальных пьезоэлектрических коэффициентов, значение которых достигает 200 пкм/В, полученные для исследуемых образцов, подтверждают перспективность разработки новых бессвинцовых материалов путем модификации керамик на основе KNN.

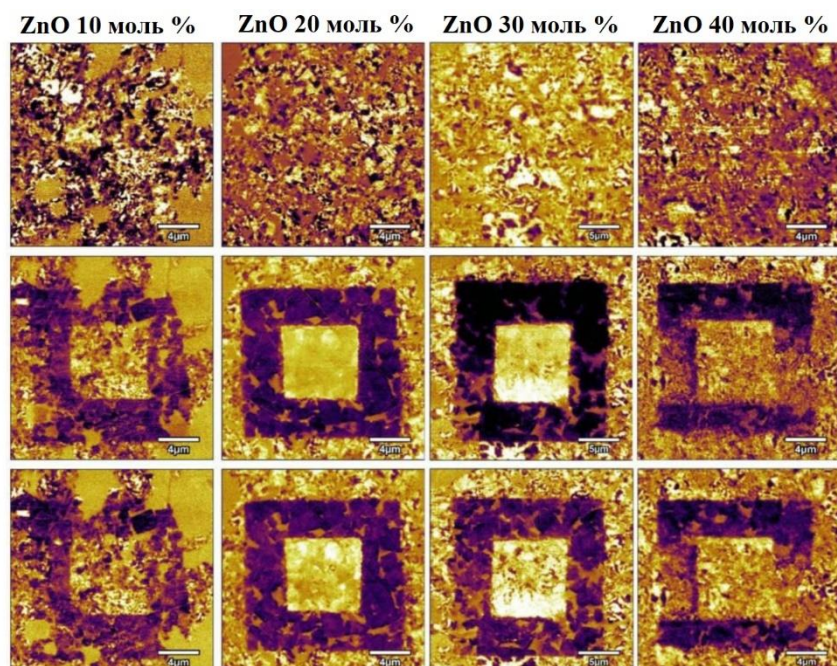


Рисунок 1. СМП изображения исходной доменной структуры (верхний ряд), сразу после поляризации постоянным напряжением 30 В (средний ряд) и спустя 2 часа (нижний ряд) для образцов KNN-ВТ-Ni с добавлением ZnO (10-40 мол. %).

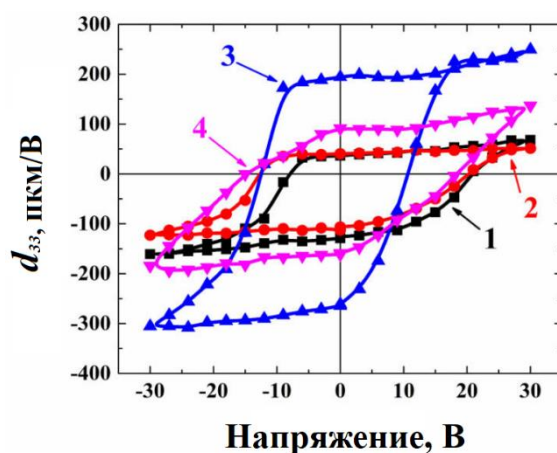


Рисунок 2. Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса для образцов KNN-ВТ-Ni с добавлением ZnO (10 моль. % – кривая 1, 20 моль. % – кривая 2, 30 моль. % – кривая 3, 40 моль. % - кривая 4).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00372) и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере науки (проект № 0718-2020-0031) и госзадания по теме № 45.22 (AAAA-A18-118012390045-2).

1. S.J. Zhang, R. Xia and R.T. Shrout, *J. Electroceram.* **19**, 251 (2007).
2. T. Takenaka, H. Nagata, and Y. Hiruma, *Jap. J. Appl. Phys.* **47**, 3787 (2008).
3. P.K. Panda, *J. Mater. Sci.* **44**, 504 (2009).
4. E.D. Politova et al., *Materials, Methods & Technologies* **13**, 91 (2019).
5. D.E. Dausch, *Ferroelectrics* **19**, 31 (1998).

Микроструктурные особенности и электромеханические характеристики керамоматричных пьезокомпозитов керамика-кристалл

М.А. Луговая, Е.И. Петрова, Д.И. Макарьев, А.Н. Рыбьянец

*Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
lugovaya_maria@mail.ru*

В работе исследованы электромеханические характеристики и микроструктурные особенности керамоматричных композитов ЦТС/LiNbO₃ с объемной концентрацией микрокристаллического наполнителя LiNbO₃ от 0 до 20 об.%. Выполнены измерения концентрационных зависимостей комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров композитных пьезоэлементов. Установлено, что в формировании электрофизических свойств керамоматричных композитов ЦТС/LiNbO₃ определяющую роль играет возникающая при спекании микропористость пьезокерамической матрицы.

Microstructural features and electromechanical characteristics of ceramic-matrix piezocomposites

M.A. Lugovaya, E.I. Petrova, D.I. Makarev, A.N. Rybyanets

*Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia
lugovaya_maria@mail.ru*

In this work, we studied the electromechanical characteristics and microstructural features of ceramic-matrix piezocomposites PZT/LiNbO₃ with a volume concentration of microcrystalline filler LiNbO₃ from 0 to 20 vol.%. The concentration dependences of the complex elastic, dielectric, and piezoelectric parameters of composite piezoelectric elements were measured. It has been established that in the formation of the electrophysical properties of ceramic-matrix composites PZT/LiNbO₃, the microporosity of the piezoceramic matrix that appears during sintering plays a decisive role.

За последние годы достигнут значительный прогресс в улучшении свойств керамических материалов с использованием технологии керамоматричных композитов (КМК). В настоящей работе были исследованы концентрационные зависимости комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров, а также микроструктурных особенностей КМК ЦТС/LiNbO₃.

В качестве объекта исследования были выбраны пьезоактивные КМК ЦТС/LiNbO₃ с объемной концентрацией микрокристаллического наполнителя LiNbO₃ от 0 до 20 об.%. Для изготовления КМК использовались синтезированный порошок пьезокерамики системы ЦТС состава PbTi_{0,45}Zr_{0,53}(W_{1/2}Cd_{1/2})_{0,02}O₃ и порошок кристаллического LiNbO₃ с размером микрочастиц от 150 до 210 мкм. Микроструктурные исследования проводились на полированных срезах и сколах образцов с использованием сканирующего электронного микроскопа HITACHI TM 1000 и оптического микроскопа NeoPhot-21. Измерения комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров композитных пьезоэлементов выполнялись с использованием метода и программы анализа пьезорезонансных спектров (PRAP).

В результате анализа установлено, что зависимости упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров КМК ЦТС/LiNbO₃ от содержания микрокристаллического наполнителя LiNbO₃ определяются конкурирующим влиянием увеличения относительной пористости керамической матрицы и роста содержания кристаллического наполнителя LiNbO₃.

Анизотропия электромеханических параметров в образцах однослойного композита системы «пьезокерамика - полимер»

Д.И. Макарьев, Н.А. Швецова, А.Н. Резниченко, М.А. Луговая

*Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
dmakarev@rambler.ru*

Исследованы образцы однослойного композита системы «пьезокерамика - полимер». Измерены их основные электромеханические параметры. Определена анизотропия коэффициентов электромеханической связи и добротностей толщинной и радиальной мод колебаний, а также анизотропия соответствующих пьезомодулей.

Anisotropy of electromechanical parameters of a single-layer composite of the piezoceramic - polymer system

D.I. Makarev, N.A. Shvetsova, A.N. Reznichenko, M.A. Lugovaya

*Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia
dmakarev@rambler.ru*

Samples of a single-layer composite of a piezoceramic - polymer system were investigated. The basic electromechanical parameters of the experimental samples were measured. Anisotropy of the electromechanical coupling coefficients and mechanical Q factors for thickness and radial modes of oscillations, as well as the corresponding piezoelectric modules was discovered.

При изготовлении широкополосных ультразвуковых преобразователей и ряда других устройств особое значение имеет отсутствие паразитных реверберационных шумов, генерируемых планарными модами колебаний пьезоэлемента, появление которых обусловлено, прежде всего, пьезомодулем d_{31} . В свою очередь, полезные для данных применений свойства в основном обусловлены пьезомодулем d_{33} . В связи с этим возникает необходимость в анизотропных пьезоматериалах, т.е. материалах, обладающих высокими значениями одного пьезомодуля при низких, а возможно и нулевых значениях остальных пьезомодулей. Особенно актуально это для пары пьезомодулей d_{33} и d_{31} , зачастую их соотношение и определяет пригодность пьезоматериала для тех или иных применений.

В настоящей работе нами была исследована анизотропия пьезосвойств однослойного пьезокомпозита системы «пьезокерамика - полимер», представляющего собой один слой пьезокерамических частиц в полимерной связке [1]. Образцы композита были изготовлены в виде дисков диаметром 18.5 мм и высотой 2.5 мм с последующим нанесением на их плоскости электродов из серебряной пасты. Были определены пьезомодули d_{33} и d_{31} образцов и их соотношение. Помимо этих значений были определены коэффициенты электромеханической связи толщинной K_t и радиальной K_r мод колебаний, а также их добротности.

Исследования показали, что образцы обладают высокой анизотропией пьезоэффекта и коэффициентов электромеханической связи, что позволяет использовать их в качестве активных элементов в широкополосных ультразвуковых преобразователях и других применениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности, Южный федеральный университет), тема № БАЗ0110/20-3-07ИФ.

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

Электромеханические свойства многослойных структур композитов «сегнетопъезокерамика - полимер»

Д.И. Макареву, А.Н. Резниченко, А.Н. Рыбьянец, Л.А. Резниченко

*Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
dmakarev@rambler.ru*

Разработан способ получения пьезоматериала на основе композита «сегнетопъезокерамика-полимер» в виде многослойных структур. Изготовлены экспериментальные образцы данного материала, исследованы их электромеханические свойства, а также зависимости этих свойств от числа слоев в многослойных структурах.

Electromechanical properties of multilayer structures composites of ferroelectric ceramics - polymer system

D.I. Makarev, A.N. Reznichenko, A.N. Rybyanets, L.A. Reznichenko

*Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia
dmakarev@rambler.ru*

A method for fabrication of piezomaterial based on the ferroelectric ceramics - polymer composite in the form of multilayer structures has been developed. Samples of this material were obtained and their electromechanical properties, as well as the dependence of these properties on the number of layers in multilayer structures were studied.

Аддитивные технологии в последние десятилетия развиваются довольно стремительно и охватывают все новые отрасли экономики. В связи с этим появляется возможность и необходимость создания активных материалов, пригодных для использования в качестве рабочих (расходных) материалов при изготовлении активных элементов (в частности, пьезоэлементов) по одной из адаптированных аддитивных технологий.

Из всего спектра аддитивных технологий наиболее подходящей к адаптации для изготовления пьезоэлементов нам представляется технология послойного склеивания. Основной принцип данной технологии заключается в последовательном нанесении слоев порошка на рабочий стол и их послойном склеивании. В качестве порошка можно использовать частицы пьезокерамики, в качестве клея - одно- или двухкомпонентную полимерную связку. Создание пьезоэлементов по данной технологии осложняется тем, что полимерная связка полностью обволакивает частицы пьезокерамики и между частицами создаются неустраняемые прослойки полимера. Как известно, на границе раздела двух сред нормальная составляющая электрического поля претерпевает разрыв, равный отношению диэлектрических проницаемостей этих сред. Поскольку относительная диэлектрическая проницаемость полимера обычно не превышает 10, а у пьезокерамики системы ЦТС она может меняться от 600 до 7000, то вследствие этой огромной разницы поляризующее и рабочее электрические поля практически не проникают в пьезокерамику, и в итоге такой композит не обладает пьезосвойствами.

Для того, чтобы обойти данную проблему, нами были изготовлены образцы однослойного пьезокомпозита. Такой композит изготавливается из одного слоя частиц пьезокерамики, причем исходный размер частиц должен превышать конечную толщину пьезоэлемента. Нужная толщина пьезоэлемента достигается путем механической обработки (например, фрезерованием при помощи 3D фрезера или шлифовкой), при помощи которой одновременно убираются сплошные полимерные прослойки между электродами. В результате каждая частица пьезокерамики будет выходить своими противоположными поверхностями на электроды пьезоэлемента. Такой композит обладает

пьезоэффектом [1], его пьезомодуль d_{33} составляет 0.7 - 0.9 от соответствующего пьезомодуля исходной пьезокерамики.

Вместе с тем, при использовании данного композита в качестве рабочего материала для аддитивной технологии послойного склеивания выявляется ряд недостатков. Это, прежде всего, невозможность использования универсальных частиц пьезокерамики одного размера. Для каждой конкретной толщины пьезоэлемента приходится подбирать свой исходный размер частиц. Кроме того, существует необходимость механической обработки композита в процессе изготовления. Все это существенно усложняет работу по такой технологии.

Чтобы обойти эти проблемы, на основе данного однослойного композита нами был разработан многослойный материал. Новый материал представляет собой многослойную структуру, каждый слой которой представляет собой описанный выше однослойный композит, снабженный электродами. Таким образом, каждый многослойный элемент состоит из n однотипных слоев и содержит $(n - 1)$ сплошных внутренних тонких металлических слоев, параллельных электродам. Это позволяет обеспечивать электрический контакт между зернами пьезокерамики и исключить сплошные полимерные прослойки между электродами. При этом зерна пьезокерамики могут быть универсальными, однотипными, т.е. иметь один и тот же размер при изготовлении пьезоэлементов разной толщины.

Нами были изготовлены пьезоэлементы из многослойного композита такого типа. В качестве частиц пьезокерамики были использованы частицы пористого пьезокерамического материала ЦТС-19 с пористостью 40%, а в качестве полимерной связки - двухкомпонентный акриловый полимер, одна часть которого представляла собой порошок, другая - жидкость. Элементы изготавливались в виде дисков диаметром 10, 15 и 18 мм с толщиной слоев 0.5, 1, 1.5 и 2 мм с числом слоев до семи. Исследования показали, что пьезомодуль d_{33} такой конструкции мало отличается от соответствующего пьезомодуля однослойного композита аналогичного состава. При исследовании поведения пьезомодулей различных образцов, наблюдалось их незначительное снижение при увеличении числа слоев в образце. Максимальное снижение составило 10% при максимальном числе слоев в образце равном 7.

Таким образом, данный материал может быть изготовлен по аддитивной технологии и обладать при этом пьезосвойствами. Причем ряд его характеристик позволяет конкурировать с уже имеющимися пьезоматериалами. В частности, он может найти применение в устройствах, где требуется низкая удельная диэлектрическая проницаемость активного элемента, например, в приемниках ультразвука или в устройствах с широкой полосой частот - широкополосных ультразвуковых преобразователях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности, Южный федеральный университет), тема № БАЗ0110/20-3-07ИФ.

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

Сравнительное исследование сегнетожесткой и сегнетомягкой керамики на основе системы ЦТС, спеченной различными методами

М.А. Мараховский¹, А.А. Панич¹, М.В. Таланов², В.А. Мараховский¹

¹*Институт высоких технологий и пьезотехники, 344090, Ростов-на-Дону, Россия*
marmisha@mail.ru

²*Научно-исследовательский институт Физики, 344090, Ростов-на-Дону, Россия*

Проведено сравнительное исследование микроструктуры, экспериментальной плотности, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств сегнетожесткой и сегнетомягкой керамики системы ЦТС, спеченной различными методами. Для каждой из групп материалов были установлены оптимальные режимы спекания.

Comparative study of the hard and soft PZT-based ceramics sintered by various methods

M.A. Marakhovskiy¹, A.A. Panich¹, M.V. Talanov², V.A. Marakhovskiy¹

¹*Institute of High Technologies and Piezotechnics, 344090, Rostov-on-Don, Russia*
marmisha@mail.ru

²*Research Institute of Physics, 344090, Rostov-on-Don, Russia*

A comparative study of the microstructure, experimental density, dielectric and piezoelectric properties of Ferroalloy and Ferroalloy ceramics of the PZT system sintered by various methods was conducted. Optimal sintering modes were set for each of the groups of materials.

В качестве объектов исследования были выбраны два керамических материала на основе системы ЦТС. Сегнетомягкий керамический материал $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Cd}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Bi}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, с температурой спекания ($T_{\text{спек}}$) ниже 1000°C , предназначенный для использования в многослойных преобразователях с низким управляющим напряжением и сегнетожесткий керамический материал $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, предназначенный для работы в эмиттерном режиме в пьезотрансформаторах и силовых ультразвуковых приборах [1-2].

Спекание сегнетожесткой и сегнетомягкой керамик осуществлялось разными технологиями:

АТМ – спекание в камерной печи Nabertherm L5/13/P330 при атмосферном давлении при температурах спекания $T_{\text{спек}} = 850-980^\circ\text{C}$ для сегнетомягкого материала и $T_{\text{спек}} = 1150-1200^\circ\text{C}$ для сегнетожесткого;

ГП – спекание методом горячего прессования с одноосным давлением на установке УССК-1 при температурах спекания $T_{\text{спек}} = 850-980^\circ\text{C}$ для сегнетомягкого материала и $T_{\text{спек}} = 1125-1175^\circ\text{C}$ для сегнетожесткого;

ИПС – спекание в вакууме при одноосном давлении и импульсах тока на установке SPS515S при температурах спекания $T_{\text{спек}} = 850-980^\circ\text{C}$ для сегнетомягкого материала и $T_{\text{спек}} = 930-970^\circ\text{C}$ для сегнетожесткого.

Результаты рентгенофазового анализа подтверждали формирование твердых растворов со структурой перовскита без примесных фаз на дифракционных картинах как для сегнетомягкой, так и для сегнетожесткой керамики, спеченной рассмотренными методами.

Проведено сравнительное исследование влияния методов спекания (АТМ, ГП и ИПС) на микроструктуру, экспериментальную плотность, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства сегнетожесткой и сегнетомягкой керамики на основе ЦТС. Было установлено, что в случае сегнетожесткой керамики метод спекания оказывает гораздо более существенное влияние на размер и форму зерен, по сравнению с сегнетомягкой керамикой (Рис. 1).

Однако как и сегнетожесткая, так и сегнетомягкая керамика, полученная при оптимальной $T_{\text{спек}}$, независимо от метода спекания, имели очень близкие значения значения $d_{31} \sim 125 - 130$ пКл/Н и $|d_{33}| \sim 540-560$ пКл/Н. Использование ИПС позволило увеличить значения $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ на 15% и уменьшить $T_{\text{спек}}$ на 200°C по сравнению с сегнетожесткой керамикой, спеченной АТМ. В случае сегнетомягкой керамики применение ИПС привело к получению керамики с высокими значениями плотности, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров.

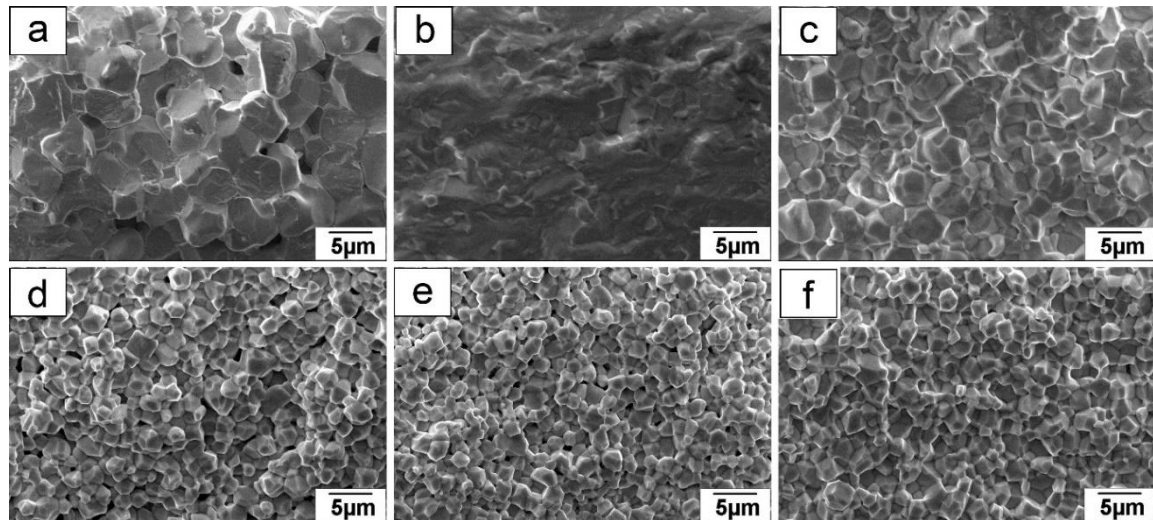


Рисунок 1. Микроструктура сегнетожесткой (а-с) и сегнетомягкой керамики (d-f).

Очевидно, для установления причин повышения свойств необходимо более детальное изучение влияния режимов спекания на кристаллическую структуру, особенности зерен и межзеренных границ, содержание жидких фаз, объем и распределение пор, а также размеры сегнетоэлектрических доменов [3-5]. Тем не менее, проведенное сравнительное исследование позволило установить эффективность использования ИПС для спекания как сегнетожесткой, так и сегнетомягкой керамики на основе ЦТС.

1. G.H. Haertling, *Ferroelectric Ceramics: History and Technology*, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 797 (1999).
2. L. Smith, T. Ibn-Mohammed, L. Koh, I.M. Reaney, Life cycle assessment of functional materials and devices: Opportunities, challenges, and current and future trends, *J. Am. Ceram. Soc.* **102**, 7037 (2019).
3. T. Hungri'a, J. Galy, A. Castro, Spark Plasma Sintering as a Useful Technique to the Nanostructuring of Piezo-Ferroelectric Materials, *Adv. Eng. Mater.* **11**, 615 (2009).
4. M.A. Marakhovskiy, A.A. Panich, M.V. Talanov, V.A. Marakhovskiy, Study of the influence of technological factors on improving the efficiency of ferroelectrically hard piezoceramic material PCR-8, *Ferroelectrics* **560**, 1 (2020).
5. M.J. Hoffmann, M. Hammer, A. Endriss, D.C. Lupascu, Correlation between microstructure, strain behavior, and acoustic emission of soft PZT ceramics, *Acta Mater.* **49**, 1301 (2001).

Диэлектрические свойства органического сегнетоэлектрика DIPAI в пористом стекле

А.Ю. Милинский¹, С.В. Барышников¹, Е.В. Чарная², И.В. Егорова¹

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

²Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, Санкт-Петербург, Россия

Представлены результаты диэлектрических исследований иодида диизопропиламмония (DIPAI), внедренного в пористое стекло. Обнаружено, что для DIPAI в порах размером ~100 нм при нагреве сегнетофазы формируется выше 364 К и не исчезает вплоть до 440 К, что указывает на значительное повышение температуры перехода в высокотемпературную неполярную фазу.

Dielectric properties of organic ferroelectric DIPAI in porous glass

A.Yu. Milinskiy¹, S.V. Baryshnikov¹, E.V. Charnaya², I.V. Egorova¹

¹Blagoveschensk State Pedagogical University, 675002, Blagoveschensk, Russia
a.milinskiy@mail.ru

²St. Petersburg State University, 198504, St. Petersburg, Russia

The results of dielectric studies of diisopropylammonium iodide (DIPAI) embedded into a porous glass are presented. It was found that for DIPAI in pores of ~ 100 nm in size, a ferroelectric phase emerges above 364 K and does not disappear up to 440 K, which shows a remarkable increase in the temperature of the transition into the high-temperature nonpolar phase.

В последние годы был открыт ряд органических сегнетоэлектриков, принадлежащих к семейству солей $C_6H_{16}NA$, где А обозначает Cl, Br и I [1-3]. Эти сегнетоэлектрики имеют достаточно высокие температуры Кюри и точки плавления. Наиболее высокую спонтанную поляризацию $P_s \sim 23$ мкКл·см⁻² демонстрирует бромид диизопропиламмония (DIPAB). Однако, спонтанная поляризация в хлориде (DIPAC) и иодида (DIPAI) диизопропиламмония также имеет величины, сравнимые с поляризацией такого известного сегнетоэлектрика, как BaTiO₃, что делает их потенциальными материалами для применения в органической микро и наноэлектронике. В связи с перспективами практического использования новых органических сегнетоэлектриков значительный интерес вызывают исследования влияния понижения размеров на их свойства. Фазовые переходы в наноструктурированных сегнетоэлектриках DIPAC и DIPAB изучались в [4-6]. Были обнаружены сдвиги температур и изменение последовательности сегнетоэлектрических фазовых переходов. Размерные эффекты в DIPAI исследовались только в случае его введения в пористый оксид алюминия [7].

В данной работе приводятся результаты исследований линейных и нелинейных диэлектрических свойств DIPAI, внедренного в пористое стекло с диаметром пор 100 нм, в сравнении со свойствами объемного DIPAI.

В наших исследованиях бромид диизопропиламмония был получен реакцией диизопропиламина с 57%-ным водным раствором HI по методике, приведенной в [8]. Согласно XRD объемный DIPAI при комнатной температуре находился в орторомбической фазе $P2_12_12_1$. В качестве образцов объемного DIPAI использовались таблетки диаметром 10 мм и толщиной около 1,5 мм, полученные путем прессования порошка при давлении 10000 кг/см². Внедрение сегнетоэлектрика в поры производилось из нагретого насыщенного раствора DIPAI в этаноле. Степень заполнения пор, определенная по изменению массы образца, составляла ~ 60%.

Для измерения диэлектрической проницаемости применялся измеритель иммитанса E7-25. Установка для исследований нелинейных диэлектрических свойств включала

генератор гармонических колебаний с рабочей частотой 2 кГц. Напряженность электрического поля составляла около 300 В/см. Сигнал снимался с резистора, включенного последовательно с образцом, и подавался на цифровой анализатор спектра. Генерация третьей гармоники характеризовалась коэффициентом $\gamma_3 = u_3/u_0$, где u_3 и u_0 – амплитуды третьей гармоники и сигнала на фундаментальной частоте.

На Рисунке 1 представлены зависимости $\epsilon'(T)$ в режиме нагрева - охлаждения для заполненных стекол с размером пор ~ 100 нм и объемного DIPAИ. Для объемного поликристаллического образца DIPAИ на кривой $\epsilon'(T)$ присутствуют две аномалии при 360 и 380 К, соответствующие структурным фазовым переходам. Переход при охлаждении виден около 360 К. Для нанокompозитов, полученных путем внедрения DIPAИ в пористое стекло, в режимах нагрева и охлаждения на кривой $\epsilon'(T)$ прослеживается только одна аномалия при температуре около 364 и 363 К, соответственно.

Для уточнения температурной области существования сегнетоэлектрической фазы в нанокompозитах были исследованы их нелинейные свойства в сравнении с объемным DIPAИ (Рис. 2). Согласно результатам по генерации третьей гармоники, полученным при нагреве и охлаждении для объемного DIPAИ, полярная фаза при нагреве формируется между двумя фазовыми переходами при температурах 360 и 380 К, что сопровождается сильным возрастанием третьей гармоники. Для нанокompозита сегнетофаза при нагреве формируется выше 364 К и не исчезает вплоть до 440 К, что указывает на значительное повышение температуры перехода в параэлектрическую фазу. При охлаждении уменьшение значения коэффициента третьей гармоники происходит около 363 К.

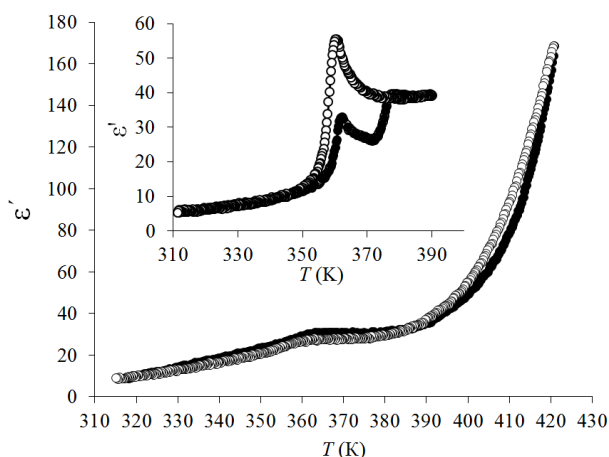


Рисунок 1. Зависимости $\epsilon'(T)$ для нанокompозита DIPAИ/стекло на частоте 1 кГц. На вставке показаны зависимости $\epsilon'(T)$ для объемного DIPAИ. Темные символы – нагрев, светлые – охлаждение.

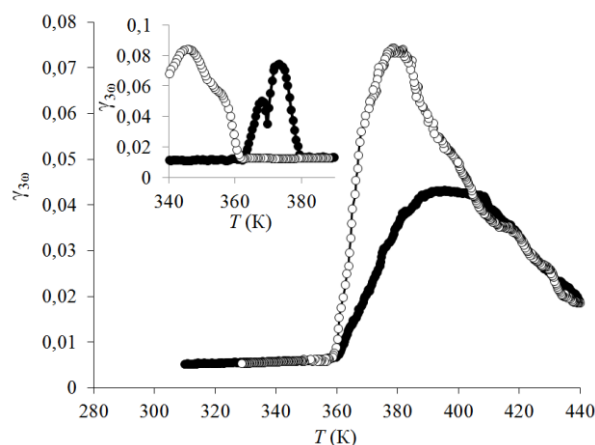


Рисунок 2. Зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ для нанокompозита DIPAИ/стекло. На вставке показаны зависимости $\gamma_{3\omega}(T)$ для объемного DIPAИ. Темные символы – нагрев, светлые – охлаждение.

1. D.-W. Fu, W. Zhang, H.-L. Cai, J.-Z. Ge, Y. Zhang, R.-G. Xiong, *Adv. Mater* **23**, 5658 (2011).
2. D.-W. Fu, H.-L. Cai, Y. Liu, Q. Ye, W. Zhang, Y. Zhang, X.-Y. Chen, G. Giovannetti, M. Capone, J. Li, R.-G. Xiong, *Science* **339**, 425 (2013).
3. A. Piecha, A. Gaĝor, R. Jakubas, P. Szklarz. *Cryst. Eng. Comm.* **15**, 940 (2013).
4. S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, V.A. Parfenov, I.V. Egorova, *Phase Trans.* **91**, 293 (2018).
5. S.V. Baryshnikov, A.Y. Milinskii, E.V. Charnaya, I.V. Egorova, *Phys. Solid State* **61**, 134 (2019).
6. A.Y. Milinskii, S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, I.V. Egorova, H.T. Nguyen, *J. Phys: Condens. Matter* **31**, 485704 (2019).
7. A.Yu. Milinskiy, S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, I.V. Egorova, V.M. Sarnatskii, *Results Phys.* DOI: 10.1016/j.rinp.2020.103069 (2020).
8. A.Yu. Milinskiy, S.V. Baryshnikov, I.V. Egorova, H.T. Nguyen, *Phase Transitions* **92**, 406 (2019).

Эффекты взаимодействия в смесях сегнетоэлектрических порошков $C_6H_{16}NBr$ и $PbTiO_3$

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

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

²Амурский государственный университет, 675027, Благовещенск, Россия

Приведены результаты исследований фазовых переходов в смеси порошков $C_6H_{16}NBr$ (DIPAB) и $PbTiO_3$ и композитов $(C_6H_{16}NBr)_{1-x}/(PbTiO_3)_x$ для $x = 0.15$ и 0.30 методом дифференциального термического анализа (ДТА). Проведен сравнительный анализ сигнала ДТА и $\varepsilon'(T)$ композитов $(C_6H_{16}NBr)_{1-x}/(PbTiO_3)_x$. Показано, что добавка титаната свинца приводит к появлению новых фазовых переходов для $C_6H_{16}NBr$.

Coupling effects in ferroelectric mixtures of $C_6H_{16}NBr$ and $PbTiO_3$ powders

S.V. Baryshnikov^{1,2}, A.Yu. Milinskiy¹

¹Blagoveschensk State Pedagogical University, Blagoveschensk, Russia
a.milinskiy@mail.ru

²Amur State University, Blagoveschensk, Russia

The results of studying phase transitions in mixtures of $C_6H_{16}NBr$ (DIPAB) and $PbTiO_3$ powders and in composites $(C_6H_{16}NBr)_{1-x}/(PbTiO_3)_x$ for $x = 0.15$ and 0.30 by the differential thermal analysis (DTA) are presented. A comparative analysis of the DTA signal and $\varepsilon'(T)$ for composites $(C_6H_{16}NBr)_{1-x}/(PbTiO_3)_x$ was performed. It was shown that the addition of lead titanate leads to the appearance of new phase transitions for $C_6H_{16}NBr$.

Большой интерес к исследованию свойств композитных соединений связан с тем, что такие структуры могут иметь необычные свойства по сравнению с однородными материалами. Одна из целей таких исследований – выявление изменений свойств микро и наночастиц в смесях. Согласно существующим представлениям причиной сегнетоэлектрического состояния в кристаллах является дальнедействующее диполь-дипольное взаимодействие, которое отвечает за разбиение кристаллов на домены и влияние дипольных примесей на свойства сегнетоэлектриков [1-3]. Изучение кооперативных явлений в неупорядоченных системах показало, что введение нецентральных примесей в сильно поляризуемые матрицы может приводить к появлению сегнетоэлектрической фазы [2,3]. В отличие от кристаллов в сегнетоэлектрических композитах и порошках дипольные частицы расположены на значительных расстояниях, в связи с чем возникает вопрос, будут ли электрические взаимодействия в таких структурах оказывать влияние на их свойства?

При комнатной температуре в зависимости от условий получения и термальной истории $C_6H_{16}NBr$ (DIPAB) может существовать в двух различных полиморфных фазах с пространственной симметрией $P2_1$ или $P2_12_12_1$ [4]. Моноклинная фаза с симметрией $P2_1$ является сегнетоэлектрической с $P_s \sim 23 \mu C/cm^2$. При температуре около $T_c \sim 152^\circ C$ она претерпевает структурный переход в неполярную моноклинную фазу с симметрией $P2_1/m$. Вторая стабильная при комнатной температуре фаза имеет ромбическую симметрию с пространственной группой $P2_12_12_1$ и сегнетоэлектрически неактивна. При нагреве она также переходит в неполярную моноклинную фазу $P2_1/m$, но с образованием промежуточной полярной структуры с симметрией $P2_1$, которая существует в интервале примерно от 148 до $152^\circ C$. В процессе охлаждения при $145^\circ C$ структура DIPAB меняется с $P2_1/m$ на $P2_1$ и ромбическая фаза больше не образуется. Титанат свинца является классическим сегнетоэлектриком с температурой Кюри $T_c = 490^\circ C$. При комнатной

температуре PbTiO_3 находится в тетрагональной сегнетоэлектрической фазе с $P_s \sim 60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Для исследования использовались порошки PbTiO_3 (~3-5 мкм) и DIPAB (~10 мкм). Композитные образцы получались путем тщательного перемешивания и прессования порошков при давлении $\sim 10^4 \text{ кг}/\text{см}^2$.

Для снятия ДТА сигнала применялся Linseis STA PT 1600. Измерение комплексной диэлектрической проницаемости проводилось с использованием измерителя иммитанса E7–25.

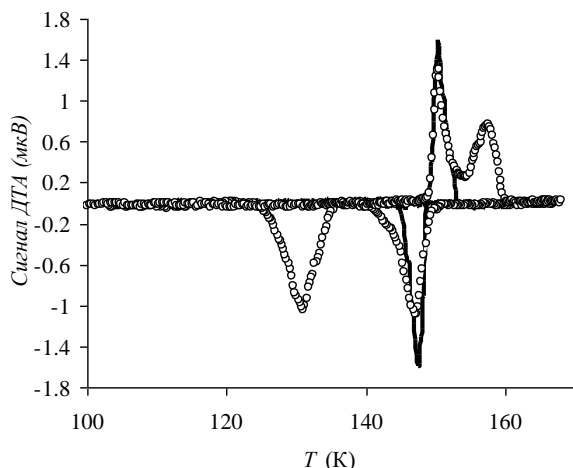


Рисунок 1. Сигнал ДТА для порошка DIPAB (сплошная кривая) и смеси порошков DIPAB (0,85) и PbTiO_3 (0,15) – кружки. Положительный сигнал – нагрев, отрицательный – охлаждение.

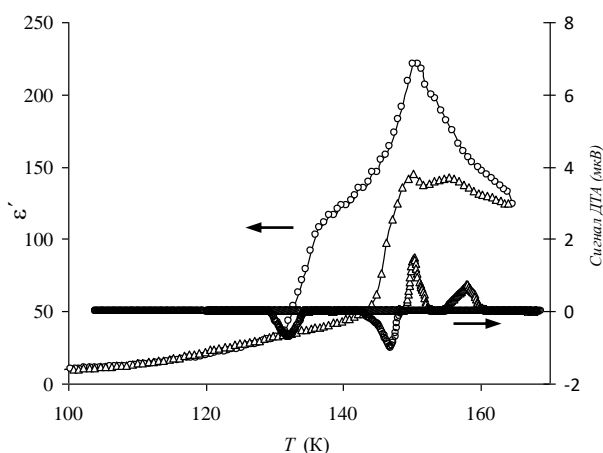


Рисунок 2. Зависимости $\epsilon'(T)$ и ДТА сигнала для композита $(\text{DIPAB})_{0,85}/(\text{PbTiO}_3)_{0,15}$. Треугольники – нагрев, кружки – охлаждение.

Как показали исследования ДТА, добавление титаната свинца индуцирует дополнительный фазовый переход, как в порошках (Рис. 1), так и композитах (Рис. 2). Результаты исследований $\epsilon'(T)$ композита $(\text{DIPAB})_{0,85}/(\text{PbTiO}_3)_{0,15}$ представлены на Рисунке 2. Из зависимостей $\epsilon'(T)$ и по данным ДТА следует, что для композитов наблюдаются две аномалии при нагреве и охлаждении. При увеличении содержания PbTiO_3 с 15% до 30% температуры дополнительных фазовых переходов при нагреве для порошков повышаются с 158 °С до 160 °С, для композитов с 158 °С до 161 °С. Температура второго фазового перехода при охлаждении для порошков не меняется, а для композитов $(\text{DIPAB})_{0,7}/(\text{PbTiO}_3)_{0,3}$ повышается с 132 °С до 134 °С.

Из проведенных исследований можно видеть, что изменение фазовых переходов, индуцированное диполь-дипольным взаимодействием, возникает как в смесях сегнетоэлектрических порошков, так и в композитах.

1. В.А. Исупов, *ФТТ* **45**, № 6, 1056 (2003).
2. Б.Е. Вугмейстер, М.Д. Глинчук, *ЖЭТФ* **79**, 947 (1980).
3. Б.Е. Вугмейстер, М.Д. Глинчук, *УФН* **146**, 459 (1985).
4. С. Jiang, W-Y. Tong, H. Lin, et al. *Phys. Status Solidi A* **214**, 1700029 (2017).

Влияние внутренней структуры на поляризационные свойства твёрдых растворов трёхкомпонентной системы ниобатов натрия – калия – кадмия

М.О. Мойса¹, К.П. Андриюшин¹, И.Н. Андриюшина¹, А.В. Нагаенко², Л.А. Резниченко¹

¹Южный федеральный университет, НИИ физики, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
maksim.moysa@mail.ru

²Южный федеральный университет, Институт высоких технологий и пьезотехники, Ростов-на-Дону, Россия

Приготовлены твёрдые растворы трёхкомпонентной системы $(1-x-y) \text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{Cd}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($y = 0.05$, $x = 0.05 \div 0.65$). Установлено влияние их внутренней структуры (кристаллической, доменной, зёрненной, дефектной) на фундаментальные поляризационные свойства.

The effect of the internal structure on the polarization properties of solid solutions of the three-component system of sodium niobates - potassium - cadmium

M.O. Moysa¹, K.P. Andryushin¹, I.N. Andryushina¹, A.V. Nagaenko², L.A. Reznichenko¹

¹Southern Federal University, Scientific Research Institute of Physics, 344090, Rostov-on-Don, Russia
maksim.moysa@mail.ru

²Southern Federal University, Institute of High Technology and Piezo Technic, Rostov-on-Don, Russia

Solid solutions of the three-component system $(1-x-y) \text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{Cd}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($y = 0.05$, $x = 0.05 \div 0.65$) were prepared. The influence of their internal structure (crystalline, domain, grain, defective) on the fundamental polarization properties is established.

Вследствие значительной токсичности Pb – содержащих композиций в последнее десятилетие идёт интенсивный поиск альтернативных материалов. Поскольку наиболее близкими по совокупности электрофизических характеристик к известным Pb – содержащим средам являются бессвинцовые твёрдые растворы (ТР) системы $(\text{Na}, \text{K}) \text{NbO}_3$ и $(\text{Na}, \text{Cd}_{0.5}) \text{NbO}_3$, представляется целесообразным молекулярный дизайн более сложной системы с участием этих двух бинарных. Это и было сделано нами в [1]: найдены оптимальные условия приготовления ТР тройной систем $(\text{Na}, \text{K}, \text{Cd}_{0.5}) \text{NbO}_3$, построена фазовая диаграмма состояния фрагмента системы, прилегающего к NaNbO_3 , определены корреляционные связи состав – структура – свойства.

Настоящая работа является продолжением и развитием предпринятых нами ранее исследований и посвящена установлению влияния внутренней структуры (кристаллической, доменной, зёрненной, дефектной) на фундаментальные поляризационные свойства ТР трёхкомпонентной системы ниобатов натрия – калия – кадмия в широком интервале внешних воздействий.

В качестве объектов исследования выступили ТР системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{Cd}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с $y=0.05$, $x=0.05 \div 0.65$, $\Delta x=0.05$. Рентгенографические исследования проводились при комнатной температуре с использованием дифрактометра ДРОН-3 (отфильтрованное $\text{Co}_{K\alpha}$ -излучение, схема фокусировки по Брэггу - Brentano). Петли диэлектрического гистерезиса исследовались осциллографическим методом Соьера – Тауэра ($f = 50$ Гц, $T = 290-431$ К), при этом были рассчитаны спонтанная P_s и остаточная $P_{\text{ост}}$ поляризации, а также напряженность коэрцитивного поля E_c . Для исследования микроструктуры сколов образцов использовали сканирующий электронный микроскоп JSM – 6390L (JEOL) (Япония) с системой микроанализаторов фирмы Oxford Instruments (Великобритания); разрешение микроскопа до 1,2 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ (изображение во вторичных электронах), пределы ускоряющего напряжения – от 0.5 до 30 кВ, диапазон

увеличений: от $x5$ до $x300000$, ток пучка до 200 нА. Семейство петель гистерезиса было описано функцией, обратной системе обобщённых трансцендентальных уравнений в параметрической форме [2].

В ходе исследования было обнаружено формирование трёх разнофазных областей системы. Вблизи NaNbO_3 ($x \leq 0,20$) кристаллизуются моноклинно (М) – искаженные структуры, свойственные как чистому NaNbO_3 (M_4), так и его ТР с сегнетоэлектрическими компонентами (M_2) (индексы означают мультипликацию оси b перовскитной ячейки). Дальнейшее продвижение вглубь системы ($0,20 \leq x \leq 0,40$) приводит к образованию двухфазной области с сосуществующими М – и тетрагональной (Т) фазами. При $x > 0,40$ образцы - однофазные, моноклинные без сверхструктуры. Протекающие на фоне таких фазовых превращений рекристаллизационные процессы приводят к формированию своеобразного зёрненного ландшафта, чётко реагирующего на все изменения кристаллической структуры ТР. Микроструктура керамик с очень небольшим содержанием KNbO_3 ($x= 0.05\div 0.15$) близка к однородной, плотная с небольшой точечной пористостью и кристаллитами, габитус которых представляет собой формации, близкие к кубическим ($x= 0.05; 0.10$), либо «плитообразные» ($x= 0.15$) (область I, OI). При $0,20 \leq x \leq 0,45$ микроструктура разрыхляется, становится чрезвычайно неоднородной, появляются структуры с радиально-кольцевым ориентированием зёрен, каналами пор ($x= 0.35$) (область II, OII). И только при $x > 0,45$ микроструктура «успокаивается», стабилизируется; при этом межкристаллитные прослойки истончаются настолько, что зёрна «слипаются», образуя конгломераты ($x= 0.50\div 0.65$) (область III, OIII).

При исследовании поляризационных характеристик было выявлено, что в ТР с $x = 0.05$ и $x = 0.10$ петля диэлектрического гистерезиса не формируется во всем исследовательском диапазоне температур. Повышение последней приводит лишь к изменению наклона P - E зависимости. Для ТР с $x = 0.15$ петля не формируется при $T < 410\text{K}$, но превышение данного порога приводит к формированию насыщенной сегнетоэлектрической петли. При $x > 0.15$ и $x < 0.60$ насыщенные петли диэлектрического гистерезиса формируются во всем исследовательском диапазоне температур. При этом, в рамках аналитической модели для аппроксимации петель гистерезиса [2] было установлено, что $P(E)$ зависимости ТР с $x=0.20\div 0.35$ классифицируются как петли диэлектрического гистерезиса типа «Лист», при концентрациях $x=0.40\div 0.55$ $P(E)$ зависимости данной системы являются классическими сегнетоэлектрическими петлями. При $x > 0.60$ получить P - E зависимости не удалось, ввиду пробоя образцов как по объёму, так и по граням уже при комнатной температуре даже при полях, меньших E_c .

На основе исследования P - E петель диэлектрического гистерезиса построены, зависимости (P_s, P_r, E_c)(T), аппроксимированные полиномом второй степени. Обнаружено, что при $0.20 < x \leq 0.55$ происходит формирование точки перегиба P_s, P_r характеристик ТР в интервале температур $\sim 360 - 370$ К, сдвигающейся в более высокотемпературную область по мере увеличения содержания KNbO_3 . Необходимо отметить, что изменение поляризационных характеристик по мере роста температуры не превышает $5\div 10\%$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.).

1. Andryushin K.P. et al. *Sodium solutions of sodium- potassium-cadmium. Preparation, structure, electrophysical and thermofrequency properties* (LAP LAMBERT Academic Publishing) **61** (2012).
2. R.V. Lapshin. *Analytical model for the approximation of hysteresis loop and its application to the scanning tunneling microscope*, Review of Scientific Instruments **66** (9) (1995).

Ангармонизм и локальные нецентросимметричные области в прессованном порошке BaTiO₃

А.М. Пугачев¹, И.В. Зайцева¹, Н.В. Суровцев¹, А.С. Крылов²

¹*Институт автоматики и электрометрии СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия*

²*Физический институт им. Киренского Федерального научного центра КИЦ СО РАН, 660036.*

Красноярск, Россия

apg@iae.nsk.su

Исследованы температурные зависимости положения, ширины и интегральной амплитуды E (TO) линии в комбинационном рассеянии света в порошках титаната бария при различном негидростатическом прессовании и температурной обработке. Было обнаружено, что параметры линии E (TO) в окрестности 307 см⁻¹ различны в кристалле, необработанном порошке, порошке, обработанном негидростатическим давлением, и порошке, отожженном после обработки давлением. Температурные зависимости ширины линии увеличиваются с температурой согласно модели Клеменса. Это указывает на то, что причиной уширения линий является ангармонизм E (TO) фононов. Прессование изменяет ангармонизм фононного потенциала. Было установлено, что интегральная интенсивность комбинационного рассеяния линии E (TO) отражает наличие локальных полярных областей. Таким образом, комбинационная линия фонона E (TO) позволяет характеризовать дипольный момент в локальных областях и их ангармоничность в зависимости от негидростатических давлений и термической обработки.

Anharmonicity and local noncentrosymmetric regions in BaTiO₃ pressed powder studied by the Raman line temperature dependence

A.M. Pugachev¹, I.V. Zaytseva¹, N.V. Surovtsev¹, A.S. Krylov²

¹*Institute of Automation and Electrometry SB RAS, 630090, Novosibirsk, Russia*

²*Kirensky Institute of Physics Federal Research Center KSC SB RAS, 660036, Krasnoyarsk, Russia*

apg@iae.nsk.su

The temperature dependencies of position, width, and integral amplitude the E(TO) line in Raman spectra in barium titanate powders with different non-hydrostatic pressure and temperature treatment were studied. It was found that the parameters of the E(TO) line near 307 cm⁻¹ are different in the crystal, the untreated powder, the powder treated by the non-hydrostatic pressure, and the powder annealed after the pressure treatment. The temperature dependencies of the line width (FWHM) increase with temperature according to Klemens model. It indicates that the origin of the line broadening is the anharmonicity of the E(TO) phonons. The pressure treatment changes the anharmonicity of the phonon potential. It was found that integral Raman intensity of the E(TO) line reflects the presence of the local polar regions. Thus, Raman line of the E(TO) phonon allows one to characterize the average polarity of local regions and their anharmonicity depending on non-hydrostatic pressures and thermal treatment.

Проводимость наноструктурированных керамик BiFeO_3 при замещении Bi на La

А.Э. Рабаданова¹, С.Х. Гаджимагомедов¹, Н.М.-Р. Алиханов¹, М.В. Ильичев²

¹ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет имени», 367000, Махачкала, Россия

Rabadanova.aida@mail.ru

Объединенный институт высоких температур РАН, 125412, Москва, Россия

В работе исследована температурная зависимость проводимости σ_{ac} наноструктурированных керамик на основе BiFeO_3 при замещении Bi на La.

Conductivity of nanostructured BiFeO_3 ceramics by replacing Bi with La

A.E. Rabadanova¹, S.Kh. Gadzhimagomedov¹, N.M.-R. Alikhanov¹, M.V. Ilyichev²

¹Dagestan State University, 367000, Makhachkala, Russia

Rabadanova.aida@mail.ru

²Joint Institute for High Temperatures RAS, 125412, Moscow, Russia

In this work, a temperature dependence of conductivity σ_{ac} of nanostructured ceramics based on BiFeO_3 by replacing Bi with La is investigated.

Керамические образцы состава $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ с $x = (0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2)$ были получены методом [1] искрового плазменного спекания из нанопорошков [2]. На Рисунке 1 приведена зависимость температуры от проводимости σ_{ac} на частоте 100 кГц.

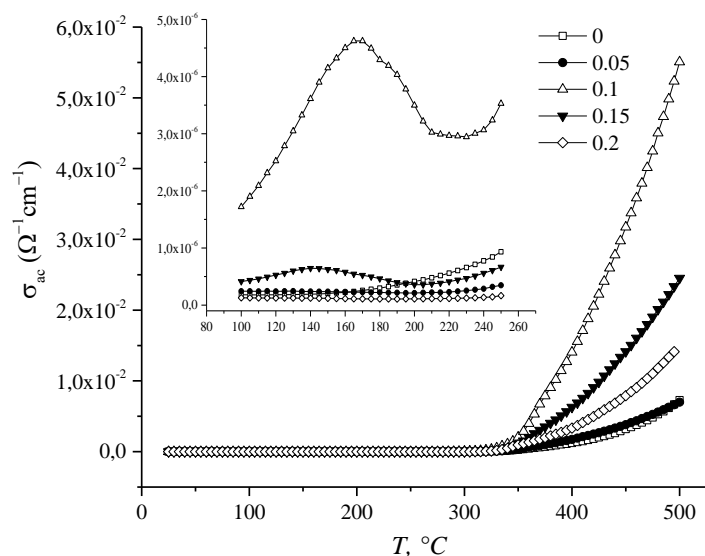


Рисунок 1. Температурная зависимость проводимости σ_{ac} керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$.

Как видно, относительно чистого феррита висмута проводимость σ_{ac} образцов с содержанием La возрастает. До температуры $\sim 350^\circ\text{C}$ она изменяется незначительно, а выше наблюдаем ее резкое возрастание. Максимальное значение σ_{ac} при 500°C достигается при 10% замещении Bi на La. Высокие значения σ_{ac} образцов, вероятнее, связаны с образованием различного рода дефектов структуры при спекании, наличие которых обуславливает дополнительный вклад в проводимость [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Гос. задания FZNZ-2020-0002, частично грантом РФФИ № 20-08-00242А и проектом «УМНИК» 14057ГУ/2019.

1. С.А. Садыков, Д.К. Палчаев, Ж.Х. Мурлиева и др., *ФТТ* **59** (9), 1747-1753 (2017).
2. Н.М.-Р. Алиханов Д.К. Палчаев, М.Х. Рабаданов и др., Патент № 2641203 от 16.01.2018.

Влияние высокоэнергетической механической активации на диэлектрические свойства керамики Pb_2MgWO_6

И.П. Раевский¹, С.П. Кубрин¹, А.А. Гусев³, С.И. Раевская¹, В.В. Титов¹, М.А. Малицкая¹

¹НИИ физики и физический факультет Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

igorraevsky@gmail.com

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, Новосибирск, Россия

Установлено, что температуру и степень размытия максимума диэлектрической проницаемости керамики Pb_2MgWO_6 , полученной спеканием порошка, синтезированного с помощью высокоэнергетической механоактивации, можно изменять варьированием температуры обжига.

The effect of high-energy mechanical activation on dielectric properties of Pb_2MgWO_6 ceramics

I.P. Raevski¹, S.P. Kubrin¹, A.A. Gusev², S.I. Raevskaya¹, V.V. Titov¹, M.A. Malitskaya¹

¹Research Institute of Physics and Faculty of Physics, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia

igorraevsky@gmail.com

²Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, 630128, Novosibirsk, Russia

It was found out that both the temperature and diffusion of the dielectric permittivity maximum of Pb_2MgWO_6 ceramic obtained by sintering a powder synthesized using high-energy mechanical activation can be changed by varying the sintering temperature.

В настоящее время во всем мире ведется активный поиск новых материалов для твердотельных накопителей энергии. Одной из наиболее перспективных групп материалов для этой цели являются тройные оксиды семейства перовскита типа $\text{Pb}_2\text{B}^{3+}\text{Nb}^{5+}\text{O}_6$, обладающие антисегнетоэлектрическими свойствами в случае, когда ионы B^{3+} и Nb^{5+} упорядочены по типу NaCl. Аналогичные высокоупорядоченные перовскиты $\text{Pb}_2\text{M}^{2+}\text{W}^{6+}\text{O}_6$ (M- Mg, Co, Mn) также перспективны для этих целей, особенно учитывая очень низкие температуры спекания керамик этих соединений. Однако поле E_i индукции сегнетоэлектрической фазы в этих соединениях превышает поле пробоя. Согласно существующим теоретическим представлениям, для снижения E_i необходимо частично разупорядочить ионы M^{2+} и W^{6+} , однако до сих пор это сделать не удавалось. Нами предпринята попытка использовать для частичного разупорядочения Pb_2MgWO_6 высокоэнергетическую механоактивацию. Этим методом ранее удалось разупорядочить несколько перовскитов типа $\text{Pb}_2\text{B}^{3+}\text{V}^{5+}\text{O}_6$ (B^{3+} - Yb, In; V^{5+} - Nb, Ta).

Использование для механоактивации высокоэнергонапряженной планетарно-центробежной мельницы-активатора АГО-2 с ускорением стальных шаров 40g позволило уменьшить время, необходимое для синтеза Pb_2MgWO_6 с 30 час. до 10-20 мин. Размер частиц порошка Pb_2MgWO_6 , полученного механосинтезом составлял 15-20 нм.

Установлено, что температура T_m и степень размытия максимума диэлектрической проницаемости керамики Pb_2MgWO_6 , спеченной из этого порошка, зависит от температуры обжига. Значения T_m керамики, полученной с использованием механоактивации на 20-40° ниже, чем у керамики, полученной по обычной технологии, или монокристаллов. Обсуждаются возможные причины этого (частичное разупорядочение ионов Mg^{2+} и W^{6+} , изменение размеров кристаллитов керамики, загрязнение порошков железом при высокоэнергетической механоактивации в стальных барабанах со стальными шарами, приводящее к образованию твердого раствора $\text{Pb}_2\text{MgWO}_6\text{-Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00920_a.

Реверсивные зависимости диэлектрической проницаемости сегнетокерамики $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$

А.В. Скрылёв¹, Г.М. Акбаева², А.И. Бурханов³, Р.В. Диков⁴

¹Институт высоких технологий и пьезотехники, Южный федеральный университет, 344006, Ростов-на-Дону, Россия
skrylyov@sfnu.ru

²Институт физики, Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

³Волгоградский государственный технический университет, 400074, Волгоград, Россия

⁴Волгоградский государственный медицинский университет, 400098, Волгоград, Россия

В работе исследована реверсивная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon'(E_{\pm})$ в сегнетокерамике $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$ в широкой области температур.

Reversible dependences of the dielectric constant of $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics

A.V. Skrylev¹, G.M. Akbaeva², A. I. Burkhanov³, R.V. Dikov⁴

¹Institute of Advanced Technology and Piezotronics, Southern Federal University, 344006, Rostov-on-Don, Russia

skrylyov@sfnu.ru

²Institute of Physics, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia

³Volgograd State Technical University, 400074, Volgograd, Russia

⁴Volgograd State Medical University, 400131, Volgograd, Russia

In this work, the reverse dependence of the dielectric constant $\epsilon'(E_{\pm})$ in the ferroelectric ceramics $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$ in a wide temperature range is investigated.

На Рисунке 1 приведены реверсивные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(E_{\pm})$ в керамике $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$ при различных температурах. В данном случае $T = -15^\circ\text{C}$ находится вблизи температуры структурного фазового перехода из тетрагональной в орторомбическую фазу, а $T = 100^\circ\text{C}$ близкая к температуре сегнетоэлектрического фазового перехода или, согласно, к температуре T_m , соответствующей температуре максимума $\epsilon'(T)$, которая для данного материала на частоте 1 кГц составляет $T \approx 110^\circ\text{C}$.

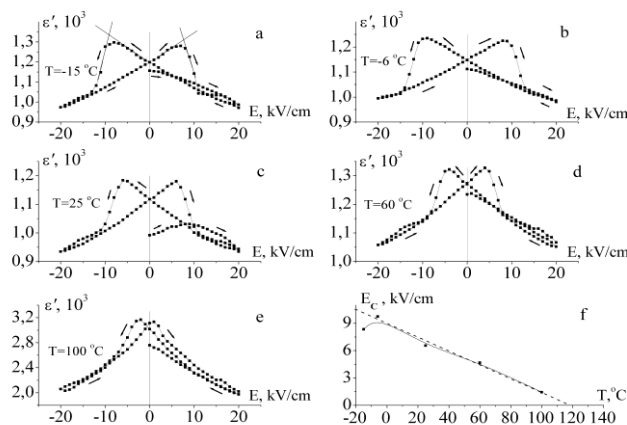


Рисунок 1. Реверсивные зависимости $\epsilon'(E_{\pm})$ в керамике $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{TiO}_3$ при различных температурах (a, b, c, e) и зависимость среднего коэрцитивного поля от температуры $E_c(T)$ - f.

С увеличением температуры, начиная с $T = -6^\circ\text{C}$, максимумы $\epsilon'(E_{\pm})$ сближаются, указывая на то, что при увеличении температуры коэрцитивное поле E_c или поле переключения поляризации уменьшается, что характерно для сегнетоэлектриков.

Мультифрактальные параметры микроструктуры пьезокерамических материалов с различной степенью сегнетожесткости

С.В. Титов, Л.А. Шилкина, В.В. Титов, И.А. Вербенко, В.А. Алешин, Л.А. Резниченко

НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия, 344092
svtitov@sfedu.ru

Представлены результаты исследований кристаллической и зеренной структуры, пьезосвойств для керамических пьезоматериалов различных типов: сегнетомягких, средней сегнетожесткости и сегнетожестких. Обсуждается взаимосвязь структуры и микроструктуры керамики с макроскопическими свойствами материалов.

Multifractal parameters of the microstructure in materials with varying degree of ferroelectric hardness

S.V. Titov, L.A. Shilkina, V.V. Titov, I.A. Verbenko, V.A. Aleshin, L.A. Reznichenko

Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia, 344090
svtitov@sfedu.ru

The results of studies of the crystal and grain structure, piezoelectric properties for ceramic piezoelectric materials of various types: ferroelectric, medium ferro-hard and ferro-hard are presented. The relationship of the structure and microstructure of ceramics with the macroscopic properties of materials is discussed.

Несмотря на приоритетное развитие бессвинцовых технологий, большинство материалов на основе бинарной системы $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$ (ЦТС) пока не имеют конкурентоспособных заменителей. Данные материалы отличаются по степени сегнетожесткости. Под сегнетожесткостью принято понимать устойчивость доменной структуры материала к внешним воздействиям. Сегнетопьезоматериалы принято разделять на сегнетожесткие (СЖ) и сегнетомягкие (СМ). В России традиционно выделяются так же материалы средней степени сегнетожесткости (ССЖ). Сегнетоактивные керамические материалы относятся к классу конденсированных электроактивных сред, иерархически структурированных на различных масштабных уровнях. Приоритетным направлением при исследованиях таких сред является выявление корреляционных связей: «состав — кристаллическая структура — мезоструктура — условия изготовления — зёрненный ландшафт — макроскопические отклики». Зеренное строение (микроструктура) керамики является важным звеном этой цепочки. Она связывает нано и мезоструктуру, технологию получения керамики с формированием требуемой совокупности эксплуатационных свойств материала. Поэтому целью настоящего исследования стало выявление корреляций мультифрактальных параметров микроструктуры кермик с параметрами кристаллической структуры и макрооткликами. Такая информация полезна как для совершенствовании керамической технологии, так и при создании новых сегнетоматериалов.

Для исследований были выбраны три группы пьезоматериалов типа ПКР (пьезокерамика ростовская), принадлежащие к СЖ, ССЖ и СМ. Все они являются 3-х – 5-ти компонентными системами твердых растворов (ТР) вида $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \sum \text{PbV}'_{1-\alpha} \text{V}''_{\alpha} \text{O}_3$, где V' - Nb, Sb, Ta, W, V'' – Li, Mg, Ni, Zn, Co, Mg. Были проведены исследования кристаллической структуры методами рентгеновской дифракции, получены оптические изображения микроструктуры и выполнена их мультифрактальная параметризация по методике на основе [1], резонансными методами определены электрофизические и пьезоэлектрические параметры материалов.

На основе проведенных исследований установлена корреляция изменений электрофизических свойств, определяющих СЖ материала и мультифрактальных параметров плоских сечений межзеренных границ кермик. Показано, что в СЖ и ССЖ

материалах с высокой механической добротностью Q_M и низкой диэлектрической проницаемостью ϵ_{33}/ϵ_0 , значения параметра мультифрактальной однородности для сетки плоских сечений межзеренных границ керамики f_∞ , в 1,8- 2 раза выше, чем СМ керамиках. Ранее нами было показано, что мультифрактальная однородность микроструктуры коррелирует с таким показателем структурного совершенства кристаллита как средняя микродеформация кристаллической ячейки. Чем выше микродеформация, тем ниже структурное совершенство керамики и ниже параметр однородности f_∞ [2,3]. В случае смещения ТР ЦТС, принадлежащего к морфотропной ромбоэдрически-тетрагональной области в сторону тетрагональной фазы, и однородный параметр деформации ячейки δ и параметр f_∞ возрастают [4]. Таким образом, обилие фазовых неоднородностей в морфотропной области системы ЦТС [4], оказывает значительно меньшее влияние на рост сегнетожесткости, чем увеличение в ТР доли ячеек с высокой δ , что согласуется с [5].

Сравнительный анализ полученных данных о фазовом составе, структуре, микроструктуре и свойствах материалов позволил сделать следующие выводы:

- На формирование статистических характеристик микроструктуры наибольшее влияние оказывает положение состава на фазовой диаграмме структурообразующей системы.

- Определяющее влияние на формирование совокупности электрофизических свойств сложных многокомпонентных сегнетокерамик оказывает величина однородного параметра деформации превалирующих фаз.

- Мультифрактальные размерности D_0 и параметры упорядоченности Δ_∞ характеризуют качество микроструктуры сегнетоактивных материалов независимо от их положения на фазовой диаграмме системы.

- Мультифрактальный параметр однородности f_∞ и однородный параметр деформации ячейки превалирующей фазы δ позволяют предсказать направление изменения сегнетопьезосвойств материала при подборе состава или режимов спекания керамических материалов.

Полученные результаты указывают на возможность оптимизации технологического процесса при разработке новых функциональных материалов без проведения всего спектра диэлектрических измерений. В качестве развития примененных методик актуальным является анализ трехмерного распределения спектра фрактальных размерностей структур, образующихся на уровне нано- и мезомасштабов в поли- и, монокристаллических материалах. Самоподобные комплексы наноразмерных структур наблюдаются, например, атомно-силовой микроскопией в оптических электроактивных кристаллах и влияют на их свойства [6]. Методики качественной и количественной оценки самоподобных нано- и мезоструктур могут быть востребованы при разработке новых функциональных материалов различных исполнений для широкого спектра применений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.).

1. Г.В. Встовский, А.Г. Колмаков, И.Ж. Бунин, Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов, *НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»*, 116 (2001).
2. В.В. Титов, С.В. Титов, Л.А. Резниченко, *Физическая мезомеханика* **7** (1), 275–278 (2004).
3. С.В. Титов, Л.А. Резниченко, В.В. Титов, О.Н. Разумовская, С.И. Дудкина, Л.А. Шилкина, К.П. Андриюшин, *Изв. РАН. Сер. Физ.* **75** (8), 1196-1198 (2011).
4. Л.А. Шилкина, С.И. Дудкина, И.Н. Андриюшина, Л.А. Резниченко, К.П. Андриюшин, С.В. Титов, В.М. Шабанов, О.Н. Разумовская, *Физика твердого тела* **57** (4), 712-726 (2015).
5. Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, *Новые керамические материалы*, Изд. Ростовского ун-та, 156 (1983).
6. M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, O.B. Shcherbina, V.A. Sandler, *Inorganic Materials* **49** (1), 101-108 (2013).

Исследование переходных и релаксационных процессов в сегнетопъезокерамике в области слабых электрических полей

И.А. Швецов, Н.А. Швецова, С.А. Щербинин, А.Н. Рыбьянец

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
wbeg@mail.com*

В работе выполнено исследование переходных и релаксационных процессов, происходящих в сегнетоэлектрической керамике при воздействии постоянного электрического поля. Прецизионные измерения временных зависимостей комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров сегнетоэлектрической керамики системы ЦТС при различных величинах и направлениях приложенного постоянного электрического поля выполнены с использованием метода и программы анализа пьезорезонансных спектров (PRAP) для радиальной моды колебаний тонких пьезокерамических дисков. Проведен анализ полученных зависимостей и предложена физическая интерпретация полученных результатов.

Study of transient and relaxation processes in ferroelectric ceramics in weak electric fields

I.A. Shvetsov, N.A. Shvetsova, S.A. Shcherbinin, A.N. Rybyanets

*Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia
wbeg@mail.com*

In this work, we studied the transient and relaxation processes occurring in ferroelectric ceramics under the influence of a constant electric field. Precision measurements of the time dependences of the complex elastic, dielectric, and piezoelectric parameters of the ferroelectric ceramics of the PZT system for various values and directions of the applied dc electric field were performed using the method and program of piezoresonance spectra analysis (PRAP) for the radial vibration mode of thin piezoceramic disks. The analysis of the obtained dependencies was carried out and a physical interpretation of the obtained results was proposed.

Изучение переходных процессов и релаксационных явлений в сегнетоэлектрической керамике и кристаллах при внешних воздействиях является одной из важных практических проблем физического материаловедения и физики сегнетоэлектриков.

В качестве объекта исследования была выбрана пьезоэлектрическая керамика системы ЦТС, находящаяся вблизи ромбоэдрической (Рэ) границы морфотропной области (МО), что обуславливало низкое значение коэрцитивного поля и повышенную лабильность доменной структуры. Прецизионные измерения временных зависимостей комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров при различных значениях приложенного постоянного электрического поля выполнялись с использованием метода и программы анализа пьезорезонансных спектров (PRAP) для радиальной моды колебаний тонких пьезокерамических дисков. Измерения проводились с использованием анализатора импеданса Agilent 4294A со встроенным модулем постоянного напряжения (± 40 В). Для получения и анализа пьезорезонансных спектров использовался модуль сбора данных PRAP для сканирования во времени в постоянном электрическом поле.

Анализ полученных временных зависимостей комплексных параметров сегнетоэлектрической керамики позволил установить, что переходные и релаксационные процессы в сегнетопъезокерамике при воздействии постоянного электрического поля в области слабых полей обусловлены обратимыми переориентациями отличных от 180° -ных доменов, а также процессами релаксации объемного заряда.

Упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические потери в керамоматричных пьезокомпозитах ЦТС/ α - Al_2O_3

Н.А. Швецова, М.А. Луговая, И.А. Швецов, А.Н. Рыбьянец

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», 344090, Ростов-на-Дону, Россия
yfnfif_71@bk.ru*

В работе выполнено экспериментальное исследование механизмов упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических потерь в керамоматричных пьезокомпозитах ЦТС/ α - Al_2O_3 с различной объемной концентрацией и размером частиц микрокристаллического наполнителя α - Al_2O_3 . Исследованы микроструктурные особенности и концентрационные зависимости мнимых и действительных частей комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик композитных пьезоэлементов. Проведен анализ полученных зависимостей и предложена физическая интерпретация полученных результатов.

Elastic, dielectric and piezoelectric losses in ceramic-matrix piezocomposites PZT/ α - Al_2O_3

N.A. Shvetsova, M.A. Lugovaya, I.A. Shvetsov, A.N. Rybyanets

*Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia
yfnfif_71@bk.ru*

An experimental study of the mechanisms of elastic, dielectric and piezoelectric losses in ceramic-matrix piezocomposites PZT/ α - Al_2O_3 with different volume concentrations and particle sizes of α - Al_2O_3 microcrystalline filler was performed. The microstructural features and concentration dependences of the imaginary and real parts of the complex elastic, dielectric and piezoelectric characteristics of composite piezoelectric elements were investigated. The analysis of the obtained dependencies was carried out and a physical interpretation of the obtained results was proposed.

Актуальность проблемы характеризации пьезоэлектрических материалов с высокими потерями определяется все более активным использованием новых композиционных материалов в устройствах пьезотехники и ультразвуковых преобразователях. Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование механизмов упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических потерь в пьезоактивных керамоматричных композитах (КМК) ЦТС/ α - Al_2O_3 .

В качестве объекта исследования были выбраны пьезоактивные КМК ЦТС/ Al_2O_3 с объемной концентрацией α - Al_2O_3 от 0 до 60 об.%. Для изготовления КМК использовались синтезированный порошок пьезокерамики системы ЦТС состава $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$ и порошок кристаллического α - Al_2O_3 с размером микрочастиц 140 - 150 мкм. Образцы КМК изготавливались по обычной керамической технологии. Микроструктурные исследования проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 1000 и оптического микроскопа NeoPhot-21. Измерения действительных и мнимых частей комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров композитных пьезоэлементов выполнялись с использованием метода и программы анализа пьезорезонансных спектров (PRAP).

В результате анализа установлено, что упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические потери в КМК ЦТС/ α - Al_2O_3 , ответственные за несинфазный отклик материала на внешний сигнал, обусловлены электромеханическим взаимодействием с компонентами КМК и определяются конкурирующим влиянием увеличения относительной пористости керамической матрицы и роста содержания кристаллического наполнителя α - Al_2O_3 .

Исследование микроструктуры и электрофизических свойств керамоматричных пьезокомпозитов ЦТС/ α -Al₂O₃

С.А. Щербинин, М.А. Луговая, А.Н. Резниченко, Д.И. Макарьев, А.Н. Рыбьянец

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
lugovaya_maria@mail.ru*

В работе исследованы электрофизические свойства и микроструктурные особенности керамоматричных пьезокомпозитов ЦТС/ α -Al₂O₃ с различной объемной концентрацией микрокристаллического наполнителя α -Al₂O₃. Выполнены измерения концентрационных зависимостей комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров композитных пьезоэлементов. Установлено, что в формировании электрофизических свойств керамоматричных композитов ЦТС/ α -Al₂O₃ наряду с влиянием непьезоэлектрической фазы α -Al₂O₃ существенную роль играет возникающая при спекании микропористость пьезокерамической матрицы.

Study of microstructure and electro-physical properties of ceramic-matrix piezocomposites PZT/ α -Al₂O₃

S.A. Shcherbinin, M.A. Lugovaya, A.N. Reznichenko, D.I. Makarev, A.N. Rybyanets

*Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia
lugovaya_maria@mail.ru*

The electro-physical properties and microstructural features of ceramic-matrix piezocomposites PZT/ α -Al₂O₃ with different volume fraction of microcrystalline α -Al₂O₃ filler were studied. The concentration dependences of the complex elastic, dielectric, and piezoelectric parameters of composite piezoelectric elements were measured. It has been found that, along with the influence of the non-piezoelectric phase α -Al₂O₃, the microporosity of the piezoceramic matrix appearing during sintering plays an important role in the formation of the electro-physical properties of ceramic-matrix piezocomposites PZT/ α -Al₂O₃.

Сравнительно недавно эффективные механизмы упрочнения конструкционных керамик с использованием технологии керамоматричных композитов (КМК) были перенесены в область функциональных материалов для улучшения их механических и электрических свойств. Целью настоящей работы являлось исследование электрофизических свойств и микроструктурных особенностей КМК ЦТС/ α -Al₂O₃.

В качестве объекта исследования были выбраны пьезоактивные КМК ЦТС/Al₂O₃ с объемной концентрацией α -Al₂O₃ от 0 до 60 об.%. Для изготовления КМК использовались синтезированный порошок пьезокерамики системы ЦТС состава APC-850 (APC Interanational) и порошок кристаллического α -Al₂O₃ с размером микрочастиц 45-75 мкм. Микроструктурные исследования проводились на полированных срезах и сколах образцов с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 1000 и оптического микроскопа NeoPhot-21. Измерения комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров композитных пьезоэлементов выполнялись с использованием метода и программы анализа пьезорезонансных спектров (PRAP).

Получены наборы комплексных электрофизических параметров КМК ЦТС/ α -Al₂O₃. Обнаружены аномалии концентрационных зависимостей электрофизических параметров вблизи соответствующих порогов перколяции. В результате анализа установлено, что зависимости упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров КМК ЦТС/ α -Al₂O₃ от содержания микрокристаллического наполнителя α -Al₂O₃ определяются конкурирующим влиянием увеличения относительной пористости керамической матрицы и роста содержания кристаллического наполнителя α -Al₂O₃.

Процессы переноса электрического заряда в легированных монокристаллах SBN

В.В. Иванов

*Тверской государственный университет, 170100 Тверь, Россия
tivanova-44@mail.ru*

Исследовались вольт-амперные характеристики в сегнетоэлектрической фазе монокристаллов SBN с примесями европия и родия различной концентрации. Показано, что в исследуемых кристаллах наблюдаемые токи проводимости обусловлены токами, ограниченными пространственным зарядом.

Electric charge transfer processes in doped SBN single crystals

V.V. Ivanov

*Tver State University, 170100 Tver, Russia
tivanova-44@mail.ru*

Volt-current characteristics in the ferroelectric phase of SBN single crystals with impurities of europium and rhodium of various concentrations were studied. It is shown that in examined crystals observed conduction currents are caused by currents limited by spatial charge.

Монокристаллы твердых растворов ниобата бария-стронция (SBN) могут быть модифицированы как путем изменения соотношения ионов стронция и бария в составе твердого раствора, так и введением в матрицу SBN примесей редкоземельных и переходных металлов [1-3]. В работе проведены исследования вольт-амперных характеристик монокристаллов SBN:61 конгруэнтного состава с примесями европия с концентрацией 4000 ppm, 8000 ppm, 16000 ppm и родия с концентрацией 500 ppm в сегнетоэлектрической фазе. Исследуемые образцы представляют собой пластинки полярного z-среза. Приводимые в работе концентрации примеси соответствуют их концентрациям в расплаве. Концентрация 10000 ppm = 0,1 at.%. Измерения проводились на установке по изучению электропроводности на постоянном токе. Температурный интервал измерений составлял 15÷80⁰С. Для устранения влияния пиротока на проводимость, измерения проводились после длительного термостатирования образца при заданной температуре. Образцы предварительно отжигались при температуре 140⁰С.

Установлено, что увеличение концентрации примеси европия приводит к увеличению тока проводимости. Форма кривых показывает, что в исследованном интервале напряжений, приложенных к образцу, не выполняется закон Ома, что подтверждается линейной зависимостью тока проводимости от квадрата напряжения.

Полученные результаты объясняются на основе модели токов, ограниченных пространственным зарядом. Эти токи описываются квадратичным законом Мотта:

$$j = \frac{9}{8} \tau_{\mu} \sigma_0 \mu \frac{U^2}{L^3}, \quad (1)$$

где j – плотность тока, τ_{μ} – максвелловское время релаксации, σ_0 – электропроводность в объеме материала в отсутствие инжекции, μ – подвижность носителей заряда, U – напряжение, L – толщина образца.

Таким образом, показано, что в исследуемых кристаллах SBN с различными примесями европия и родия в сегнетоэлектрической фазе наблюдаемые токи проводимости обусловлены токами, ограниченными пространственным зарядом.

1. Т.Р. Волк, В.Ю. Салобутин и др., *ФТТ*, 42.11. 2066 (2000).
2. А.А. Блистанов, *Кристаллы квантовой и нелинейной оптики*, М.: Наука, 2000.
3. Л.И. Ивлева, Н.С. Козлова, Е.В. Забелина, *Кристаллография* **52**, 2, 344 (2007).

Фотоиндуцированное рассеяние и интерференция света в кристаллах ниобата бария стронция

Д.Х. Нурлигареев^{1,2}, И.М. Ахмеджанов¹, Б.А. Усиевич¹, А.В. Мельников², Л.И. Ивлева¹

¹Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, 119991, Москва, Россия
ivleva@lst.gpi.ru; jam-nurligareev@yandex.ru

²МИРЭА - Российский технологический университет, 119454, Москва, Россия

Представлены картины ближнего поля, наблюдаемые при распространении лазерного излучения через фоторефрактивный кристалл ниобата бария стронция (SBN:75). Рассмотрено влияние отражений на торцах кристалла на фотоиндуцированное рассеяние световых волн.

Photo-induced light scattering and interference in barium strontium niobate crystals

D.Kh. Nurligareev^{1,2}, I.M. Akhmedjanov¹, B.A. Usievich¹, A.V. Melnikov², L.I. Ivleva¹

¹Prokhorov General Physics Institute, 119991, Moscow, Russia
ivleva@lst.gpi.ru; jam-nurligareev@yandex.ru

²MIREA-Russian technological university, 119454, Moscow, Russia

The near-field patterns observed during the propagation of laser radiation through a photorefractive strontium barium niobate crystal (SBN:75) are presented. The effect of reflections at the edges of the crystal on the photoinduced scattering of light waves is considered.

Явление фоторефракции в сегнетоэлектрических кристаллах известно давно и используется для записи оптических голограмм в виде объёмных решёток показателя преломления [1]. Явление фотоиндуцированного рассеяния (фэннинг) возникает при голографическом усилении света, рассеянного дефектами кристалла [2]. В данной работе представлены результаты экспериментов по наблюдению особенностей рассеяния света в различных режимах экспонирования кристалла SBN:75 лазерным излучением ($\lambda=0.44$ и 0.63 мкм). Целью работы являлось изучение особенностей интерференции когерентных лазерных пучков света в фоторефрактивном кристалле, представляющем собой резонатор.

Используемая оптическая схема показана на Рисунке 1а. На Рисунке 1б, в приведены угловые поперечные размеры φ_z и φ_x индикатрисы рассеяния, измеренные в плоскости полярной оси кристалла (б) и в перпендикулярной плоскости (в) в зависимости от времени экспонирования кристалла лазерными пучками диаметром 1, 2 и 7 мм, поперечные размеры кристалла 5×5 мм². Мощность излучения 5 мВт. Длина волны 0.44 мкм.

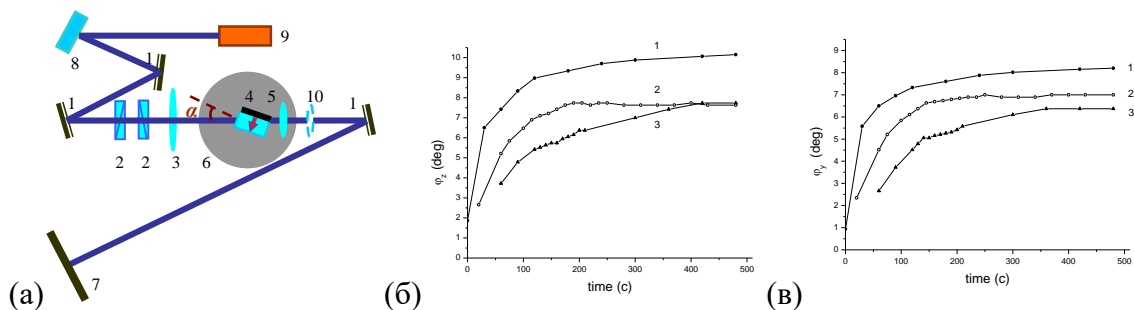


Рисунок 1. Оптическая схема эксперимента (а). 1 - зеркала; 2 – поляризаторы; 3 – длиннофокусная линза; 4 – образец; 5 – микрообъектив; 6 – столик гониометра; 7 – экран; 8 – блок поворота поляризации; 9 – He-Cd или He-Ne лазер; 10 – съёмная линза. Поперечные угловые размеры φ_z (б) и φ_x (в) индикатрисы рассеяния в зависимости от времени экспозиции. Диаметр пучка 1 (1), 2 (2) и 7 мм (3), необыкновенная поляризация.

На Рисунке 2 показаны картины ближнего поля, для излучения He-Ne (0.63мкм) (а) и He-Cd (0.44мкм) (б,в) лазера, необыкновенная поляризация излучения, диаметр пучка – 5мм (а,б) и 0.3 мм (в).

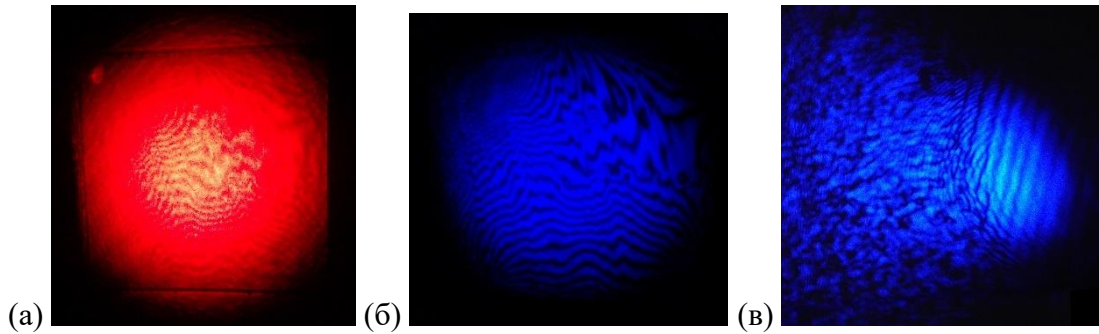


Рисунок 2. Наблюдаемые картины ближнего поля излучения в кристалле SBN:75.

Изучена интерференция световых волн в кристалле SBN:75. Кристалл рассматривается как резонатор, в котором падающая плоская волна возбуждает световое поле, представляющее собой результат интерференции прямой (S) и обратной (R) волн, с волновыми векторами $k_S = k_R = n_2 k_0$. Интенсивность излучения (I_0) - среднее по времени значение плотности потока энергии $I_0 = W \cdot u$ (где $u = (c/n_2)(1-r^2)/(1+r^2)$ - групповая скорость переноса энергии электромагнитного поля в резонаторе), W объёмная плотность энергии, не зависит от продольной координаты x . В данном случае фоторефрактивный эффект в кристалле следует связывать с потоком энергии электрического поля: $I_E(x) = W_E(x) \cdot u = I_0(1 + m \cos(Kx))/2$. При встречном взаимодействии волн возникающее электрическое поле пространственных зарядов $E_x(x)$ модулировано с пространственной частотой, равной $K = 2k_S$:

$$E_x(x) = -\frac{k_b T}{e} \cdot \frac{\text{grad} I_E}{I_E} \cdot \frac{E_d E_n}{E_d + E_n} = \frac{m \sin(Kx)}{1 + m \cos(Kx)} \cdot \frac{E_d E_n}{E_d + E_n}; \quad m = \frac{2r}{1+r^2}; \quad r = \frac{n_2 - 1}{n_2 + 1},$$

где $E_d = K \cdot (k_b T / e)$ - диффузионное поле, $E_n = e N_A / (\epsilon \epsilon_0 K)$ - предельное поле пространственного заряда. При умеренных полях $E_x(x) \leq 10^4$ В/см изменение показателей преломления (n_2) имеет второй порядок по $E_x(x)$. В результате для необыкновенно поляризованной волны проходящей в кристалле перпендикулярно полярной оси, возникают модуляции показателя преломления с периодом равным $\Lambda/2 = \pi/K$. При наличии в кристалле случайных вариаций показателя преломления $n_2 = n_2(x, y, z)$, интенсивность $I_E = I_E(x, y, z)$ также зависит и от поперечных координат. Возникающие крупномасштабные вариации интенсивности (в плоскостях y, z) накладываются на мелкомасштабные модуляции интенсивности и проходящая через кристалл плоская опорная волна изменяет свою амплитуду неоднородно по всему фронту.

Можно предложить следующую модификацию модели процесса фотоиндуцированного рассеяния. Интерференция когерентных электромагнитных волн в кристалле, который может рассматриваться как интерферометр, при наличии случайных неоднородностей, приводит к перераспределению интенсивности излучения в поперечном сечении лазерного пучка. Проходящее через кристалл излучение по диффузионному механизму нелинейности наводит в кристалле возмущения показателя преломления. Возникающие на данных модуляциях показателя преломления рассеянные волны запускают процесс записи голографических решёток, на которых происходит дифракция освещающей волны.

1. Ashkin A., Boyd G.B., Dziedzic J.M., et al., *Appl. Phys. Lett.*, **9**, 72 (1966).
2. Dorosh I.R., Kuzminov Yu.S., Polozkov N.M., et al. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **65**, 513 (1981).

Релаксорное поведение керамики $(1-x-y)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3$

Н.А. Болдырев, Е.И. Ситало

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
nboldyrev@sfnu.ru

Методом твердофазных реакций с последующим спеканием получены образцы керамики твердых растворов тройной системы $(1-x-y)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3$ ($y = 0.05, x = 0.225$ и $y = 0.05, x = 0.25$). Определен фазовый состав объектов. Исследование диэлектрических свойств $0.75\text{BiFeO}_3-0.25\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-0.05\text{PbTiO}_3$ выявило поведение, характерное для сегнетоэлектриков-релаксоров. Установлены закономерности формирования структурных и электрофизических характеристик объектов.

Relaxor-like behavior of $(1-x-y)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3$ ceramics

N.A. Boldyrev, E.I. Sitalo

Research Institute of Physics Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia
nboldyrev@sfnu.ru

Ceramics of the ternary solid solution system $(1-x-y)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3$ ($y = 0.05, x = 0.225$ and $y = 0.05, x = 0.25$) were prepared. The phase composition of the studied objects was determined by X-ray diffraction. Dielectric characteristics of $0.75\text{BiFeO}_3-0.25\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-0.05\text{PbTiO}_3$ ceramics revealed ferroelectric relaxor behavior. The regularities of the formation of microstructural and electrophysical properties of ceramics are established.

Мультиферроики (материалы с сосуществующими электрическим и магнитным упорядочением) в настоящее время являются одними из наиболее интенсивно изучаемых объектов в материаловедении благодаря широкому спектру их возможных применений, включая производство датчиков переменного и постоянного магнитного поля, элементов памяти и устройств спинтроники. Феррит висмута, BiFeO_3 (BF), является представителем данного класса материалов ($T_C - 1123$ К, $T_N - 643$ К) и в настоящее время рассматривается в качестве основы для многих магнитоэлектрических структур. Однако широкому применению феррита висмута препятствует ряд проблем, в том числе сложность получения BF в однофазном состоянии, повышенная электропроводность, вызванная наличием в его структуре ионов переменной валентности ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) и вакансий кислорода, а также чрезвычайно высокое электрическое коэрцитивное поле (E_C), необходимое для переориентаций сегнетоэлектрических доменов. Тем не менее, модифицирование редкоземельными элементами или создание твердых растворов (ТР) на основе BF позволяют стабилизировать структуру и улучшить характеристики BiFeO_3 [1]. В течение последних лет все больше внимания уделяется исследованию многокомпонентных систем на основе BF [2]. В данной работе объектами исследования являются образцы твердых растворов тройной системы $(1-x-y)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-y\text{PbTiO}_3$ ($(1-x-y)\text{BF}-x\text{PFN}-y\text{PT}$) в области с высоким содержанием феррита висмута.

Образцы $0.725\text{BF}-0.05\text{PT}-0.225\text{PFN}$ (1) и $0.70\text{BF}-0.05\text{PT}-0.25\text{PFN}$ (2) получены путём двукратного твердофазного синтеза при $T_1 = 1093$ К ($\tau_1 = 10$ ч) и $T_2 = 1143$ К ($\tau_2 = 10$ ч) с последующим спеканием при температурах, $T_{\text{сн.}}$, равных 1273 К и $\tau_{\text{сн.}} = 2$ ч. Образцы спекались в виде дисков $\varnothing = 10$ мм и $h = 1$ мм. После механической обработки на плоские поверхности дисков путем ступенчатого обжига наносилась серебряносодержащая паста. 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 $\varepsilon^*/\varepsilon_0$; ε_0 – электрическая постоянная) при $T = (300 \div 1000)$ К в диапазоне частот $f = (10^2 \div 10^6)$ Гц получали с помощью анализатора импеданса Agilent 4980A. Рентгенофазовый анализ с использованием дифрактометра ДРОН-3 показал, что керамики исследуемого разреза не

содержат посторонних примесей и имеют ромбоэдрическую (Рэ) перовскитовую ячейку пространственной группой $R3m$. На температурных зависимостях действительной части комплексной диэлектрической проницаемости (Рис. 1а, с) в обоих составах наблюдаются максимумы, связанные с фазовым переходом (ФП) из сегнетоэлектрической (СЭ) в параэлектрическую (ПЭ) фазу. В составе (1) T_C составила 761 К. В составе (2) с ростом температуры наблюдается увеличение ϵ'/ϵ_0 и формирование "горба" (наиболее ярко выраженного в случае низких частот) при $T \sim 450-700$ К, положение которого зависит от f . Далее в интервале $T = 700 - 850$ К образуются связанные с размытым СЭ→ПЭ ФП максимумы, T_m , сдвигающиеся в область более высоких температур по мере увеличения частоты (Рис. 1с). На кривых $\text{tg } \delta(T)$, в целом наблюдаются близкие по характеру закономерности, однако увеличение электропроводности материала при $T \sim 500$ К приводит к резкому увеличению значений $\text{tg } \delta$ и как следствие – в окрестности СЭ→ПЭ ФП мы фиксируем слабовыраженные аномалии при высоких значениях f . При аппроксимации зависимости $T_m(f)$ для керамики (2) наилучшие результаты достигнуты при использовании соотношения Фогеля-Фулчера:

$$f = f_0 \exp \frac{E_a}{k(T_m - T_f)} \quad (1)$$

где f_0 – частота попыток преодоления потенциального барьера ($\sim 10^{11}$ Гц) E_a , k – постоянная Больцмана, T_f – температура Фогеля-Фулчера, или температура "статического замораживания" электрических диполей или перехода в состояние дипольного стекла. Рассчитанные значения E_a и T_f составили ≈ 0.14 эВ и ≈ 603 К, соответственно.

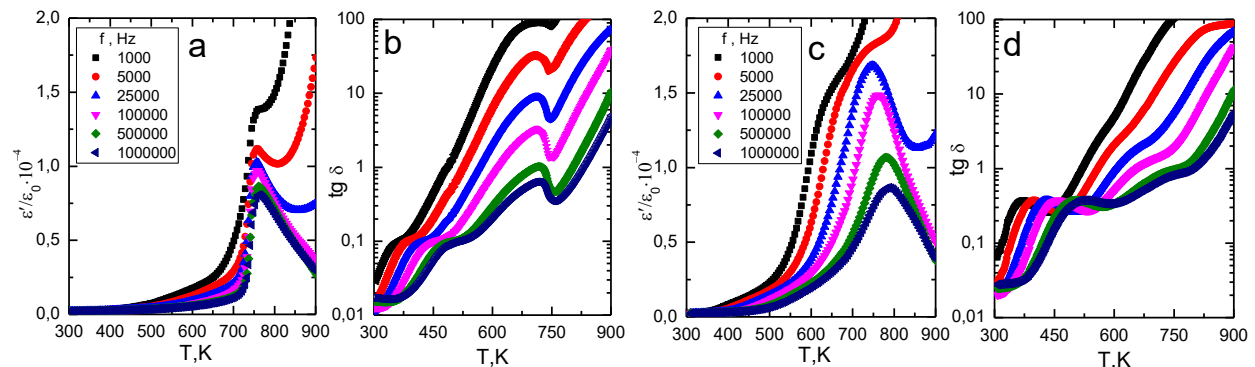


Рисунок 1. Температурные зависимости ϵ'/ϵ_0 и $\text{tg } \delta$ в диапазоне частот ($10^3 \div 10^6$) Гц а, б – (1), с, д – (2).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что ТР (2) относится к сегнетоэлектрикам-релаксорам (СЭР). Рассчитанная температура Бёрнса (T_b), соответствующая температуре появления в СЭР полярных нанодоменов и определенной из зависимости $(\epsilon'/\epsilon_0)^{-1}(T)$, в исследуемой керамике составила ~ 874 К и более чем на 80 К превышала значения T_m . Это говорит о том, что кластеры СЭ фазы в керамике (2) исчезают лишь при $T \sim 874$ К, что и обуславливает фиксируемые именно в этой области температур минимальные значения диэлектрической дисперсии при высоких частотах измерительного электрического поля. Подобное поведение диэлектрической проницаемости в исследуемой керамике может быть связано с наличием кристаллохимического беспорядка вследствие гетеровалентного замещения катионов как по А ($\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$), так и по В ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$) позициям перовскитной ячейки. Вызванные этим локальные флуктуации химического состава по объему материала приводят к тому, что свойства материала меняются от одного участка к другому, тем самым способствует температурному размытию СЭ-ПЭ фазового перехода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.).

1. J. Zhuang, J. Zhao, L.-W. Su et al., *J. Mater. Chem. C* **3** (48), 12450-12456 (2015).
2. N.A. Boldyrev, A.V. Pavlenko et al., *Ceramics Int.* **45** (12), 14768-14774 (2019).

Анализ температурной зависимости формы петель диэлектрического гистерезиса в [111]-ориентированных монокристаллах релаксорного сегнетоэлектрика PMN-28PT

А.Д. Ушаков¹, Q. Hu², X. Liu², Y. Zhao², Z. Xu², X. Wei², В.Я. Шур¹

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

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

Исследована эволюция формы петель диэлектрического гистерезиса при переходе из сегнетоэлектрической в [111]-ориентированных монокристаллах релаксорного сегнетоэлектрика PMN-0.28PT. Выявлен эффект «утроения» петель, отнесённый за счёт локального действия деполяризующих полей, создаваемых связанными зарядами на фазовых границах.

Analysis of the temperature dependence of the dielectric hysteresis loops shape in [111] -oriented single crystals of relaxor ferroelectric PMN-28PT

A.D. Ushakov¹, Q. Hu², X. Liu², Y. Zhao², Z. Xu², X. Wei², V.Ya. Shur¹

¹*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia
bddah@ya.ru*

²*Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education and International Center for Dielectric Research, Xi'an Jiaotong University, 710049 Xi'an, China*

The evolution of the shape of dielectric hysteresis loops during the transition from ferroelectric in [111]-oriented single crystals of relaxor ferroelectric PMN-0.28PT was studied. The effect of "tripling" of the loops was revealed and attributed to the local action of depolarizing fields created by bound charges at the phase boundaries.

Многоосные релаксорные сегнетоэлектрики на основе титаната свинца, в частности $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT), в данный момент известны как материалы для актюаторов, сенсоров и электромеханических преобразователей, благодаря превосходным электромеханическим и пьезоэлектрическим свойствам [1]. Кроме того, PMN-PT рассматривается в качестве потенциального кандидата для нелинейных оптических и фотонных устройств [2], что требует создания периодической полосовой доменной структуры путем переключения поляризации. Таким образом, глубокое понимание физических основ эволюции доменной структуры и процесса переключения поляризации в PMN-PT имеет важное значение для создания доменных структур для перспективных задач.

Ранее, нами в данных монокристаллах в температурном диапазоне 25 - 130 °C с помощью комплексного анализа токов переключения и мгновенных изображений доменной структуры была определена температурная зависимость пороговых полей, создано монодоменное состояние с помощью охлаждения в поле [3], а также исследованы особенности эволюции доменной структуры при переключении поляризации с жидкими электродами при комнатной температуре [4,5].

В данной работе представлены экспериментальные результаты исследований эволюции петель диэлектрического гистерезиса (Рис. 1) при изменении температуры от 30 до 200°C в [111]-ориентированных монокристаллах PMN-0.28PT. Анализ токов переключения в растущем поле позволил выявить эффект «утроения» петель гистерезиса при переходе из сегнетоэлектрической в релаксорную фазу. Рассматривалось переключение в гетерофазной среде, представляющей собой сегнетоэлектрическую

матрицу с неполярными включениями, с учётом локального действия деполяризующих полей, создаваемых связанными зарядами на фазовых границах [6].

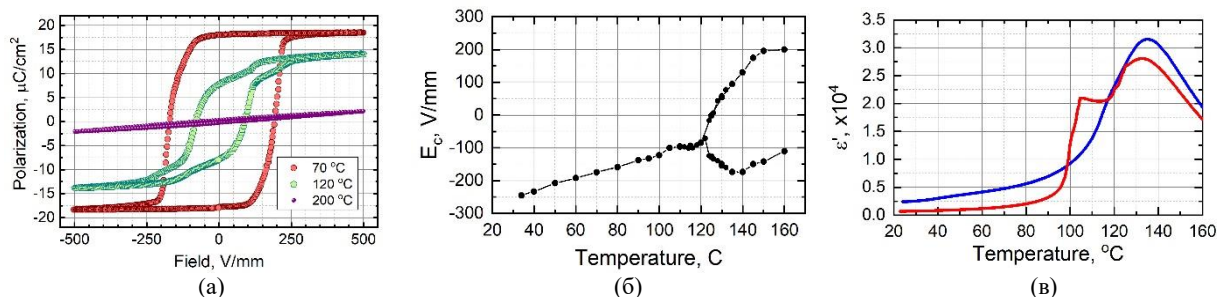


Рисунок 1. (а) Петли диэлектрического гистерезиса, полученные в [111]-ориентированном монокристалле PMN-0.28PT. «Утроение» петли при 120°C. Температурные зависимости (б) усредненных локальных коэрцитивных полей, (в) диэлектрической проницаемости поляризованного (красная кривая) и деполяризованного (синяя кривая) образца.

Исследование выполнено за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований БРИКС_a (проект № 17-52-80116). Использовано оборудование УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ.

1. S.E. Park, T.R. Shrout, *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
2. Y. Zhao, X. Liu, B. Li, Q. Hu, Y. Zhuang, X. Fu, P. Luan, W. Zhao, Y. Liu, Z. Li, G. Zhang, V.Ya. Shur, Z. Xu, X. Wei, *Ferroelectrics*, **542**, 112 (2019).
3. X. Liu, A.D. Ushakov, Y. Zhao, A.A. Esin, A.R. Akhmatkhanov, X. Wei, Z. Xu, M. Khanuja, S.S. Islam, V.Ya. Shur, *Ferroelectrics*, **541**, 66 (2019).
4. A.D. Ushakov, A.A. Esin, A.R. Akhmatkhanov, Q. Hu, X. Liu, Y. Zhao, A.A. Andreev, X. Wei, V.Ya. Shur, *Appl. Phys. Lett.*, **115**, 102903 (2019).
5. A.D. Ushakov, A.P. Turygin, A.R. Akhmatkhanov, D.O. Alikin, Q. Hu, X. Liu, Y. Zhao, Z. Xu, X. Wei, V. Ya Shur, *Appl. Phys. Lett.*, **116**, 182901 (2020).
6. V.A. Shikhova, V.Ya. Shur, D.V. Pelegov, E.L. Rummyantsev, O.V. Yakutova, *Ferroelectrics*, **398**, 115 (2010).

Время задержки фазового перехода в полярную фазу в релаксорах

Т.С. Шапошникова¹, С.А. Мигачев¹, Р.Ф. Мамин^{1,2}

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420029, Казань, Россия
tamin@kfti.knc.ru

²Институт физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Казань, Россия

Показано, что в рамках нашего подхода можно объяснить задержку фазового перехода в полярной фазе в релаксорах, если учитывать динамику электронной системы [2]. Для изучения этой модели исследуем влияние освещения на время задержки фазового перехода t_0 в $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$.

The delay time of phase transition to the polar phase in relaxors

T.S. Shaposhnikova¹, S.A. Migachev¹, R.F. Mamin^{1,2}

¹Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS, 420029, Kazan, Russia
t_shap@kfti.knc.ru

²Institute of Physics, Kazan federal university, 420008, Kazan, Russia

It is shown that in the frame of our approach the delay phase transition in polar phase in relaxors could be explain if the dynamic of electron system would be taken in consideration. For examine that model we investigate the effect of illumination on the delay time t_0 of the phase transition in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$.

Релаксорные сегнетоэлектрики были предметом интенсивных исследований. Отличительными признаками релаксоров являются сильно размытый максимум в температурном поведении диэлектрической проницаемости, смещение этого максимума в сторону более высоких температур с ростом частоты измерительного поля и сильная частотная зависимость диэлектрической проницаемости на очень низких частотах. Многочисленные экспериментальные данные показывают, что свойства низкотемпературной фазы зависят от истории образцов, поэтому неэргодическое поведение наблюдается в низкотемпературной фазе [1]. В приложенном электрическом поле переход к однородному состоянию поляризации наблюдается в низкотемпературной фазе после охлаждения в нулевом поле. Такой фазовый переход наблюдается в [1] после того, как прошло достаточно большое время задержки с начала полевого применения. Установлены зависимости времени задержки фазового перехода t_0 от температуры T и внешнего электрического поля E . Наблюдаемые закономерности обсуждались с использованием подхода [2], развивающегося на основе модели диффузного фазового перехода в системе с дефектами [3]. Было показано, что в рамках этого подхода можно объяснить задержку фазового перехода в полярной фазе в релаксорах, если учитывать динамику электронной системы [2]. Для изучения этой модели исследуем влияние освещения на время задержки фазового перехода t_0 в полярную фазу в монокристалле магниобата свинца, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, и образцах прозрачной керамики из цирконата титаната свинца и лантана.

Зависимость диэлектрической проницаемости диэлектрической проницаемости образца прозрачной керамики цирконата титаната свинца и лантана от момента приложения поля при определенных температурах после режима охлаждения в нулевом поле сравнивается с тем, который демонстрирует монокристаллический магниобат свинца в ориентации [110]. Время задержки фазового перехода t_0 было измерено для разных температур и приложенного электрического поля. Исследована фотопроводимость и обсуждается корреляция наблюдаемых результатов с разработанной моделью. Время задержки фазового перехода из стеклообразного в индуцированное полем сегнетоэлектрическое состояние было определено для резкого изменения диэлектрической проницаемости при нескольких температурах в монокристалле магниобата свинца. Но

тот же переход в титанате цирконата свинца и лантана имеет более плавное поведение. В случае ультрафиолетового освещения время задержки становится в несколько раз короче для обоих случаев.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 18-02-00675а). Работа Р.Ф.М. частично выполнена за счёт средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

1. E.V. Colla, E.Yu. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev, *PRL* **74**, 1681-1684 (1995).
2. R.F. Mamin, R. Blinc, *Physics of the Solid State* 45, 942-945 (2003).
3. R.F. Mamin, *Physics of the Solid State* 43, 13141319 (2001).

Изменение доменной структуры в монокристаллах релаксорного сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция при локальном облучении электронным и ионным пучками

В.А. Шихова¹, А.С. Нураева¹, Д.С. Чезганов¹, Е.Д. Грешняков¹, М.С. Небогатилов¹,
В.А. Аникин¹, Е.А. Пашнина¹, Л.И. Ивлева², В.Я. Шур¹

¹*Институт Естественных Наук и Математики, Уральский федеральный университет, 620000, Екатеринбург, Россия
vera@urfu.ru*

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

Экспериментально исследованы изменения доменной структуры под действием облучения пучком электронов и ионов средней энергии в монокристаллах релаксорного сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция ($\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$), вырезанных перпендикулярно полярной оси и покрытых диэлектрическим слоем.

Domain structure change in relaxor strontium-barium niobate single crystals by electron- and ion-beam local irradiation

V.A. Shikhova¹, A.S. Nuraeva¹, D.S. Chezganov¹, E.D. Greshnyakov¹, M.S. Nebogatikov¹,
V.A. Anikin¹, E.A. Pashnina¹, L.I. Ivleva², V.Ya. Shur¹

¹*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia
vera@urfu.ru*

²*Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russia*

The change of the domain structure under the action of medium-energy electron and ion beam irradiation has been experimentally studied in Z-cut relaxor strontium-barium niobate ($\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$) single crystals covered by dielectric layer.

Переключение поляризации в результате облучения пучком электронов и ионов средней энергии изучалось в монокристаллах ниобата бария-стронция (SBN), покрытых слоем фоторезиста [1]. Использовались четыре типа режимов облучения: (1) точечное дискретное облучение с расстоянием между точками более 100 мкм; (2) матричное дискретное облучение с матрицами из точек 3×3 и 5×5 при расстоянии между точками 7 и 15 мкм; (3) непрерывное облучение полосами с периодом 7 мкм; (4) непрерывное облучение квадратов размером 50×50 мкм². Полосовое облучение проводилось вдоль кристаллографических осей Y, X и под 45° к Y. Доменные структуры визуализировались на поверхности кристаллов с помощью силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО). Конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния [2] и генерация второй гармоники по типу Черенкова [3] использовались для визуализации доменов в объеме кристаллов.

В результате точечного облучения электронным и ионным пучками в SBN с исходной доменной структурой формировались изолированные домены круглой формы (Рис. 1 а). Изотропный рост доменов был обусловлен генерацией ступеней на доменной стенке в результате слияния с исходными изолированными нанодоменами. Площадь изолированных доменов, сформированных при облучении электронным пучком пропорциональна дозе облучения. При матричном облучении наблюдалось насыщение зависимости площади доменов от дозы, обусловленное взаимодействием сближающихся доменных стенок. При облучении ионным пучком с высокой дозой и небольшим расстоянием между точками в матрице форма доменов искажалась и наблюдалось самопроизвольное обратное переключение в точке облучения (Рис. 1 б). Площадь доменов, полученных в результате облучения ионным пучком, пропорциональна дозе облучения и не зависит от расстояния между точками даже при искажении формы доменов.

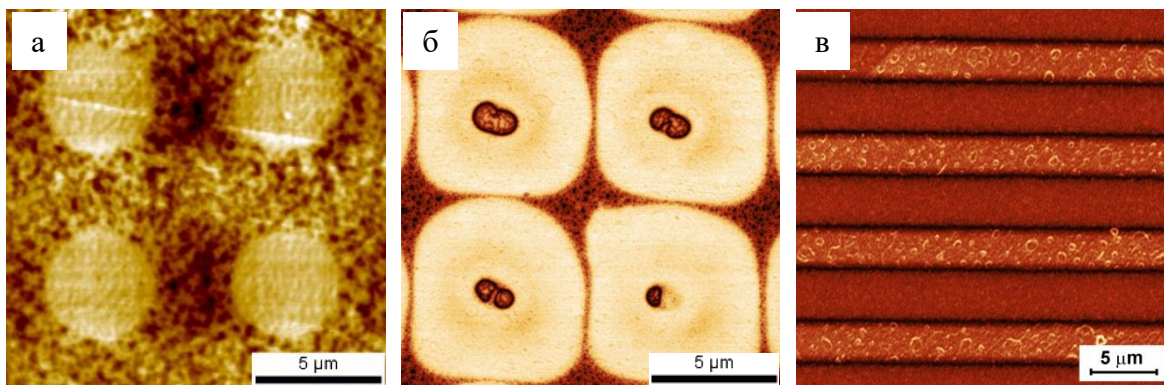


Рисунок 1. СМПО изображения доменных структур, сформированных в результате (а) точечного облучения электронным пучком, (б) точечного облучения ионным пучком, (в) полосового облучения ионным пучком вдоль Y . Доза (а, б) 25 пКл, (в) 150 мкКл/см². СМПО сигнал (а, б) фаза, (в) амплитуда.

При полосовом облучении электронным и ионным пучками формировалась периодическая полосовая доменная структура (Рис. 1 в). Ширина доменов линейно увеличивалась при увеличении дозы облучения с насыщением при высоких дозах. Одинаковая ширина доменов при облучении вдоль Y и X кристаллографических направлений обусловлена симметрией кристалла C_{4v} . Минимальное расстояние между стенками соседних доменов, созданных полосовым облучением электронным пучком под углом 45° к Y , заметно больше, чем вдоль Y . При облучении ионным пучком минимальное расстояние было одинаковым для полос, ориентированных вдоль Y , и под 45° к Y направлению.

Максимальная длина игольчатых доменов, создаваемых точечным облучением электронным пучком, составляла 75 мкм, а ионным пучком – 290 мкм. Глубина полосовых доменов достигала 90 мкм при облучении электронным пучком и 100 мкм при облучении ионным пучком. Наблюдалось слияние доменов в объеме для облучения ионным пучком как точечного при небольшом расстоянии между доменами, так и полосового с высокой дозой.

Оптимизация доз облучения квадратных областей электронным и ионным пучком позволила создавать сквозные монодоменные области. Полученные результаты могут быть использованы для создания периодических доменных структур в монокристаллах SBN для применения в устройствах нелинейной оптики.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-72-00008). Использовано оборудование УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ.

1. D.S. Chezganov, V.A. Shikhova, V.V. Fedorovyh, E.O. Vlasov, M.A. Chuvakova, M.S. Nebogatikov, P.S. Zelenovskiy, A.L. Kholkin, L.I. Ivleva, V.Ya. Shur, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **67** (1), 191-196 (2020).
2. P.S. Zelenovskiy, V.A. Shikhova, A.V. Ievlev, M.M. Neradovskiy, V.Ya. Shur, *Ferroelectrics*, **439** (1), 33-39 (2012).
3. Y. Sheng, A. Best, H.-J. Butt, W. Krolikowski, A. Arie, K. Koynov, *Opt. Express*, **18** (16), 16539-16545 (2010).

Эволюция доменной структуры при переключении поляризации в монокристаллах релаксорного сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция

В.А. Шихова¹, М.С. Небогатиков¹, В.А. Аникин¹, Л.И. Ивлева², В.Я. Шур¹

¹*Институт Естественных Наук и Математики, Уральский федеральный университет, 620000, Екатеринбург, Россия*

vera@urfu.ru

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

Методом генерации второй гармоники по типу Черенкова исследована эволюция доменной структуры при переключении поляризации в объеме пластины релаксорного сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция ($\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$), вырезанной перпендикулярно полярной оси.

Evolution of the domain structure during polarization reversal in single crystals of relaxor strontium-barium niobate

V.A. Shikhova¹, M.S. Nebogatikov¹, V.A. Anikin¹, L.I. Ivleva², V.Ya. Shur¹

¹*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia*

vera@urfu.ru

²*Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russia*

The domain structure evolution during polarization reversal in the bulk of Z-cut relaxor strontium-barium niobate ($\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$) single crystals was studied using the Cherenkov-type second-harmonic generation microscopy.

Индукцированное внешним электрическим полем переключение поляризации в монокристаллах релаксорного сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция ($\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$), легированного никелем (0,05 вес.% Ni_2O_3) (SBN:Ni) исследовалось с использованием визуализации доменной структуры в объеме методом генерации второй гармоники по типу Черенкова [1]. Данный метод позволяет визуализировать доменные стенки сегнетоэлектриков в результате генерации второй гармоники на них [1].

С помощью ячейки с жидкими электродами к кристаллу SBN:Ni были приложены импульсы внешнего постоянного электрического поля заданной амплитуды и небольшой длительности, после чего было проведено сканирование образца по всему объему с шагом по глубине 20 мкм. Переключение можно считать квазистатическим, т.к. изменения доменной структуры во время выключения импульса не наблюдалось.

Компьютерная обработка серии последовательных изображений доменной структуры позволила количественно оценить изменение площади переключаемых областей на поверхности и в глубине кристалла. Были обнаружены изменения доменной структуры с глубиной и наличие заряженных доменных стенок в объеме кристалла. Изучено слияние доменных структур в объеме кристалла.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-72-00008). Использовано оборудование УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ.

1. Y. Sheng, A. Best, H.-J. Butt, W. Krolikowski, A. Arie, K. Koynov, *Opt. Express*, **18** (16), 16539-16545 (2010).

Исследование структуры и диэлектрических свойств релаксора $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_{1-x})(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$

А.И. Щеглова¹, И.Л. Кислова¹, Д.А. Киселев², А.И. Иванова¹

¹Тверской государственный университет, 170000, Тверь, Россия
sheglova.anastasiya2014@yandex.ru

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Москва, Россия

В работе проведено исследование структуры различных керамик цирконат-титанат свинца с примесью лантана (PLZT). Проведены исследования диэлектрического отклика данного материала. Установлена зависимость изменения размеров зёрен с процентным увеличением лантана в составе примеси.

Research of structure and dielectric properties of relaxor $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_{1-x})(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$

A.I. Shcheglova¹, I.L. Kislova¹, D.A. Kiselev², A.I. Ivanova¹

¹Tver state University, 170000, Tver, Russia
sheglova.anastasiya2014@yandex.ru

²National University of Science and Technology "MISIS", 119049, Moscow, Russia

The study of the structure of various ceramics of lead zirconate-titanate with lanthanum admixture (PLZT). The dielectric response of this material has been studied. The dependence of grain size changes with a percentage increase in lanthanum in the impurity composition is established.

Соединение PLZT – $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_{1-x})(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ относится к семейству кислородных оптических керамических соединений и является типичным представителем материалов с релаксорным поведением. Различные составы такой керамики PLZT обычно описываются соотношениями La:Zr:Ti как x/y/z, где x, y, z – концентрации элементов La, Zr и Ti соответственно, ат.%.

Были проведены исследования структуры образцов на растровом электронном микроскопе JEOL JSM6610LV. Установлено, что размеры зёрен увеличиваются с увеличением концентрации La (Рис. 1) от 2,4 мкм в образце 5/40/60 до 6,6 мкм в образце 12/40/60.

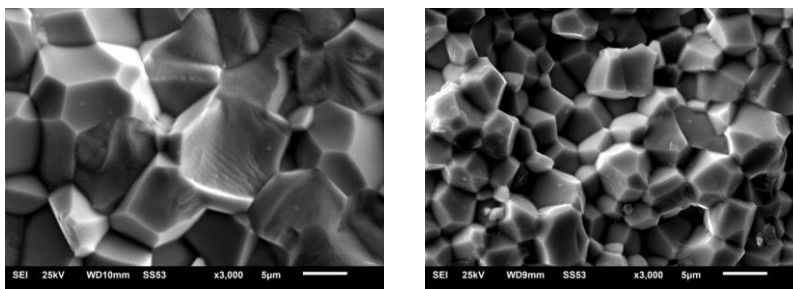


Рисунок 1. СЭМ изображения керамики PLZT x/40/60 с различным содержанием La.

Диэлектрические свойства образцов исследовались с помощью измерителя иммитанса E7-20 в диапазоне частот от 25 Гц до 1 МГц. Во всех образцах наблюдалась значительная дисперсионная зависимость диэлектрической проницаемости, а именно: с увеличением частоты значения ϵ уменьшаются на 250-300 по сравнению со значениями диэлектрической проницаемости в низкочастотной области. Наибольшее значение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре на частоте 10 кГц наблюдалось у образца состава 9.75/65/35– величина ϵ равна 3800. В других образцах диэлектрическая проницаемость \sim в 1,5 – 2 раза меньше (Рис. 2).

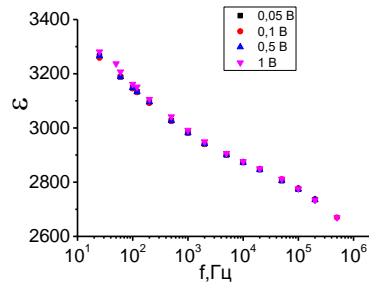


Рисунок 2. Дисперсионная зависимость диэлектрической проницаемости для образца 9.75/65/35.

Проводились измерения диэлектрической проницаемости в процессе нагрева и охлаждения. Во всех образцах максимум диэлектрической проницаемости носил размытый характер. Наибольшее значение диэлектрической проницаемости в районе фазового перехода достигалось у образца состава 7/65/35, величина $\epsilon \sim 10000$ (Рис. 3).

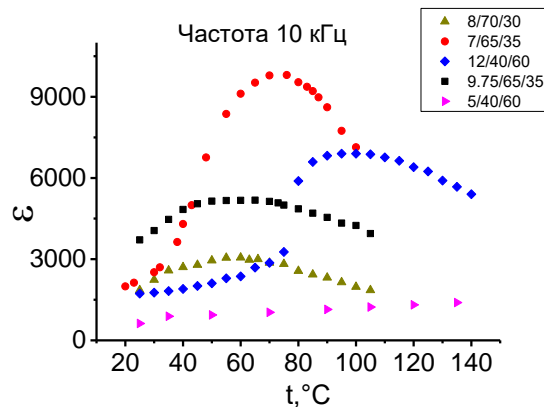


Рисунок 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамических соединений.

Следует отметить, что в образце 12/40/60 наблюдался скачек в районе фазового перехода. Кроме того, в образце этого состава при комнатной температуре формировалась «двойная» петля гистерезиса. Как известно, подобная форма петли наблюдается в антисегнетоэлектриках или в сегнетоэлектриках с областями, в которых различается знак связанного внутреннего поля [1].

Во всех образцах наблюдался значительный температурный гистерезис в процессе нагрева и охлаждения, что характерно для сегнетоэлектриков-релаксоров. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в релаксорной PLZT керамике с увеличением температуры возрастает вклад процессов обратного переключения после выключения внешнего поля.

1. P.V. Lambeck, G.H. Jonker, *J Phys Chem Solids* **47**, 453-461 (1986).

Структурные, магнитные и диэлектрические свойства $\text{BaFe}_{1/2}\text{Sn}_{1/2}\text{O}_{3-\delta}$

Н.В. Тер-Оганесян¹, Э.А. Бикишев², Р. Yanda³, А. Sundaresan³, С.П. Кубрин¹, А.В. Попов²

¹НИИ физики, Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

²Химический факультет, Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
eabikyashev@yandex.ru

³Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, 560064, Jakkur P.O., India

С помощью калориметрических, магнитных и мессбауэровских измерений обнаружены два магнитных фазовых перехода в ферро-станнате бария $\text{BaFe}_{1/2}\text{Sn}_{1/2}\text{O}_{3-\delta}$. Диэлектрическая аномалия при антиферромагнитном переходе ($T_N \approx 50$ К) указывает на наличие связи электрической и магнитной подсистем.

Structural, magnetic and dielectric properties of $\text{BaFe}_{1/2}\text{Sn}_{1/2}\text{O}_{3-\delta}$

N.V. Ter-Oganessian¹, E.A. Bikyashev², P. Yanda³, A. Sundaresan³, S.P. Kubrin¹, A.V. Popov²

¹Institute of Physics, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia

²Faculty of Chemistry, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia
eabikyashev@yandex.ru

³Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, 560064, Jakkur P.O., India

Calorimetric, magnetic, and Mössbauer measurements reveal two magnetic phase transitions in barium ferro-stannate $\text{BaFe}_{1/2}\text{Sn}_{1/2}\text{O}_{3-\delta}$. The dielectric anomaly at the antiferromagnetic transition ($T_N \approx 50$ K) indicates the presence of interaction between the electrical and magnetic subsystems.

Ряд соединений, принадлежащих структурному классу перовскита, демонстрирует интересное и потенциально перспективное сочетание электрических и магнитных свойств. Среди них можно выделить, например, такие мультиферроики, как BiFeO_3 , TbMnO_3 , $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$. В последнее время станнаты ASnO_3 ($A=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) привлекают внимание исследователей как возможный базовый материал для электроники. Одним из возможных путей расширения «функциональных возможностей» станнатов является создание на их основе соединений с переходными металлами. В данной работе приводятся результаты исследования керамических образцов ферро-станнатов бария $\text{BaFe}_{1/2}\text{Sn}_{1/2}\text{O}_{3-\delta}$ с различной концентрацией кислородных вакансий.

Синтез был выполнен из прекурсоров, подготовленных золь-гель и гидротермальным методами. Рентгенографически установлена фазовая чистота и кубическая симметрия.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости указывают на наличие двух магнитных фазовых переходов при $T_N \approx 50$ К и $T_{SG} \approx 15$ К. Первый фазовый переход является, по-видимому, антиферромагнитным, а второй связан с возникновением спин-стекольного состояния. Мессбауэровские исследования на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn подтверждают наличие магнитного перехода при T_N и позволяют установить зарядовое состояние мессбауэровских ионов и характеристики их локального окружения. Ионы Sn^{4+} и Fe^{4+} находятся в октаэдрическом окружении, тогда как значительная доля ионов железа Fe^{3+} как в октаэдрическом окружении, так и с координационным числом 4. Отжиг в кислороде приводит к существенному росту доли ионов Fe^{4+} и, соответственно, к уменьшению параметров элементарных ячеек (от ~ 4.106 Å до 4.0714 Å), однако практически не влияет на температуры магнитных фазовых переходов T_N и T_{SG} .

Согласно диэлектрическим измерениям, переход при T_N сопровождается аномалией диэлектрической проницаемости, указывающей на связь магнитной и электрической подсистем. Ниже T_N ферро-станнат бария демонстрирует магнитоемкостный эффект, имеющий значения порядка 0.01% в магнитном поле 4 Тл.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-12-00205.

Особенности формирования и поведения диэлектрических характеристик в однофазных магнитоактивных твердых растворах на основе $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$

Д.В. Волков, И.А. Вербенко, Е.В. Глазунова, Л.А. Шилкина

*НИИ физики ЮФУ, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
werhider@yandex.ru*

Нами исследованы процессы фазообразования, структурные характеристики, диэлектрические свойства и микроструктура твердых растворов на основе мультиферроика $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$. Представлены данные о формировании микроструктуры и диэлектрических характеристик образцов, при использовании различных модификаторов.

Formation and behavior of dielectric characteristics in single-phase magnetically active solid solutions based on $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$

D.V. Volkov, I.A. Verbenko, E.V. Glazunova, L.A. Shilkina

*Research Institute of Physics, SFU, 344090, Rostov-on-Don, Russia
werhider@yandex.ru*

We investigate phase formation, structural characteristics, dielectric properties and microstructure of solid solutions based on the multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$. The data on the formation of the microstructure and dielectric characteristics using various modifiers are presented.

В данной работе синтезированы модифицированные твердые растворы (ТР) на основе известного мультиферроика $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$. Модифицирование проводили стехиометрически оксидами Fe_2O_3 , CoO в соответствие формуле $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_{1-y}\text{ZyO}_3$, PbO и BaCO_3 в соответствие формуле $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_{1-y}\text{ZyMnO}_3$. Все объекты исследования получены двухстадийным твердофазным методом с последующим спеканием по обычной керамической технологии.

Структура керамик была исследована на дифрактометре ДРОН 3. Показано, что изученные в работе керамические образцы однофазны, практически беспримесны и при комнатной температуре имеют структуру, близкую к кубической. Сделаны снимки микроструктуры скола исследуемых ТР. Установлено, что важную роль в процессе спекания играет соотношение между основной, кристаллизованной, и формирующей межкристаллитные прослойки, аморфной, фазами. Указанное соотношение отражается как на характере микроструктуры, так и на прочностных макроскопических характеристиках ТР.

Исследованы диэлектрические свойства в интервале температур от $T=300-970$ К и широком диапазоне частот от 75 кГц до 1 МГц при помощи прецизионного измерителя импеданса Agilent E4980A. На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости изученных образцов наблюдаются сильно размытые максимумы, сдвигающиеся в область высоких температур при увеличении частоты измерительного поля. Экспериментальные значения тангенса диэлектрической проницаемости, позволяют связать полученные результаты с эффектами, вызванными ростом электропроводности многослойной структуры, образованной зернами и границами между ними. Подобные аномалии в соединениях кислородно-октаэдрического типа содержащих ионы переменной валентности вероятно связаны с поляризацией типа Максвелла-Вагнера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.).

Разности температур сегнетоэлектрических и магнитных фазовых переходов перовскитов

Г.А. Гегузина

*Южный федеральный университет, НИИ физики, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
geguzina@sfedu.ru*

Рассматриваются сложные оксиды со структурой перовскита, обладающие последовательными сегнето- или антисегнетоэлектрическими (при T_C) и ферро-, антиферро- или ферримагнитными (при T_N) фазовыми переходами. Для них выявлены возможные корреляции между разностями их температур T_C-T_N и напряжениями межатомных связей $A-O$ и $B-O$ в их решетке.

Ferroelectric and magnetic phase transitions temperatures differences of perovskites

G.A. Geguzina

*Southern Federal University, Research Institute of Physics, 344090, Rostov-on-Don, Russia
geguzina@sfedu.ru*

The complex oxides of perovskite structure, possessing consecutive ferro- or antiferroelectric (at T_C) and ferro-, antiferro- or ferrimagnetic (at T_N) phase transitions, are considered. For them, the possible correlations between their temperatures T_C-T_N differences and interatomic bonds $A-O$ and $B-O$ strains are revealed.

Рассматриваются сложные оксиды со структурой перовскита с общими формулами состава ABO_3 и $AB'_{0.5}B''_{0.5}O_3$, обладающие последовательными сегнето- или антисегнетоэлектрическими и ферро-, антиферро- или ферримагнитными фазовыми переходами (ФП), которые можно назвать мультиферроиками. ФП первой группы сопровождаются понижением симметрии и происходят при температуре Кюри, T_C , а ФП второй группы не так явно связаны с изменениями в структуре, однако, несомненно, влияют на кооперативные свойства соединений и происходят при температурах Нееля, T_N . Эти температуры являются важнейшей характеристикой любого мультиферроика: чем они выше, тем лучше. Для наилучшего его функционирования не менее важна и величина их разности, то есть T_C-T_N . Чем она меньше, тем лучше. Попыткам сближения этих температур с целью привести технологическими изысками подобные соединения и материалы к практическому использованию посвящены многие работы в литературе.

Здесь предпринята попытка выяснить, влияют ли на температуры T_C , T_N и их разница T_C-T_N на такие структурные характеристики перовскитов, как напряжения межатомных связей $A-O$, δ_{AO} , и $B-O$, δ_{BO} , которые рассчитаны на основе квазиупругой модели [1, 2] структуры перовскита и которые уже показали свою связь [3] с температурами сегнето- и антисегнетоэлектриков. В составах рассматриваемых соединений «магнитными», то есть обеспечивающими возникновение магнитного состояния в веществе, являются атомы d -элементов такие как Fe^{III} , Mn^{III} , Co^{III} , Ni^{III} , Cr^{III} и некоторые другие и занимают позиции B^j в их составах. Среди рассматриваемых двойных оксидов находятся известные оксиды составов типа $A^{III}B^{III}O_3$ (в скобках указаны их сокращения на рисунках): $BiCoO_3$ (**BC**), $BiGaO_3$ (**BG**), $BiCrO_3$ (**BCr**), $BiMnO_3$ (**BM**), $BiNiO_3$ (**BNi**), $YCrO_3$ (**YCr**), $YFeO_3$ (**YF**), YVO_3 (**YV**), $EuTiO_3$ (**ETi**) и другие. Среди рассматриваемых тройных оксидов имеются в виду известные Pb -содержащие сегнето- и антисегнетоэлектрики с общей формулой $PbB'_{0.5}B''_{0.5}O_3$, где на местах B' находятся атомы Re^V (R^V как фрагмент сокращенного состава) или Re^{VI} (соответственно, R^{VI}), а валентности Nb^V (**N**), Ta^V (**T**) или W^{VI} (**W**) считаются устойчивыми, поэтому не указываются. На месте B'' в составах тройных оксидов находятся либо 3-валентные атомы, как и в перечисленных выше составах двойных,

валентность 3 которых тоже считается неустойчивой, однако поддерживается указанной валентностью атома B' , когда его валентность может варьироваться. Как сокращены составы на полученных корреляциях, покажем на следующих примерах. Например, **PNF** означает $PbNb_{0.5}^V Fe_{0.5}^{III} O_3$, поэтому валентность атома железа будет считаться 3, а сокращение **PR^VF** с неустойчивой валентностью рения означает состав $PbRe_{0.5}^V Fe_{0.5}^{III} O_3$ и так далее. Кстати, эти неустойчивые валентности атомов железа, марганца, кобальта или никеля являются одной из «загадок» физики мультиферроиков, которая затрудняет теоретическое рассмотрение, потому что каждый раз их валентность нуждается в уточнении, хотя возможно, что из-за сосуществования некоторых атомов B^i двух или даже трех разных валентностей и создаются условия для возникновения магнитного состояния в подобных соединениях.

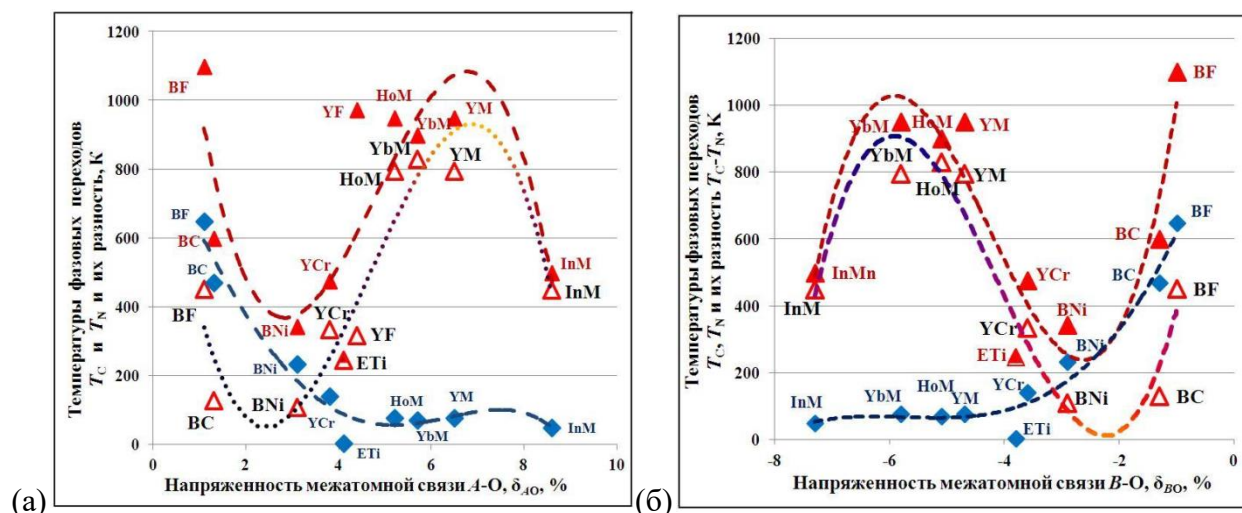


Рисунок 1. Корреляции между T_C, T_N и $T_C - T_N$ и (а) δ_{AO} , (б) δ_{BO} . Точки снабжены составом, закрашенные треугольники – значения T_C , пустые – значения $T_C - T_N$, ромбы – T_N . Цвета полиномов степени 3 совпадают с цветами соответствующих точек, градиентная линия – тренд $T_C - T_N$.

Построены корреляции (δ_{AO}, T_C, T_N) и (δ_{BO}, T_C, T_N), а также ($\delta_{AO}, T_C - T_N$) и ($\delta_{BO}, T_C - T_N$) (рис. 1), которые показали, насколько далеки друг от друга T_C и T_N и по δ_{AO} , и по δ_{BO} для большинства рассматриваемых перовскитов. Особенно интересно, как зависят величины температур от напряженности связей $B-O$, δ_{BO} , а для тройных оксидов – от B'' , так как они «магнитные» атомы. У некоторых тройных оксидов эта разница не сильно превышает 50...70 К, но сами T_C и T_N у них ниже комнатной температуры. Из других корреляций видно, что величина $T_C - T_N$ зависит и от величин самих T_C и T_N , причем с повышением T_C их разница растет, а с повышением T_N , но только до значения $T_N \leq 300$ К, падает, после чего опять резко возрастает. Возможно создание твердых растворов на основе некоторых из рассмотренных мультиферроиков с высокотемпературными сегнетоэлектриками $BiFeO_3$, $BiMnO_3$, которые имеют самые большие значения $T_C - T_N$ из рассматриваемых оксидов, или с $PbTiO_3$ или $KNbO_3$, хотя и не испытывающих магнитные ФП, но имеющих меньшие δ_{AO} , что может несколько сдвинуть их на полученных корреляциях в область меньших δ_{AO} и поднять их T_C с уменьшением разницы $T_C - T_N$.

Исследование поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (государственное финансирование в сфере научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020).

1. В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко, А.Т. Шуваев, Е.Т. Шуваева, Г.А. Гегузина, *Кристаллография* **17**, 316-322 (1972).
2. Г.А. Гегузина, В.П. Сахненко, *Кристаллография* **49**, 15-19 (2004).
3. G.A. Geguzina, *Ferroelectrics* **559**, 77-82 (2020).

Структура и магнитоэлектрические свойства мультиферроиков на основе PFW

Е.В. Глазунова, И.А. Вербенко, Л.А. Шилкина, Л.А. Резниченко

НИИ физики ЮФУ, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
kate93g@mail.ru

В данной работе представлены результаты исследования фазообразования, структурных характеристик, микроструктуры и магнитоэлектрических измерений твердых растворов системы $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$. Выявлен характер формирования микроструктуры и ее влияние на магнитоэлектрические свойства исследуемых объектов.

Structure and magnetodielectric properties of multiferroics based on PFN

E.V. Glazunova, I.A. Verbenko, L.A. Shilkina, L.A. Reznichenko

Organization Research Institute of Physics Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia
kate93g@mail.ru

The results of a investigating of phase formation, structural characteristics, microstructure and magneto-dielectric measurements of solid solutions of the system $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ was shown in this paper. The nature of the formation of the microstructure was revealed and its influence on the magnetodielectric properties of the obtained objects was established.

В настоящее время большой интерес вызывают исследования материалов, сочетающих в себе сегнетоэлектрическое и магнитное упорядочения, в связи с перспективами их применения в новых устройствах магнитной памяти. Но, вследствие того, что на магнитоэлектрические взаимодействия в мультиферроиках большое влияние оказывает их термодинамическая предыстория (условия получения), актуальным является установление закономерностей фазообразования, формирования микроструктуры и магнитоэлектрических свойств твердых растворов (ТР) системы $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$, что и явилось целью данной работы.

Объектами исследования стали ТР системы $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$, с $0.0 \leq x \leq 1.0$, $\Delta x = 0.1$, изготовленные по обычной керамической технологии $T_{\text{сп.}} = 870-1100^\circ\text{C}$, $\tau_1 = 2\text{ч}$. Рентгенографические данные показали, что все полученные ТР являются беспримесными и имеют кубическую структуру. Установлен немонотонный характер изменения объема элементарной ячейки, который уменьшается по мере введения в систему $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ и имеет две области постоянства в интервалах $0.0 \leq x \leq 0.2$ и $0.4 \leq x \leq 0.6$. Анализ микроструктуры позволил установить критическое влияние $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ на кристаллизацию ТР. Показано, что при спекании возникает жидкая фаза на основе $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$, количество которой определяет механизм рекристаллизационного спекания, и соответственно влияет на размер зерен и границы между ними, что в свою очередь оказывает влияние на макросвойства объектов. Обнаружены и объяснены аномалии температурных зависимостей диэлектрических свойств, в том числе, в условиях действия магнитного поля.

Полученные результаты целесообразно использовать при разработке мультиферроидных материалов на основе $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$.

Research was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State assignment in the field of scientific activity, Southern Federal University, 2020) topics № 0110/20-3-07 IP" using the equipment of the Collective Use Center "Electromagnetic, Electromechanical and Thermal Properties of Solids" of the Research Institute of Physics.

Диэлектрические характеристики и магнитодиэлектрический эффект в керамике $0.5\text{BiFeO}_3\text{-}0.5\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$

К.М. Жидель¹, Л.А. Шилкина¹, А.В. Павленко^{1,2}

¹Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
karinagidele@gmail.com

²Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской Академии Наук, 344006, Ростов-на-Дону, Россия

Проведены исследования диэлектрических характеристик и магнитодиэлектрического эффекта в керамике $0.5\text{BiFeO}_3\text{-}0.5\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$. Установлены температуры фазовых превращений в сегнетоэлектрической и магнитной подсистемах.

Dielectric characteristics and magnetodielectric effect in $0.5\text{BiFeO}_3\text{-}0.5\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ceramics

К.М. Zhidel¹, L.A. Shilkina¹, A.V. Pavlenko^{1,2}

¹Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia
karinagidele@gmail.com

²Federal Research Centre The Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, 344006, Rostov-on-Don, Russia

Studies of dielectric characteristics and magnetodielectric effect have been conducted in $0.5\text{BiFeO}_3\text{-}0.5\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ceramics. The temperatures of phase transformations in the ferroelectric and magnetic subsystems were established.

Мультиферроики, сочетающие в широком диапазоне температур одновременно сегнетоэлектрические и ферро(антиферро-)магнитные свойства, в настоящее время представляют огромный интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Одним из таких материалов является твердый раствор $0.5\text{BiFeO}_3\text{-}0.5\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$. В данной работе мы представили результаты исследований структуры, диэлектрических и магнитоэлектрических характеристик керамики $0.5\text{BiFeO}_3\text{-}0.5\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, полученной по обычной керамической технологии.

По результатам рентгенодифракционного анализа показано, что керамические образцы были беспримесные, при комнатной температуре обладали близкой к кубической структурой с параметром ячейки $a = 3.999(5)$ Å. В области температур 300–1000 К в исследуемой керамике наблюдается сложное температурное поведение диэлектрических параметров, обусловленное как размытым фазовым переходом сегнетоэлектрик-параэлектрик, так и проявлением эффектов межслоевой поляризации и соответствующей ей диэлектрической релаксации. Установлено, что при $T < 450$ К твердый раствор $0.5\text{BiFeO}_3\text{-}0.5\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ является одновременно сегнетоэлектриком и антиферромагнетиком. При исследовании магнитодиэлектрического эффекта при величине $B = 0 \dots 0.86$ Т выявлено, что приложение к образцу постоянного магнитного поля приводит к снижению действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ'/ϵ_0 на всех частотах измерительного электрического поля из интервала $10^2 \dots 10^6$ Гц и, как следствие, отрицательным значениям MD величиной ~ -0.4 %. Обсуждаются причины выявленных закономерностей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.).

1. G.A. Smolenskii, I.E. Chupis, *Sov. Phys. Usp.* **25**, 475 (1982).

Электромагнитно-спиновые волны в периодических композитных мультиферроидных гетероструктурах

М.А. Морозова^{1,2}, О.В. Матвеев², С.А. Никитов^{1,2,3}

¹*Московский физико-технический институт, 141701, Долгопрудный, Россия
tamorozovama@yandex.ru*

²*Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Россия*

³*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, 125009, Москва, Россия*

В докладе представлены результаты исследования распространения гибридных электромагнитно-спиновых волн в композитных мультиферроидных структурах на основе ферромагнитных пленок с пространственно периодическими неоднородностями (магнонных кристаллов) и сегнетоэлектриков.

Electromagnetic-spin waves in periodic composite multiferroic heterostructures

M.A. Morozova^{1,2}, O.V. Matveev², S.A. Nikitov^{1,2,3}

¹*Moscow Institute of Physics and Technology, 141701, Dolgoprudny, Russia
tamorozovama@yandex.ru*

²*Saratov State University, 410012, Saratov, Russia*

³*Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, 125009, Moscow, Russia*

This report presents the results of a study of the propagation of hybrid spin-electromagnetic waves in composite multiferroic structures based on ferromagnetic films with spatially periodic inhomogeneities (magnonic crystals) and ferroelectrics.

Эффективное взаимодействие электрической и магнитной подсистем позволяет рассматривать мультиферроидные структуры в качестве волноведущих структур с возможностью двойного электрического и магнитного управления [1-5]. Одними из наиболее востребованных мультиферроидных структур являются двухфазные композитные системы, состоящие из слоев ферромагнитных и сегнетоэлектрических материалов. Такие структуры обладают эффективным, по сравнению с естественными мультиферроиками, электрическим управлением их СВЧ-характеристиками [3,4]. Современные исследования композитных мультиферроидных структур можно разделить на две основные группы: исследование магнитоэлектрического эффекта и исследование гибридных электромагнитно-спиновых волн в таких структурах. Магнитоэлектрический эффект заключается в том, что внешнее электрическое поле, приложенное к сегнетоэлектрической фазе, создает механическую деформацию в ферромагнитном слое, что приводит к изменению внутреннего статического магнитного поля в нем и, следовательно, обуславливает смещение спектра спиновых волн [4]. В данном докладе основное внимание уделяется второму направлению - исследованию гибридизации электромагнитной волны в сегнетоэлектрике и спиновой волны в слое ферромагнетика. Данный эффект позволяет реализовать двойное (электрическое и магнитное) управление спектром распространяющихся волн.

Помимо этого, особый интерес вызывают исследования пространственно-периодических структур, которые сочетают в себе как частотно-селективные свойства, характерные для известных периодических структур, так и особенности двойного электронного управления СВЧ характеристиками. При этом в качестве ферромагнитной подсистемы в данном докладе рассматриваются пространственно-периодические структуры – магнонные кристаллы. Наличие пространственного периода приводит к

возникновению в спектре электромагнитных-спиновых волн полос непропускания - запрещенных зон.

В частности, на основе экспериментального и теоретического исследования показано, что одной из особенностей распространения волн в структуре магнетонный кристалл – сегнетоэлектрик является формирование дополнительно гибридной запрещенной зоны в области первого брэгговского резонанса. Кроме того, возможна реализация двойного электрического и магнитного управления характеристиками (положением, количеством, глубиной, шириной) запрещенных зон, что актуально для создания перестраиваемых узкополосных СВЧ-фильтров [6-8].

Гибридизация электромагнитных и спиновых волн в трехслойных структурах типа магнетонный кристалл – сегнетоэлектрик магнетонный кристалл, во-первых, приводит к увеличению количества запрещенных зон в области первого брэгговского резонанса, за счет гибридизации каждой из нормальных волн в многослойной структуре. Во-вторых, открывает возможности для создания электрически управляемых бинарных логических вентилях, поскольку входной сигнал может подаваться как в один, так и в другой магнетонный кристалл [9-11].

Также обсуждаются результаты исследования нелинейных эффектов при распространении интенсивных волн, способных изменять свойства как электрической, так и магнитной подсистем. Увеличение амплитуды волны в ферромагнетике приводит к уменьшению постоянной составляющей намагниченности, что влечет к изменению частоты спиновой волны; при увеличении напряженности электрического поля электромагнитной волны изменяется диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрика, что приводит к изменению частоты электромагнитной волны. В работе показано, что учёт магнитной нелинейности приводит к сдвигу обеих запрещенных зон вниз по частоте. Учёт электрической нелинейности приводит к сдвигу только гибридной запрещенной зоны вверх по частоте. В общем случае действие электрической и магнитной нелинейности на гибридную запрещенную зону может быть скомпенсировано [11].

Таким образом, исследование волноведущих свойств композитных мультиферроидных структур является актуальной задачей как микроэлектроники для создания СВЧ-компонентов с возможностью двойного электрического и магнитного управления, так и развивающихся направлений сегнетоэлектричества, магноники и спинтроники для создания линейных и нелинейных частотно-селективных, логических и запоминающих устройств.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-29-03049-мк) и Правительства РФ по поддержке лаборатории «Терагерцовая спинтроника» МФТИ (соглашение № 074-02-2018-286).

1. M. Liu, Z. Zhou, *Integrated Multiferroic Heterostructures and Applications* (Wiley-VCH), **264** (2019).
2. M.M. Vopson, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **40**, 1 (2015).
3. C.W. Nan et al., *Journal of Applied Physics* **103**, 031101 (2008).
4. А.П. Пятаков, А.К. Звездин, *Успехи физических наук* **182**, 593 (2012).
5. N.X. Sun, G. Srinivasan, *Spin* **2**, 1420004 (2012).
6. С. А. Никитов и др., *Успехи физических наук* **185**, 1099 (2015).
7. М.А. Морозова, Ю.П. Шараевский, С.А. Никитов, *Радиотехника и электроника* **5**, 510 (2014).
8. М.А. Morozova, et al., *IEEE Transactions on Magnetics* **51**, 2802504 (2015).
9. А.А. Nikitin, et al., *Journal of Applied Physics* **122**, 014102 (2017).
10. М.А. Морозова и др., *Физика твердого тела* **58**, 266 (2016).
11. М.А. Морозова, О.В. Матвеев, Д.В. Романенко, *Наноиндустрия* **S96-2**, 566 (2020).

Влияние замещения ионов на температуру магнитного фазового перехода в твердых растворах $0.5\text{BiFeO}_3\text{-}0.5\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$

С.И. Раевская¹, С.П. Кубрин¹, Ж. Жуанг², И.П. Раевский¹, Е.А. Бикяшев³, Г.А. Симачкова¹, М.А. Малицкая¹, И.Н. Захарченко¹, В.В. Титов¹

¹НИИ физики и физический факультет Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

sveta.raevskaya@mail.ru

²Сианьский транспортный университет, 710049, Сиань, Китай

³Химический факультет Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

Методом твердофазного синтеза получены составы твердого раствора $0,5\text{BiFeO}_3\text{-}0,5\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0; 0,6; 0,8; 1$). Мессбауэровские исследования показали, что значение температуры магнитного фазового перехода T_N составляющее около 150 К для $0.5\text{BiFeO}_3\text{-}0.5\text{PbTiO}_3$, уменьшается с ростом содержания стронция и для $0.5\text{BiFeO}_3\text{-}0.5\text{SrTiO}_3$ оно составляет всего ≈ 20 К. Это резкое различие в значениях T_N между составами, содержащим и не содержащим свинец, по-видимому, связано с дополнительным вкладом в общий суперобмен магнитного суперобмена между ионами Fe^{3+} через незаполненные бр-состояния ионов Bi^{3+} и Pb^{2+} .

Ions substitution effect on the magnetic phase transition temperature of $0.5\text{BiFeO}_3\text{-}0.5\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ multiferroic solid solution

S.I. Raevskaya¹, S.P. Kubrin¹, Jian Zhuang², I.P. Raevski¹, E.A. Bikyashv³, G.A. Simachkova¹, M.A. Malitskaya¹, I.N. Zakharchenko¹, V.V. Titov¹

¹Research Institute of Physics and Faculty of Physics, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia

sveta.raevskaya@mail.ru

²Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education and International Center for Dielectric Research, Xi'an Jiaotong University, 710049, Xi'an, People's Republic of China

³Faculty of Chemistry, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia

$0,5\text{BiFeO}_3\text{-}0,5\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0; 0,6; 0,8; 1$) solid solution compositions were prepared using solid phase reactions route from high-purity oxides. Mössbauer studies have shown that magnetic phase transition temperature T_N is about 150 K for $0.5\text{BiFeO}_3\text{-}0.5\text{PbTiO}_3$, and it decreases with increasing strontium content down to ≈ 20 K for $0.5\text{BiFeO}_3\text{-}0.5\text{SrTiO}_3$. This dramatic difference in T_N values of lead-free and lead-containing compositions seems to be due to additional contribution of the magnetic superexchange between Fe^{3+} ions via the empty бр states of Bi^{3+} and Pb^{2+} ions to the overall superexchange.

BiFeO_3 является наиболее изученным мультиферроиком из-за высоких температур как сегнетоэлектрического, так и магнитного фазовых переходов. Недавно для BiFeO_3 была предсказана возможность магнитного суперобмена между ионами Fe^{3+} через незаполненные бр-состояния ионов Bi^{3+} [1]. Ранее мы показали роль ионов Pb^{2+} , которые также обладают незаполненными бр-состояниями, в увеличении температуры магнитного фазового перехода T_N в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}$) [2,3]. Однако этот механизм суперобмена, по-видимому, становится заметным только при достаточно сильном разбавлении подрешетки железа, т.е. в твердых растворах.

Составы твердого раствора $0,5\text{BiFeO}_3\text{-}0,5\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0; 0,6; 0,8; 1$) были получены методом твердофазного синтеза. Рентгеновское исследование показало, что образцы однофазны и имеют структуру перовскита. Мессбауэровские спектры образцов всех составов при комнатной температуре состоят из 2 или 3 дублетов с разными

значениями квадрупольного расщепления. Значения изомерного сдвига дублетов соответствуют ионам Fe^{3+} в кислородном октаэдре. Наличие 2 или 3 дублетов указывает на то, что Fe^{3+} имеет ближайшее окружение 2 или 3 типов, что может быть признаком ближнего упорядочения или кластеризации В-катионов [4].

Для определения температуры магнитного фазового перехода (T_N) мы измеряли интенсивность дублета мессбауэровского спектра I_m при медленном ступенчатом охлаждении. Вблизи магнитного фазового перехода Мессбауэровский спектр трансформируется из дублета в секстет, а интенсивность I_m резко уменьшается. Мессбауэровские исследования показали, что для составов с $x = 0$ значение T_N составляет около 140 К и постепенно уменьшается с ростом x , принимая значение $T_N \approx 20$ К для концентрации $x=1$. Это резкое различие в значениях T_N между составами с $x = 0$ и $x = 1$, по-видимому, связано с дополнительным вкладом суперобмена между ионами Fe^{3+} через незаполненные бр-состояния ионов V^{3+} и Pb^{2+} в общий суперобмен в соответствии с предположениями де Соузы и др [1].

Для составов с $x=0$ и $x=1$ при исследовании намагниченности M в диапазоне 5 К-200 К максимум был обнаружен только при 20-25 К в режиме охлаждения без приложения электрического поля. В режиме охлаждения под полем этот максимум не наблюдался. Такое поведение характерно для спиновых стекол. Известно, что в мультиферроиках перовскита $\text{PbFe}^{3+}_{1/2}\text{B}^{5+}_{1/2}\text{O}_3$ ($\text{B}^{5+}=\text{Nb}, \text{Ta}$) состояние спинового стекла сосуществует при низких температурах с антиферромагнитным состоянием [2]. Отсутствие аномалии на зависимости $M(T)$ при температуре около 140 К для состава $0.5\text{BiFeO}_3\text{-}0.5\text{PbTiO}_3$, по-видимому, связано с сильной сглаженностью этой аномалии. Аналогичное «исчезновение» аномалии $M(T)$, соответствующей антиферромагнитному фазовому переходу, наблюдается, например, в системах твердых растворов $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$, $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ и $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ при достаточно высоком содержании немагнитного компонента [5-7].

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 19-52-53030 ГФЕН_a.

1. R. De Sousa, M. Allen, M. Cazayous, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 267202 (2013).
2. I.P. Raevski, S.P. Kubrin, S.I. Raevskaya *et. al.*, *Phys. Rev. B* **80**, 024108 (2009).
3. I.P. Raevski, S.P. Kubrin, S.I. Raevskaya, *et. al.*, *Ferroelectrics* **398**, 16 (2010).
4. I. P. Raevski, S. P. Kubrin, S. I. Raevskaya, *et. al.*, *Phys. Rev. B* **85**, 224412 (2012).
5. L. Mitoseriu, D. Marre, A. S. Siri, P. Nanni, *Appl. Phys. Lett.* **83** 5509 (2003).
6. S.P. Singh, S.M. Yusuf, S. Yoon, *et. al.*, *Acta Mater.* **58** 5381 (2010).
7. W.-M. Zhu, H.-Y. Guo and Z.-G. Ye, *Phys. Rev. B* **78**, 014401 (2008).

Особенности магнитных фазовых переходов моно- и поликристаллов LiNiPO_4 и $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{PO}_4$

М.А. Сёмкин^{1,2}, Н.В. Урусова^{2,3}, А.Н. Пирогов^{1,2}

¹Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620108, Екатеринбург, Россия
semkin@imp.uran.ru

²Институт естественных наук и математики Уральского федерального университета, 620026, Екатеринбург, Россия

³Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, 620990, Екатеринбург, Россия

Выполнены низкотемпературные измерения намагниченности, теплоёмкости и дифракции нейтронов на поли- и монокристаллических образцах LiNiPO_4 и $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{PO}_4$. Определены температуры магнитных фазовых переходов и параметры магнитных структур в зависимости от выбранного метода синтеза.

Features of magnetic phase transition of mono- and polycrystalline LiNiPO_4 and $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{PO}_4$

M.A. Semkin^{1,2}, N.V. Urusova^{2,3}, A.N. Pirogov^{1,2}

¹M.N. Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, 620108 Ekaterinburg, Russia
semkin@imp.uran.ru

²Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620026 Ekaterinburg, Russia

³Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, 620990 Ekaterinburg, Russia

The magnetization, heat capacity, neutrons of scattering have been measured on single- and polycrystalline samples LiNiPO_4 and $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{PO}_4$ at low temperatures. Parameters of the magnetic structures as well as temperatures of magnetic phase transitions are determined, depending on a selected synthesis method.

Соединения со структурой оливина LiMPO_4 ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) являются представителями класса магнитоэлектрических материалов, в которых температура сегнетоэлектрического упорядочения совпадает с температурой магнитного упорядочения (LiCoPO_4 , LiFePO_4 , LiMnPO_4), или на несколько градусов меньше (LiNiPO_4), и занимают особое место в семействе магнитоэлектриков, из-за их исключительно большой величины коэффициента магнитоэлектрического (МЭ) эффекта. Близкие значения температур МФП LiNiPO_4 и связанные с ними МЭ явления представляют интерес для детального изучения, с точки зрения, как влияния легирования ($\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{PO}_4$), так выбор метода синтеза, структурное состояние (поли- и монокристалл).

Литиевые ортофосфаты обладают последовательной серией магнитных фазовых переходов (МФП). МФП в LiNiPO_4 из соизмеримой (С) антиферромагнитной (АФМ) структуры (магнитные моменты ориентированы вдоль c -оси) в парамагнитное состояние, происходит через несоизмеримую (IC) АФМ фазу (поперечная спиновая волна с вектором распространения вдоль b -оси) при температуре $T_{\text{C-IC}} = 20,8$ К [1]. При дальнейшем повышении температуры до $T_{\text{N}} = 21,8$ К происходит переход в парамагнитное состояние [2], в ряде работ отмечается появление ближнего магнитного порядка до 40 К [3, 4]. В соединении LiCoPO_4 существует только переход из соизмеримой фазы с АФМ порядком (магнитные моменты ориентированы вдоль b -оси) в парамагнитное состояние при температуре 20,8 К [5].

Синтез поликристаллических образцов LiNiPO_4 и $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{PO}_4$ выполнен глицерин-нитратным методом. Монокристаллы этих же составов получены флюсовым методом. Магнитные измерения поли- и монокристаллов проводились с помощью магнитоизмерительной установки MPMS-XL-7 EverCool II с первичным преобразователем на основе СКВИДа, в температурном диапазоне (2–300) К, с шагом 2 К – в парамагнитной области и 0,1 К для моно-, и 0,02 К для поликристаллов – вблизи температур МФП.

Особенности поведения температурных зависимостей первых производных намагниченности позволяют определить температуры МФП образцов LiNiPO_4 и $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{PO}_4$: температуру МФП из соизмеримой АФМ в несоизмеримую АФМ фазу с дальним магнитным порядком ($T_{\text{C-IC}}$), температуру перехода в несоизмеримую АФМ структуру с ближним магнитным порядком (T_{N}) и температуру перехода в парамагнитное состояние (T_{max}). Оцененные значения температур МФП и их, соответствующие разности приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Температуры МФП, определенные из температурных зависимостей намагниченности поли- и монокристаллов LiNiPO_4 и $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{PO}_4$.

Состояние и состав образца	$T_{\text{C-IC}}$, К	T_{N} , К	T_{max} , К	$(T_{\text{N}} - T_{\text{C-IC}})$, К	$(T_{\text{max}} - T_{\text{N}})$, К
поли- LiNiPO_4	20,86(2)	21,81(2)	24,29(3)	0,95(3)	2,48(4)
моно- LiNiPO_4 (H <i>c</i> -оси)	20,80(20)	21,70(20)	25,30(30)	0,90(30)	3,60(40)
моно- LiNiPO_4 (H <i>b</i> -оси)	20,70(20)	21,60(20)	23,50(30)	0,90(30)	1,90(40)
поли- $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{PO}_4$	19,81(2)	20,47(2)	21,94(3)	0,66(3)	1,47(4)
моно- $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{PO}_4$ (H <i>c</i> -оси)	20,20(20)	21,10(20)	22,10(30)	0,90(30)	1,00(30)
моно- $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{PO}_4$ (H <i>b</i> -оси)	20,40(20)	21,20(20)	21,70(30)	0,80(30)	0,50(30)

Частичное легирование LiNiPO_4 ионами кобальта (10 %) приводит к сужению температурного интервала, в котором существует IC фаза. Разница между температурами T_{N} и T_{max} возникает, вероятно, из-за исчезновения как дальнего магнитного порядка выше T_{N} , так и ближнего магнитного порядка выше T_{max} .

Расхождение между температурами МФП в поли- и монокристаллах LiNiPO_4 и $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{PO}_4$ связана с анизотропией магнитных свойств монокристаллов. Для изотропного состояния – поликристаллов, температуры МФП хорошо согласуются если их усреднить для ориентаций внешнего магнитного поля (H), вдоль *c*- и *b*-осей, соответственно (Табл. 1).

Полученные двумя независимыми методами синтеза образцы LiNiPO_4 и $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{PO}_4$, обладают рядом МФП (соизмеримая АФМ – несоизмеримая АФМ фазы – парамагнитное состояние) с близкими (в пределах погрешности измерений) значениями температур МФП для поли- и монокристаллов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-60011.

1. M. Prabu, S. Selvasekarapandian, and et. al, *Ionics* **17**, 201 (2011).
2. W. Wersing, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. **1**, 715 (1996).
3. D. Vaknin, J.L. Zarestky, and et. al, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 207201 (2004).
4. D. Vaknin, J.L. Zarestky, and et. al, *Phys. Rev. B* **60**, 1100 (1999).
5. Y. Yiu, M.D. Le, and et. al, *Phys. Rev. B* **95**, 104409 (2017).

Электрическая поляризация в малых частицах мультиферроиков

Т.С. Шапошникова, Р.Ф. Мамин

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

В работе рассмотрены малые частицы мультиферроиков с вихревым распределением намагниченности. Все расчеты были проведены в рамках феноменологического подхода. Используя выражение для свободной энергии для сферических наночастиц, мы получили выражение для неоднородного распределения намагниченности в виде 2D и 3D магнитных вихрей. Также была вычислена неоднородная электрическая поляризация. Электрическая поляризация имеет в нашем случае вид 2D или 3D ежей.

Electric polarization in small particles of multiferroics

T.S. Shaposhnikova, R.F. Mamin

Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS, 420029, Kazan, Russia
t_shap@kfti.knc.ru

Small particles of multiferroics with a vortex magnetization distribution are considered in this paper. All calculations were carried out within the framework of a phenomenological approach. Using the expression for free energy for spherical nanoparticles we obtained an expression for the inhomogeneous distribution of magnetization in the form of 2D and 3D magnetic vortices. The non-uniform electric polarization was calculated. In our case, electric polarization has the form of 2D or 3D hedgehogs.

Связь между статическими электрическими и магнитными диполями, наблюдаемая в мультиферроиках, представляет собой эффект, интересный как для фундаментальной физики, так и для технологических применений [1]. Известно, что электрическая поляризация в мультиферроиках может индуцироваться магнитными дефектами и неоднородными основными состояниями, стабилизированными магнитостатическими взаимодействиями [2]. К таким материалам относятся перовскиты-манганиты с общей формулой $RMnO_3$ ($R=Bi, Y, Tb, Ho$ и т.д.) и сложные перовскиты типа $Pb(Fe_{1-x}W_x)O_3$.

Форму связи электрической поляризации P с намагниченностью M можно найти, используя общие аргументы, касающиеся симметрии материала [3]. Микроскопический механизм такой связи определяется взаимодействием Дзялошинского-Мория [3,4]. Кроме этого, поляризация появляется, например, в вихревом магнитном состоянии в нанодисках или в Неелевских доменных стенках [5], т.е. в системах, в которых неоднородное магнитное состояние создается искусственным образом.

В нашей работе рассмотрены малые частицы мультиферроиков с вихревым распределением намагниченности. Все расчеты были проведены в рамках феноменологического подхода Гинзбурга-Ландау. Используя выражение для свободной энергии для сферических наночастиц, мы получили выражение для неоднородного распределения намагниченности в виде 2D и 3D магнитных вихрей. На основе этих выражений было получено пространственное распределение неоднородной электрической поляризации. Электрическая поляризация имеет в нашем случае вид 2D или 3D ежей.

1. M. Fiebig, *J. Phys. D* **38**, R123 (2005).
2. M. Mostovoy, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 067601 (2006).
3. I.E. Dzyaloshinskii, *Sov. Phys. JETP* **10**, 628 (1960); **19**, 960 (1964).
4. T. Moriya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
5. R.P. Cowburn, D.K. Koltsov, A.O. Adeyeye, M.E. et al., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1042 (1999).

К методу локального измерения пьезоэлектрического отклика в сегнетоэлектрических материалах

Д.О. Аликин¹, Л.В. Гимадеева¹, А.В. Анкудинов², В.Я. Шур¹, А.Л. Холкин^{1,2}

¹*Институт Естественных Наук и Математики, Уральский Федеральный Университет, 620000, Екатеринбург, Россия*
denis.alikin@urfu.ru

²*Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Россия*

³*Физический факультет и CICECO – Институт материалов Авейру, Университет Авейру, 3810-193, Авейру, Португалия*

Предложен экспериментальный и теоретический подход к измерению величины вклада отклика “в плоскости” в вертикальный сигнал силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) и к его минимизации. Предложенная простая математическая процедура, позволяет разделять вклады в вертикальный отклик. Показано, что положение лазерного пятна на кантилере позволяет минимизировать вклад прогиба кантилевера в вертикальный сигнал.

On the measurements of the piezoelectric response in ferroelectric materials

D.O. Alikin¹, L.V. Gimadeeva¹, A.V. Ankudinov², V.Ya. Shur¹, A.L. Kholkin^{1,3}

¹*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia*
denis.alikin@urfu.ru

²*Ioffe Institute, 194021, Saint Petersburg, Russia*

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

Rigorous experimental/theoretical approach to measure and minimize the in-plane piezoresponse contribution to the vertical piezoresponse force microscopy (PFM) signal is introduced. The decoupling of contributions based on a simple mathematical procedure is demonstrated. The laser beam focus position on the cantilever was shown to allow suppressing the “buckling” contribution to the vertical PFM signal.

Силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика (СМПО) – один из самых популярных методов визуализации доменной структуры и измерения локального пьезоэлектрического отклика в сегнетоэлектрических материалах, который, в том числе, позволяет разделять вертикальную и латеральную компоненты поляризации и, таким образом, анализировать доменную структуру и определять тип доменных стенок [1]. Однако, вертикальный сигнал СМПО содержит вклады как от вертикального смещения поверхности под зондом, так и от смещения «в плоскости» [1]. Вертикальное смещение поверхности приводит к изгибу кантилевера, а смещение в плоскости – к прогибу. Изгиб и прогиб представляют собой две различные моды колебаний кантилевера, которые не способна различать система регистрации атомно-силового микроскопа. В связи с этим, на практике часто возникает проблема неверной интерпретации СМПО изображений доменной структуры.

В данной работе, показано, что при стандартном положении пятна лазера вблизи свободного конца кантилевера чувствительность к пьезоэлектрическому отклику “в плоскости” сопоставима с чувствительностью к вертикальному отклику. Таким образом, во многих зернах и доменах пьезоэлектрический отклик содержит две компоненты. Разработан точный математический подход, позволяющий разделять два этих вклада при помощи анализа СМПО изображений, полученных для ориентаций образца 0° и 180° относительно оси кантилевера. Также предложен экспериментальный подход, позволяющий значительно уменьшить чувствительность системы регистрации к прогибу,

и, таким образом, измерять вертикальный сигнал без дополнительного вклада от прогиба кантилевера.

Показано, что контраст СМПО изображений одной области на поверхности керамики титаната бария зависит от положения лазерного пятна на кантилевере (Рис. 1а). Для объяснения данного эффекта была измерена зависимость чувствительности кантилевера от положения лазерного пятна на кантилевере (Рис.1b,c). Показано, что вблизи центра кантилевера, чувствительность к прогибу близка к нулю, что позволяет измерить сигнал без вклада от смещения поверхности “в плоскости” (Рис. 1d). Смещение лазерного пятна приводит к увеличению чувствительности к смещению поверхности “в плоскости”, сопровождаемым изменением фазы электромеханического отклика (Рис. 1e).

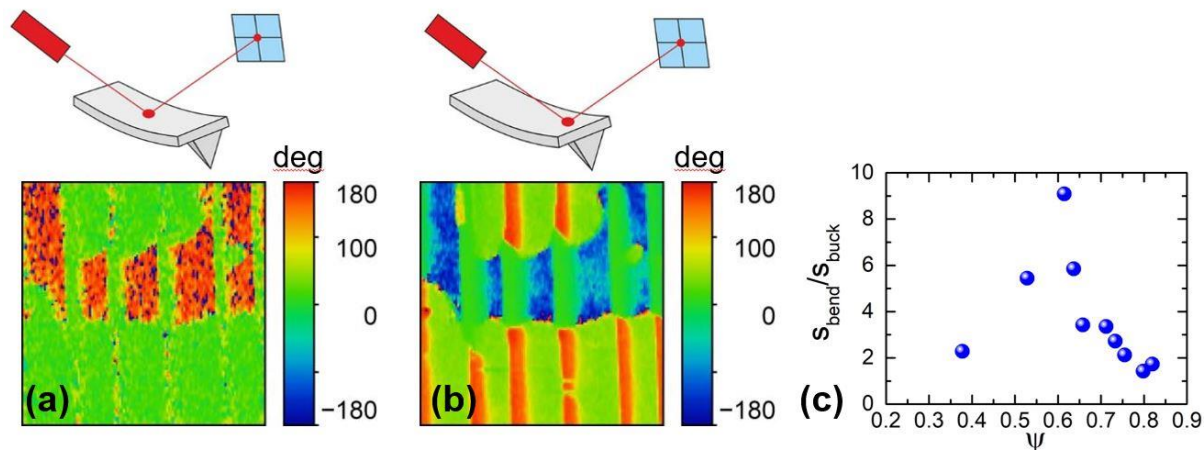


Рисунок 1. (а) СМПО изображения одной области в керамике BaTiO₃, построенные для сигнала фазы пьезоэлектрического отклика, при различных положениях лазерного пятна на кантилевере. (b) Соотношение между чувствительностями к изгибу и прогибу кантилевера в зависимости от относительного положения лазерного пятна на кантилевере ($\psi = 0$ – основание кантилевера, $\psi = 1$ – свободный конец кантилевера).

Разработанные подходы могут быть использованы для точного восстановления вектора пьезоэлектрического смещения под действием электрического поля, что имеет важное значение для анализа и визуализации доменной структуры и измерения локальных пьезоэлектрических свойств сегнетоэлектрических материалов.

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

1. E Soergel. J. Phys. D. Appl. Phys. 2011, **44**, 464003.

Аномальная форма доменов, формирующихся при локальном переключении поляризации на неполярных срезах монокристаллов ниобата лития

Ю.М. Аликин, А.П. Турыгин, Д.О. Аликин, В.Я. Шур

*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет УрФУ, 620000, Екатеринбург, Россия
alikin.jurij@gmail.com*

Обнаружены домены аномальной формы, образующиеся на неполярном срезе MgO:LN при переключении поляризации импульсами напряжения. Измерены зависимости размеров и формы доменов от длительности и амплитуды импульсов при различной влажности. Рассмотрен рост доменов в полярном направлении за счет генерации ступеней и движения заряженных кинков.

Abnormal shape of domains appeared during local polarization reversal on non-polar cuts of lithium niobate crystals

Yu.M. Alikin, A.P. Turygin, D.O. Alikin, V.Ya. Shur

*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia
alikin.jurij@gmail.com*

The formation of the abnormal domain shape domain structure with multiple application of switching pulse and humidity effect on local polarization switching on non-polar cuts of lithium niobate were investigated. The dependences of domain sizes on parameters of switching pulse and humidity were obtained.

Исследование роста доменов при локальном переключении поляризации на неполярных срезах одноосных сегнетоэлектриков представляет значительный интерес, поскольку открывает уникальную возможность для детального изучения роста доменов в полярном направлении [1,2]. В настоящее время формирование и эволюция проводящих заряженных доменных стенок рассматриваются как основа для создания устройств сегнетоэлектрической памяти нового типа [3]. Следует отметить, что используемые методы визуализации доменов с высоким пространственным разрешением при помощи силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) не позволяют реализовать непосредственное наблюдение кинетики растущих доменов. Особое внимание следует уделять влиянию влажности атмосферы (RH) на рост доменов при локальном переключении, вызванному формированием поверхностного слоя воды [4].

В работе впервые исследован рост доменов при локальном переключении поляризации на X и Y неполярных срезах монокристаллов ниобата лития, легированных 5% оксида магния (MgO:LN), при воздействии серией коротких импульсов поля, создаваемого проводящим зондом сканирующего зондового микроскопа, с визуализацией доменов методом СМПО в интервале между импульсами. Исследования проводились в атмосфере азота с контролируемой влажностью.

Используемая методика позволила обнаружить домены аномальной формы с неоднородным отклонением доменных стенок от полярного направления. Выявлено увеличение предельного угла отклонения при увеличении влажности. Измерены зависимости размеров и формы доменов от длительности и амплитуды переключающих импульсов при различной влажности. Полученные результаты объяснены в рамках кинетического подхода: рост доменов в полярном направлении обусловлен генерацией ступеней и движением взаимодействующих заряженных кинков (Рис.1а).

Обнаружено, что при увеличивающейся амплитуде импульсов постоянной длительности размеры домена линейно увеличиваются с сохранением отношения длины к

ширине. При увеличивающейся длительности импульсов постоянной амплитуды наблюдается логарифмическое увеличение ширины домена, а длина практически не изменяется.

Выявлена немонотонная зависимость длины домена от RH. Показано, что длина увеличивается до $RH = 40\%$ и уменьшается при дальнейшем увеличении RH. Полученный результат объяснен ранее изученным эффектом ослабления поля, создаваемого проводящим зондом с ростом RH.

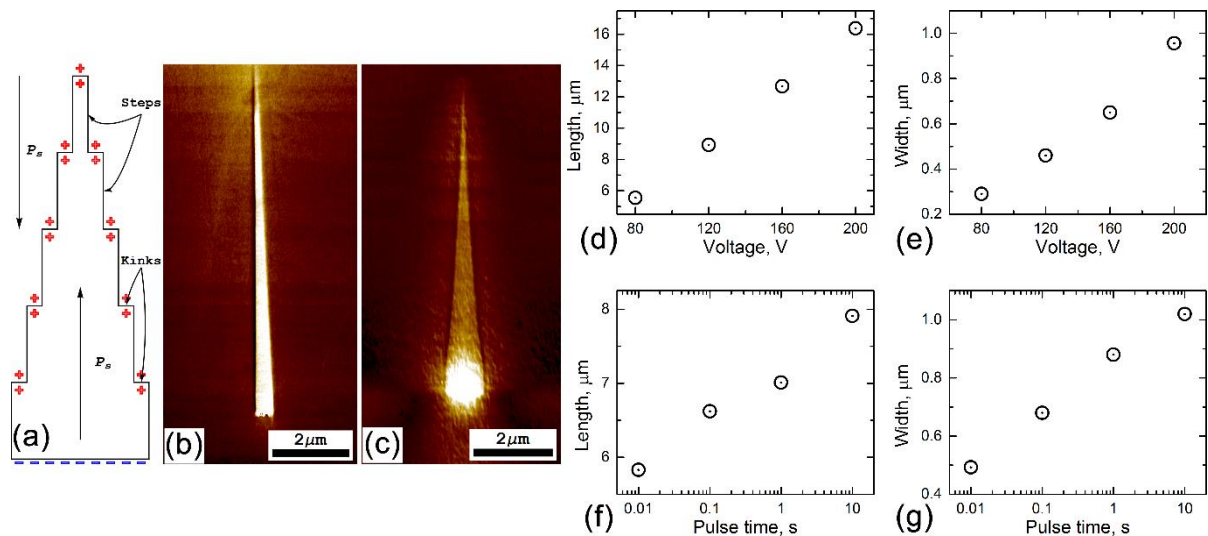


Рисунок 1. (a) Схематическое изображение домена с заряженными кинками, СМПО изображения: (b) клиновидный домен, X срез, 80 В, 500 мс, (c) домен аномальной формы, Y срез, 100 В, 10 с. (d, e) Зависимости длины и ширины клиновидного домена от амплитуды импульса, X срез, длительность импульса 500 мс. (f, g) Зависимости длины и ширины аномального домена от длительности импульса, Y срез, амплитуда 100 В.

Полученные результаты открывают новые возможности для создания доменных структур с заданными параметрами в сегнетоэлектрических кристаллах (доменной инженерии) с использованием локального переключения поляризации.

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования “Современные нанотехнологии” ИЕНиМ УрФУ.

1. D.O. Alikin, A.V. Ievlev, A.P. Turygin et.al., *Appl. Phys Lett.* **106**, 182902 (2015).
2. A.V. Ievlev, D.O. Alikin, A.N. Morozovska et.al., *ACS Nano* **9**, 769 (2014).
3. J. P. V McConville, H. Lu, B. Wang, Y. Tan, C. Cochard, M. Conroy, K. Moore, A. Harvey, U. Bangert, L.-Q. Chen, A. Gruverman, J. M. Gregg, *Adv. Funct. Mater.* 2000109 (2020).
4. V. Ya. Shur, A. V. Ievlev, E. V. Nikolaeva, E. I. Shishkin, M. M. Neradovskiy, *J. Appl. Phys.* **110**, 052017 (2011).

Процессы переключения кристаллов триглицинсульфата, легированных ионами металлов

Н.Н. Большакова¹, Е.В. Вахтеров¹, А.И. Иванова¹, *Г.М. Некрасова*², О.Н. Сергеева^{1,2}, В.Д. Усачева¹, Е.А. Шатанкова¹

¹Тверской государственной университет, 170100 Тверь, Россия
o_n_sergeeva@mail.ru

²Тверская государственная сельскохозяйственная академия, 170904, Тверь Россия

В работе представлены результаты исследований процессов переключения и доменной структуры легированных ионами металлов кристаллов триглицинсульфата. Показано, наибольшее влияние на стабилизацию поляризации оказывают ионы хрома, создающие заряженный хелатный комплекс.

Metal ions doped triglycine sulfate crystals switching processes

N.N. Bolshakova¹, E.V. Vakhterov¹, A.I. Ivanova¹, G.M. Nekrasova², O.N. Sergeeva^{1,2}, V.D. Usacheva¹, E.A. Shatankova¹

¹Tver State University, 170100 Tver, Russia
o_n_sergeeva@mail.ru

²Tver State Agricultural Academy, Tver Russia

The paper presents the results of studies of switching processes and domain structure of metal ion-doped crystals of triglycine sulfate. Chromium ions, which create a charged chelate complex, have the greatest effect on the stabilization of polarization.

В настоящей работе рассматривается роль металлических лигандов в процессах переключения монокристаллов триглицинсульфата (ТГС). Исследования проведены методами диэлектрического гистерезиса, теплового эффекта Баркгаузена (ТЭБ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) [1,2]. Легирование кристаллов ТГС металлическими примесями изменяет их габитус, сокращая число граней. При этом изменение претерпевает и доменная конфигурация кристаллов, которая является определяющим фактором в процессах переключения (Рис. 1).

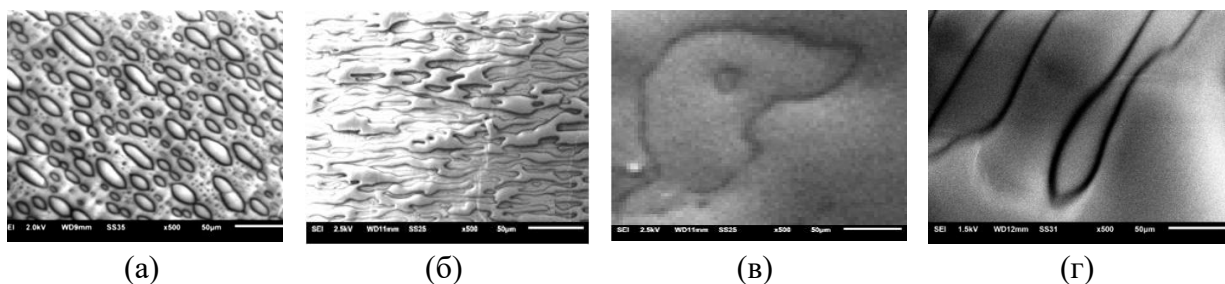


Рисунок 1. Изображения доменной структуры кристаллов, полученные с помощью РЭМ:

- (а) – беспримесный ТГС, (б) – ТГС: Cu^{2+} ($C=4,2 \cdot 10^{-3}$ вес. %),
(в) – ТГС: Cr^{3+} ($C=3,0 \cdot 10^{-3}$ вес. %), (г) – ТГС: Ti^{3+} ($C=0,3 \cdot 10^{-3}$ вес. %)

Структура кристаллов беспримесного ТГС состоит из доменов линзообразной формы (Рис. 1а), которые распределены по объему образца в достаточной степени равномерно. Металлические лиганды приводят к изменению доменной структуры кристаллов ТГС: наряду с линзовидными появляются ламелеобразные (стержневидные) домены. Металлические лиганды относятся к примесям типа внедрения и способны создавать в кристаллических решетках объемные незаряженные и заряженные комплексы, образуя монодоменные блоки (Рис. 1б-г) [3].

Методом диэлектрического гистерезиса установлено, что для кристаллов ТГС с малым процентным содержанием лигандов формы петель гистерезиса практически не искажены. В Таблице 1 приведены рассчитанные из петель диэлектрического гистерезиса величины переключаемой поляризации P , коэрцитивного поля E_c , коэффициента униполярности и тангенса угла диэлектрических потерь. Указанные концентрации примесей соответствуют наибольшему значению переключаемой поляризации. Анализ доменной структуры и соответствующих полярных характеристик показывает, что металлические лиганды способствуют уменьшению значений переключаемой поляризации, коэрцитивного поля и тангенса угла диэлектрических потерь.

Таблица 1. Параметры кристаллов, рассчитанные из петель диэлектрического гистерезиса.

Кристалл	Концентрации примесей, 10^{-3} вес. %	P , 10^{-2} Кл/м ²	E_c , 10^3 В/м	Коэффициент униполярности	Тангенс угла диэлектрических потерь	Диэлектрическая проницаемость
ТГС	0	2,6	60	0,3	0,14	40
ТГС:Cu ²⁺ ,	4,2	1,8	50	0,3	0,08	40
ТГС: Cr ³⁺	3,0	2,0	53	0,9	0,11	40
ТГС: Ti ³⁺	0,3	2,5	50	0,2	0,12	50

Влияние примесей на полярные свойства кристаллов ТГС определяются местоположением лиганда в кристаллической решетке и их концентрацией. Ионы титана входят в кристаллическую решетку кристаллов ТГС только в малых количествах, при этом доменная структура претерпевает существенные изменения (Рис. 1г). Однако, несмотря на это, результаты исследований его переключаемых характеристик существенно не отличаются от полученных для беспримесного ТГС. Примесь меди входит в кристаллическую решетку ТГС, создавая планарный, незаряженный хелатный комплекс. При этом домены стремятся расположиться перпендикулярно слоям нарастания грани (100), что, по-видимому, приводит к укрупнению доменной структуры и выключению части доменов из процесса реполяризации.

При вхождении ионов хрома в растущий кристалл ТГС формируется кластер – объемный и полярный хелатный комплекс, что приводит к возникновению внутреннего смещающего поля и закреплению спонтанной поляризации, и как, следствие - к резкому возрастанию униполярности, о чем свидетельствуют и результаты исследований ТЭБ. При нагревании исследуемых кристаллов скачки переключения наиболее интенсивно следуют в области фазового перехода. Если в кристаллах беспримесного ТГС наибольшая скорость следования скачков переключения поляризации составляет порядка 100 импульсов в секунду, в случае ТГС:Cr³⁺ интенсивность процессов перестройки доменной структуры значительно выше, и с увеличением концентрации хрома эта область существенно расширяется, а зависимости интегрального числа скачков реполяризации от скорости нагревания образцов носят экстремальный характер. Это свидетельствует о том, что при малой скорости изменения температуры доменная структура перестраивается медленно. С увеличением скорости нагревания интенсивность доменных процессов увеличивается, достигая максимума при определенной для каждого кристалла скорости.

1. В.М. Рудяк, Процессы переключения в нелинейных кристаллах *М.: Наука*, 160 (1986).
2. А.И. Иванова, Р.М. Гречишкин, Н.Н. Большакова, В.А. Беляков, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные, нейтронные исследования* **9**, 49 (2015).
3. N. Nakatani, *Ferroelectrics* **413**, 238 (2011).

Диэлектрические свойства и переключение поляризации в легированных ниобием кристаллах титаната бария

Н.Н. Большакова, С.Д. Завьялова, Е.М. Семенова, Д.З. Чапидзе

Тверской государственный университет, 170100, Тверь, Россия
bolshakova.nat@mail.ru

В работе представлены результаты исследований диэлектрических свойств, процессов переключения и доменной структуры ниобийсодержащих кристаллов титаната бария. Показано, что существенную роль в поведении доменной структуры кристаллов $\text{BaTiO}_3:\text{Nb}^{5+}$ играет примесь ниобия Nb^{5+} , ионы которого замещают Ti^{4+} и изменяют ионный состав решетки.

Dielectric properties and switching processes of niobium-doped barium titanate crystals

N.N. Bolshakova, S.D. Zavyalova, E.M. Semenova, D.Z. Chapidze

Tver State University, 170100, Tver, Russia
bolshakova.nat@mail.ru

This paper reports on the results of investigations into the Dielectric Properties, Switching Processes and domain structure of niobium-containing barium titanate crystals. It was shown that an impurity of niobium Nb^{5+} , whose ions replace Ti^{4+} and change the ionic composition of the lattice, is important for the behavior of the domain structure of BaTiO_3 crystals.

Легирование кристаллов титаната бария влияет на характеристики их элементарной ячейки, процессы переполяризации, доменную структуру и температуру фазового перехода [1-3]. Настоящая работа поставлена с целью получения информации о диэлектрических свойствах, процессах переполяризации и трансформации доменной структуры ниобийсодержащих кристаллов титаната бария.

Кристаллы, выращенные методом Ремейки в калий-фторовом расплаве (KF) [2], представляли собой металлизированные серебром плоские монокристаллические пластины толщиной от 0,12 до 0,3 мм. Концентрации ниобия в расплаве составляли: 0,1; 0,3; 0,9 молярных процента. Динамические процессы переключения кристаллов исследовались методом Сойлера-Тауэра на частоте 50 Гц [4]. Наблюдения трансформации доменной структуры проводились поляризационно-оптическим методом в отраженном свете с использованием оптического микроскопа Neophot -30.

Установлено, что для кристаллов $\text{BaTiO}_3:\text{Nb}^{5+}$ петли диэлектрического гистерезиса близки к прямоугольным, практически не искажены и свидетельствуют о наличии полей смещения ($E_{\text{см}}$) и униполярности. В таблице 1 приведены характеристики процессов переключения кристаллов $\text{BaTiO}_3:\text{Nb}^{5+}$ при комнатной температуре.

Таблица 1. Характеристики процессов переключения кристаллов $\text{BaTiO}_3:\text{Nb}^{5+}$ при комнатной температуре.

Концентрации примесей Nb^{5+} , мол. %	Диэлектрические проницаемости		Переключаемая поляризация, P , 10^{-2} Кл·м ⁻²	Электрические поля		Коэффициент униполярности, η	Коэффициент прямоугольности, K
	ϵ , 10^2	$\epsilon_{\text{эф}}$, 10^4		E_c , 10^4 В·м ⁻¹	$E_{\text{см}}$, 10^4 В·м ⁻¹		
0,1	9,0	4	13	11	1,3	0,4	0,80
0,3	6,8	2	13	12	4,0	0,3	0,75
0,9	4,6	2	9	17	6,8	0,2	0,75

Анализ приведенных в таблице 1 данных и полевые зависимости переключаемой поляризации и эффективной диэлектрической проницаемости показывают, что с ростом концентрации примеси значения P и $\epsilon_{\text{эф}}$ диэлектрической проницаемости имеют тенденцию к уменьшению, а коэрцитивных полей – к росту. При увеличении концентрации примеси процессы поляризации образцов происходят в более широком интервале полей. Это свидетельствует об увеличении дефектности кристаллов. Примесь ниобия в кристаллах BaTiO_3 создает условия для возникновения a -доменной структуры, которая является более жесткой и менее податливой к воздействию электрического поля в направлении $[001]$.

Была изучена кинетика доменных процессов, индуцированных изменением температуры в отсутствие внешних электрических полей и механических напряжений для кристалла BaTiO_3 с концентрацией примеси 0,3 мол. % ниобия. В исходном состоянии при $T=20^\circ\text{C}$ образец состоял из a - и c -доменов. При нагревании до 80°C существенных изменений в доменном строении кристалла не наблюдается. Однако, начиная с $T=95^\circ\text{C}$, происходит увеличение c -доменной области за счет переориентации a -доменов с последующей a -доменизацией c -доменной области в районе $110\text{--}114^\circ\text{C}$. Полученные результаты для ниобийсодержащих кристаллов титаната бария отличаются от аналогичных, известных для номинально чистого кристалла, где установлено, что в процессе нагревания, a - c доменного беспримесного кристалла BaTiO_3 наблюдается a -доменизация c -доменной области [5]. При дальнейшем нагревании до $T=115^\circ\text{C}$ начинает формироваться цветная сетка Форсберга, обусловленная интерференционной картиной от пересечения внутри кристалла ламинарных групп, в основном, a - доменов, а при $T=116^\circ\text{C}$ в образце возникает фазовая граница, и происходит фазовый переход в парафазу. При охлаждении исходная доменная структура кристалла не повторяется.

Увеличение c -доменной области в процессе нагревания кристалла $\text{BaTiO}_3:\text{Nb}^{5+}$ обусловлено, по-видимому, влиянием термоупругих напряжений, возникающих при изменении температуры [6], и появлением локальных внутренних электрических полей, связанных с дефектностью кристалла. При легировании кристаллов титаната бария ниобием ионы Nb^{5+} замещают ионы Ti^{4+} , изменяя ионный состав решетки и оказывая существенное влияние на процессы его переключения и кинетику доменной структуры. Известно [7], что если радиус примесного иона (Ta^{5+} , Nb^{5+}) больше замещаемого (Ti^{4+}), то возникают двумерные механические напряжения, растягивающие пластину BaTiO_3 , которые приводят в основном к ее a -доменизации. Это является одной из причин неповторяемости исходной доменной структуры при переходе кристалла из парафазы в сегнетофазу [2, 5].

1. Е.В. Синяков, *Титанат бария*, М., Наука, 412 (1973).
2. Э.В. Бурсиан, *Нелинейный кристалл титанат бария*, М., Наука, 293 (1974).
3. Е.Г. Фесенко, В.Г. Гавриляченко, А.Ф. Семенчев, *Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов*, 546 (1990).
4. А.А. Богомоллов, В.В. Иванов, *Физика сегнетоэлектрических явлений*, 160 (2014).
5. D.A. Kiselev, T.S. Pina, M.D. Malinkovich, O.N. Sergeeva, N.N. Bolshakova, E.M. Semenova, and Yu.V. Kuznetsova, *Physics of the Solid State* **60** (4), 738–742 (2018).
6. В.М. Рудяк, Н.Н. Большакова, *Кристаллография* **39** (1), 93–101 (1994).
7. Н.Н. Большакова, О.В. Большакова, В.В. Иванов, Т.И. Иванова, Е.М. Семенова, *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов* **10**, 169–177 (2018).

МСМ визуализация термоиндуцированной перестройки намагниченности в микрочастицах, сформированных на поверхности ниобата лития

Д.А. Бизяев¹, А.А. Бухараев¹, Н.И. Нургазизов¹, А.П. Чукланов¹, С.А. Мигачев¹,
В.Я. Шур², А.Р. Ахматханов²

¹*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, ФИЦ КазНЦ РАН, 420029, Казань, Россия*
a_bukharaev@mail.ru

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

В работе методом магнитно-силовой микроскопии (МСМ) исследовалось влияние температуры на распределение намагниченности в планарных $\text{Co}_{18}\text{Ni}_{82}$ микрочастицах, сформированных на поверхности монокристалла ниобата лития. Продемонстрирована возможность перестройки многодоменной структуры намагниченности таких микрочастиц только путем изменения температуры подложки (без воздействия внешнего магнитного поля). Показано, что наблюдаемый эффект обусловлен заметным отличием в коэффициентах линейного теплового расширения частиц и ниобата лития.

The visualization by MFM of thermally induced redistribution of magnetization in microparticles deposited on lithium niobate

D.A. Bizyaev¹, A.A. Bukharaev¹, N.I. Nurgazizov¹, A.P. Chuklanov¹, S.A. Migachev¹,
V.Ya. Shur², A.R. Akhmatkhanov²

¹*Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences 420029, Kazan, Russia*
a_bukharaev@mail.ru

²*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia*

The influence of temperature on the magnetization distribution of planar $\text{Co}_{18}\text{Ni}_{82}$ microparticles deposited on a lithium niobate single crystal was studied by the magnetic force microscopy (MFM). The changing of the multi-domain magnetization distribution of CoNi microparticles only by changing the temperature of substrate (without applying an external magnetic field) was demonstrated. It was shown that the observed effect is due to a noticeable difference in the coefficients of linear thermal expansion of lithium niobate along different crystallographic axes.

В настоящей работе методом МСМ впервые продемонстрирована перестройка распределения намагниченности (вплоть до формирования квазиоднородной намагниченности) без внешнего магнитного поля в микрочастицах $\text{Co}_{18}\text{Ni}_{82}$, осажденных на поверхность монокристалла ниобата лития (LiNbO_3), при нагреве или охлаждении всего образца. В качестве подложки был выбран LiNbO_3 , поскольку он обладает разными коэффициентами линейного термического расширения, отличающимися друг от друга почти в два раза. Проведенные исследования показали, что распределение намагниченности в микрочастицах изменяется за счет анизотропного изменения размеров подложки вдоль разных кристаллографических осей при нагреве или охлаждении.

В первом эксперименте микрочастицы размером $25 \times 25 \times 0.05$ мкм³ наносились при комнатной температуре в сверхвысоком вакууме на поверхность кристалла LiNbO_3 размером $4 \times 5 \times 6$ мм³ через сетки с квадратными отверстиями по методике, описанной в работе [1]. Для таких образцов методом МСМ показан переход от мультидоменной структуры намагниченности (данный тип намагниченности является типичным для

микрочастиц подобной формы и состава в отсутствии возмущений) к квазиоднородной. Обычно такой переход происходит под действием внешнего магнитного поля \mathbf{B} (fig.1d). В нашем случае квазиоднородная намагниченность в микрочастице формируется без магнитного поля, только за счет нагрева образца от 300 до 350 К (fig.1e). Наблюдаемая трансформация МСМ изображения означает, что за счет анизотропного термического расширения кристаллической подложки в расположенной на ней частице, силами растяжения (σ) индуцируется магнитоупругая анизотропия, ориентирующая магнитные моменты в одном направлении.

Во второй серии экспериментов частицы размером $25 \times 25 \times 0.05 \text{ мкм}^3$ формировались в вакууме на плоской поверхности кристалла LiNbO_3 размером $9 \times 3 \times 1 \text{ мм}^3$ при температуре 330 К. МСМ измерения при 300 К демонстрируют в частицах квазиоднородную намагниченность за счет индуцированных в них механических напряжений сжатия при охлаждении подложки. Нагрев образца до 330 К снимает наведенные в частице напряжения и в ней наблюдается мультидоменная структура намагниченности. После охлаждения образца вновь до 300 К в частице восстанавливается квазиоднородная намагниченность.

Аналогичные результаты, демонстрирующие перестройку доменной структуры при нагревании или охлаждении образца, были получены на частицах $7.5 \times 7.5 \times 0.04 \text{ мкм}^3$ при нагревании или охлаждении кристаллов LiNbO_3 размером $9 \times 3 \times 1 \text{ мм}^3$.

Таким образом, управлять структурой намагниченности в планарных микрочастицах, сформированных на кристалле LiNbO_3 , можно без участия внешнего магнитного поля только путем нагрева или охлаждения подложки с анизотропными термическими свойствами.

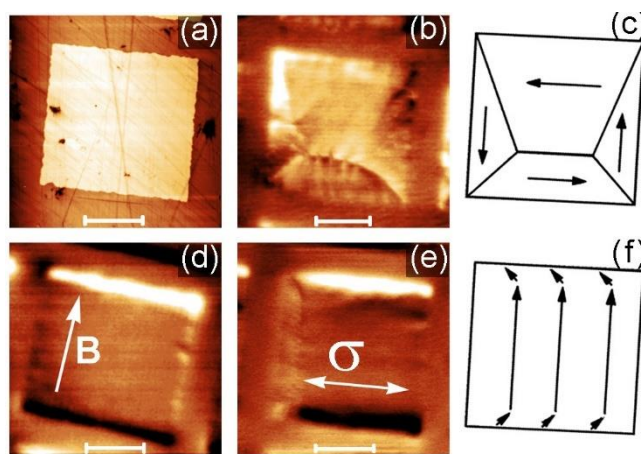


Рисунок 1. Формирование квазиоднородной намагниченности в частице CoNi . (a) — АСМ изображение частицы. МСМ изображения этой же частицы: (b) — без внешнего магнитного поля при 300 К; (d) — во внешнем магнитном поле 12 мТл при 300 К, направление поля показано белой стрелкой; (e) — без поля при 350 К; (c) — многодоменная и (f) — квазиоднородная схемы намагниченности, соответствующие МСМ изображениям в строке. Черные стрелки показывают преимущественное направление магнитных моментов в каждом домене. Размер бара, указанный внизу каждого МСМ изображения, составляет 10 мкм.

Изготовление образцов выполнено при частичной поддержке РФФИ (проект 18-02-00204).

1. N.I. Nurgazizov, A.P. Chuklanov, D.A. Biziyayev, A.A. Bukharaev, A.P. Chirkov, *Conf. Series: Materials Science and Engineering* **699**, 012008 (2019).

Энергия деполяризующего поля и доменных границ при спонтанной эволюции доменной структуры кристалла ТГС вблизи точки Кюри

О.М. Голицына, С.Н. Дрождин

Воронежский государственный университет, 394018, Воронеж, Россия
golitsynaom@yandex.ru

По параметрам неравновесных доменных картин кристалла ТГС, визуализированных методом АСМ вблизи T_C , рассчитаны временные зависимости энергии деполяризующего поля W_E и энергии доменных границ W_B , отражающие эволюцию доменной структуры к равновесию в исследованном интервале температур $0.1\text{K} \leq \Delta T_C \leq 1.0\text{K}$.

Energy of the depolarizing field and domain boundaries during spontaneous evolution of the domain structure of TGS crystal near the Curie point

O.M. Golitsyna, S.N. Drozhdin

Voronezh State University, 394018, Voronezh, Russia
golitsynaom@yandex.ru

The time dependences of the depolarizing field energy W_E and the energy of the domain walls W_B , which reflect the evolution of the domain structure to equilibrium in the studied temperature range $0.1\text{K} \leq \Delta T_C \leq 1.0\text{K}$, were calculated from the parameters of the nonequilibrium domain patterns of the TGS crystal visualized by the AFM method near the T_C .

Фазовый переход в одноосном электрически разомкнутом сегнетоэлектрике – это переход из неупорядоченной однородной (неполярной) фазы в упорядоченную область, состоящую из двух конкурирующих полярных фаз (180° доменов разного знака), которая после быстрого охлаждения кристалла через точку Кюри длительно эволюционирует к состоянию с минимальной свободной энергией. Установлено [1], что пространственные области обеих фаз – домены – со временем растут, а разделяющие их доменные границы сокращаются по площади. Описание эволюции подобных систем представляет большой интерес, особенно в температурной области фазового перехода, где могут становиться сравнимыми по величине объемы, занимаемые доменами и доменными стенками. Сегнетоэлектрик вблизи температуры фазового перехода T_C чувствителен к любым малейшим изменениям внешних условий, что вызывает определенные трудности в экспериментальных исследованиях, которые к настоящему времени крайне малочисленны и противоречивы.

В настоящей работе методом атомной силовой микроскопии (АСМ) в контактном режиме пьезоэлектрического отклика исследовано формирование квазиравновесной доменной структуры модельного одноосного сегнетоэлектрического кристалла триглицинсульфата (ТГС) вблизи точки Кюри ($0.1\text{K} \leq \Delta T_C \leq 1.0\text{K}$), и по полученным экспериментальным данным изучены закономерности временного поведения энергий деполяризующего поля и доменных границ.

Плотность энергии деполяризующего поля рассчитывалась по классической формуле [2]:

$$W_E = \frac{1,7}{\varepsilon_0} \cdot \frac{2}{1 + \sqrt{\varepsilon_x \varepsilon_z}} P_S^2 d \quad (1)$$

где ε_z и ε_x – диэлектрические проницаемости однодоменного кристалла вдоль оси спонтанной поляризации и перпендикулярно к ней; P_S – спонтанная поляризация; d – ширина домена. Для нахождения значений плотности энергии доменных стенок также использовалась известная формула [2]:

$$W_B = \frac{h}{d} \sigma \quad (2)$$

где h - толщина кристаллической пластинки; σ - поверхностная плотность энергии одной доменной стенки.

Показано, что: 1) в процессе эволюции доменной структуры абсолютные значения W_E и W_B и характер их временных зависимостей зависят от температуры; 2) непосредственно вблизи T_C энергия W_B измельченной доменной структуры на 2 порядка превосходит значения энергии W_E ; с течением времени значения W_B уменьшаются; 3) при удалении от T_C , тенденция в уменьшении значений W_B сохраняется при значительном увеличении значений W_E .

1. J. Bray, *Adv in Phys.* **43**, 357–459 (1994).
2. A. K. Tagantsev, L. E. Cross, J. Fousek, *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films* (Springer, New York), 830 (2010).

Морфология заряженных доменных стенок в бидоменных пластинах танталата лития с градиентом состава

Е.Д. Грешняков, В.И. Пряхина, Б.И. Лисьих, М.С. Небогатилов, А.Д. Ушаков, В.Я. Шур

Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000, Екатеринбург, Россия
 evgeny.greshnyakov@urfu.ru

Исследована морфология заряженных доменных стенок в бидоменных пластинах танталата лития, возникающих при различных режимах высокотемпературного отжига в парах лития (VTE). Измерены основные параметры изгибного пьезоэлектрического биморфного актюатора на основе полученных бидоменных пластин.

Morphology of charged domain walls in bidomain plates of lithium tantalate with compositional gradient

E.D. Greshnyakov, V.I. Pryakhina, B.I. Lisjikh, M.S. Nebogatikov, A.D. Ushakov, V.Ya. Shur

School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia
 evgeny.greshnyakov@urfu.ru

The morphology of the single charged domain walls in bidomain lithium tantalate plate appeared after various regimes of vapor transport equilibration procedure VTE (high-temperature annealing in lithium reach atmosphere) was studied in detail. The main parameters of the bending bimorph piezoelectric actuators based on created bidomain plates were measured.

Танталат лития (LiTaO_3 , LT) – сегнетоэлектрик, широко используемый для различных пьезоэлектрических, электрооптических и нелинейно-оптических применений, благодаря своим выдающимся свойствам. Значительное влияние на свойства LT, оказывает отклонение от стехиометрического состава [1,2], которое характеризуется относительной концентрацией Li (c_{Li}). Коммерчески доступные кристаллы LT обладают конгруэнтным составом (CLT, $c_{\text{Li}} = 48.6$ мол.%), который существенно отличается от стехиометрического (SLT, $c_{\text{Li}} = 50$ мол.%) [3].

Процедура VTE, используемая для послеростовой обработки пластин CLT с целью получения SLT, представляет собой длительный (более 100 ч) высокотемпературный отжиг (выше 1000 °C) в насыщенной Li атмосфере [4]. Уменьшение времени отжига приводит к пространственно-неоднородному распределению c_{Li} с увеличением отклонения от стехиометрического состава от поверхностей к центру пластины. В исследованных пластинах Z-среза градиент состава направлен вдоль полярной оси [5].

Ранее в пластинах конгруэнтного ниобата лития (CLN) создание градиента состава за счет аут-диффузии Li при высокотемпературном отжиге на воздухе и в атмосфере Ar с парами воды было использовано для получения бидоменных пластин с ЗДС типа голова-к-голове (h2h), используемых в качестве изгибных пьезоэлектрических биморфных актюаторов [6].

VTE в CLT всегда проводится выше температуры Кюри и дальнейшее охлаждение без внешнего электрического поля приводит к возникновению исходной доменной структуры, которая зависит от градиента концентрации состава (dc_{Li}/dz). Можно выделить следующие типы ДС, формируемой после частичного VTE: (1) монодоменные слои с противоположным направлением спонтанной поляризации (P_S) вблизи полярных поверхностей и лабиринтовая полидоменная структура в центре пластины, (2) бидоменная структура, состоящая из двух макро-доменов с противоположным направлением P_S , с заряженной доменной стенкой (ЗДС) сложной формы типа хвост-к-хвосту (t2t).

Исследовались ЗДС в пластинах LT с различным пространственным распределением отклонения от стехиометрического состава ($\Delta c_{\text{Li}}(z)$), возникшие после частичной VTE процедуры. Монодоменные пластины Z-среза CLT объемом $10 \times 15 \times 0.5$ мм³ отжигались в

керамическом тигле с обогащенной литием атмосферой (60 мол.% Li_2CO_3 + 40 мол.% Ta_2O_5). Использовался нагрев с постоянной скоростью (1 °C/мин) до 1300 °C, медленного охлаждения (0.33 °C/мин) до 1100 °C и охлаждения до комнатной температуры со скоростью 1 °C/мин. Изучены два режима VTE: (1) без стадии отжига (0-0), (2) с двумя стадиями отжига при 1300 °C в течении 2 часов и при 1100 °C в течение 24 часов (2-24).

Локальные значения c_{Li} были получены из анализа спектров комбинационного рассеяния (КР) света, измеренных на Y-срезе пластин ЛТ в обратно рассеянной геометрии $Y(ZX)Y$ с использованием лазера с длиной волны 488 нм и объективом $\times 10$ с числовой апертурой 0.2 конфокального микроскопа КР света Alpha 300 AR (Witec, Германия) [5].

Визуализация ДС осуществлялась на полярной поверхности и на Y-срезе пластин ЛТ с использованием оптического микроскопа ВХ61 (Olympus, Япония) и электронного микроскопа Merlin (Carl Zeiss, Германия) после селективного химического травления в HF. В объеме кристалла микроскопией генерации второй гармоники (метод Черенкова) [7] с использованием Ntegra Spectra (NT-MDT, Россия) с Yb волоконным лазером (1064 нм, 40 мВ) и конфокальной микроскопией КР [8].

В результате частичного VTE для описанных режимов отжига были получены бидоменные пластины с максимальным отклонением состава $\Delta c_{\text{Li}(0-0)} \approx 0.8$ мол.% и $\Delta c_{\text{Li}(2-24)} \approx 0.1$ мол.%. В центре пластин, в области изменения знака градиента состава, формировалась ЗДС. Показано, что шероховатость ЗДС (R_z), увеличивается с уменьшением Δc_{Li} ($R_{z(0-0)} = 40 \pm 5$ мкм и $R_{z(2-24)} = 65 \pm 5$ мкм). Часть растущих от ЗДС доменов достигала полярных граней, формируя сквозные домены. Показано, что для $\Delta c_{\text{Li}(0-0)}$ иглообразные домены обладают большей длиной и их плотность в пять раз больше, чем в $\Delta c_{\text{Li}(2-24)}$. Наблюдалась зависимость сечения доменов от глубины от шестиугольной на поверхности к треугольной вблизи ЗДС, вызванная изменением состава.

Измерены основные параметры изгибного пьезоэлектрического актюатора на основе полученных бидоменных пластин с ЗДС t_2t в качестве пьезоэлектрических биморфных актюаторов.

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии». Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-32-90050.

1. L. Tian, V. Gopalan, L. Galambos, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4445 (2004).
1. M. Katz, R.K. Route, D.S. Hum, K.R. Parameswaran, G.D. Miller, and M.M. Fejer, *Opt. Lett.* **29**, 1775 (2004).
2. R. Barns, J. Carruthers, *J. Appl. Crystallogr.* **3**(5), 395 (1970).
3. D.S. Hum, R.K. Route, G.D. Miller, V. Kondilenko, A. Alexandrovski, J. Huang, K. Urbanek, R. L. Byer, and M. M. Fejer, *J. Appl. Phys.* **101**, 093108 (2007).
4. V.I. Pryakhina, E.D. Greshnyakov, B.I. Lisjikh, M.S. Nebogatikov, V.Ya. Shur, *Ferroelectrics* **542**, 13 (2019).
5. K. Nakamura, H. Shimizu, *Ferroelectrics* **93**, 211 (1989).
6. Y. Sheng, A. Best, H.-J. Butt, W. Krolikowski, A. Arie, K. Koynov, *Opt. Express*, **18**, 16539 (2010).
7. V.Ya. Shur, P.S. Zelenovskiy, *J. Appl. Phys.* **116**, 066802 (2014).

Анализ формы импульсов Баркгаузена при слиянии доменов в конгруэнтном ниобате лития

И.А. Кипенко, А.Р. Ахматханов, А.А. Есин, В.Я. Шур

*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000,
Екатеринбург, Россия
ilia_kipenko17@mail.ru*

Приведен детальный анализ процесса слияния доменов в конгруэнтном ниобате лития на основе анализа формы импульсов Баркгаузена (ИБ). Показано, что анализ формы ИБ позволяет определять скорости быстрых и сверхбыстрых доменных стенок с точностью, превышающей точность измерений, основанных на оптической визуализации.

Analysis of the shape of Barkhausen pulses caused by domain merging in congruent lithium niobate

I.A. Kipenko, A.R. Akhmatkhanov, A.A. Esin, V.Ya. Shur

*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia
ilia_kipenko17@mail.ru*

The analysis of the shapes of Barkhausen pulses (BPs) was used for characterization of the domain merging process in congruent lithium niobate. The analysis allows extracting the velocities of fast and superfast domain walls and provides the possibility to go beyond the temporal resolution of in situ imaging system in studying the superfast domain wall motion.

Импульсы Баркгаузена (ИБ) в сегнетоэлектриках представляют собой изолированные пики в токе переключения, возникающие при переключении поляризации в постоянном или медленно изменяющемся внешнем электрическом поле. Известны три механизма возникновения ИБ: зародышеобразование доменов [1], взаимодействие доменных стенок с центрами пиннинга [2] и слияние доменов [3]. В данной работе показано, что при переключении поляризации в монокристаллах ниобата лития конгруэнтного состава (LiNbO_3 , CLN) определяющую роль при возникновении ИБ играет механизм слияния доменов, и процессы слияния занимают до 80% всего процесса переключения. Проведена классификация типов эволюции доменной структуры за счет движения короткоживущих быстрых и сверхбыстрых доменных стенок, образующихся в результате слияния доменов. Рассмотрение формирования и движения быстрых и сверхбыстрых доменных стенок основано на аналогии между ростом кристаллов и сегнетоэлектрических доменов [4]. Выделены два сценария слияния шестиугольных доменов. Первый, так называемый «эффект стабильности формы», представляет собой слияние двух шестиугольных доменов сравнимых размеров, приводящее к быстрому образованию большого выпуклого шестиугольного домена [5]. Второй, так называемый «эффект скачкообразного движения стенки», представляет собой слияние большого домена со значительно меньшим, приводящее к значительному эффективному ускорению движения медленной стенки [6].

Выделенные типы ИБ, соответствующие двум сценариям слияния доменов, различаются продолжительностью и формой, что позволяет получать количественную информацию о кинетике доменов с помощью анализа формы ИБ [7]. Такой анализ позволяет определять скорости быстрых и сверхбыстрых доменных стенок с точностью, превышающей точность измерений, основанных на оптической визуализации. Предложенный метод может быть применен для анализа послыного роста доменов в любых одноосных сегнетоэлектриках. Важно отметить, что анализ ИБ позволяет характеризовать основную часть процесса эволюции доменной структуры при переключении в CLN в однородном поле, так как преобладают короткие быстрые трансформации формы доменов после слияния.

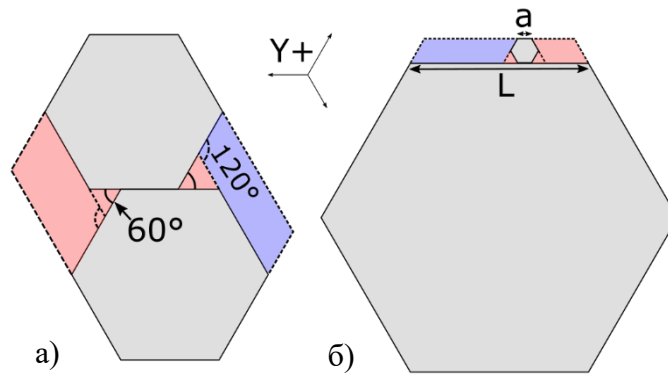


Рисунок 1. Сценарии трансформации формы шестиугольных доменов: а) слияние доменов сравнимых размеров; б) слияние большого домена со значительно меньшим. Красным цветом закрашены области, переключенные сверхбыстрыми стенками, синим цветом – области, переключенные быстрыми стенками.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-72-00083). Использовано оборудование УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ.

1. G. Chynoweth, *Phys. Rev.* **110**, 1316 (1958)
2. V. Ya. Shur, E. L. Romyantsev, V. P. Kuminov, A. L. Subbotin, and V. L. Kozhevnikov, *Phys. Solid State* **41**, 269 (1999)
3. R. C. Miller, *Phys. Rev.* **111**, 736 (1958)
4. A. A. Esin, A. R. Akhmatkhanov, V. Ya. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **114**, 192902 (2019)
5. V. Ya. Shur, A. R. Akhmatkhanov, D. S. Chezganov, A. I. Lobov, I. S. Baturin, and M. M. Smirnov, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 242903 (2013)
6. I. S. Baturin, M. V. Konev, A. R. Akhmatkhanov, A. I. Lobov, and V. Ya. Shur, *Ferroelectrics* **374**, 136 (2008)
7. A.R. Akhmatkhanov, I.A. Kipenko, A.A. Esin, and V.Ya. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **117**, 022903 (2020).

Об использовании сдвиговых упругих волн в технологии формирования сегнетоэлектрических регулярных доменных структур

В.В. Крутов, А.С. Сигов, А.А. Щука

МИРЭА - Российский технологический университет (РТУ МИРЭА), Физико-технологический институт, 119454, Москва, Россия
v_krutov@mirea.ru

В рамках модели ньютоновской жидкости показано, что в случае использования вязких жидких электродов и сдвиговых упругих волн акустоинтерференционный метод позволяет существенно уменьшить пространственный период формируемых доменных структур по сравнению с тем же методом, использующим продольные волны.

On the use of shear elastic waves in the technology of forming ferroelectric regular domain structures

V.V. Krutov, A.S. Sigov, A.A. Shchuka

MIREA - Russian technological University (RTU MIREA), Physics and Technology Institute, 119454, Moscow, Russia
v_krutov@mirea.ru

Within the framework of the Newtonian fluid model, it is shown that in the case of using viscous liquid electrodes and shear elastic waves, the acousto-interference method can significantly reduce the spatial period of the formed domain structures in comparison with the same method using longitudinal waves (at the same ultrasound frequency).

Исследуются различные методы формирования регулярных доменных структур (РДС) в сегнетоэлектриках (см., например, обзор [1]). Акустоинтерференционный метод [2-4] формирования РДС отличается рекордно малой продолжительностью технологического цикла, а также возможностью инвертирования доменов на заданную глубину. В [3] установлено, что для формирования РДС с малым периодом необходимы жидкие электроды с большим коэффициентом A на высоких частотах (A - коэффициент пропорциональности зависимости показателя поглощения ультразвука $\alpha = A f^2$).

Недавно в [4] показана эффективность использования в качестве электродов вязких электропроводящих жидкостей, которые имеют весьма высокие значения коэффициента A при комнатных температурах. Их использование открывает более широкие возможности с точки зрения выбора типа ультразвуковых волн, т.к. в вязких жидкостях могут распространяться не только продольные, но и поперечные (сдвиговые) волны.

В настоящей работе проведено исследование эффективности использования сдвиговых упругих волн в технологии формирования РДС. Предварительные расчёты показали, что в случае использования сдвиговых волн акустоинтерференционный метод позволяет существенно уменьшить период формируемых РДС по сравнению с тем же методом, использующим продольные волны. Получены гигантские значения коэффициента $A \approx (0,48 - 2,2) \cdot 10^{-10} \text{ s}^2 / \text{m}$ для сдвиговых волн при комнатных температурах в рамках модели ньютоновской жидкости. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 19-07-00469).

1. В.В. Крутов, А.С. Сигов, А.А. Щука, *Российский технологический журнал* **5**, 2, 3-21 (2017).
2. V.V. Krutov, A.S. Sigov, A.A. Shchuka, *Ferroelectrics* **476**, 1, 69 (2015).
3. В.В. Крутов, А.С. Сигов, А.А. Щука, *Прикладная физика (Applied Physics)* **3**, 53-57 (2018).
4. V.V. Krutov, A.S. Sigov, A.A. Shchuka, *Scanning Probe Microscopy. Russia-China Workshop on Dielectric and Ferroelectric Materials*, Ural Federal University, 185 (2019).

Переход от одномерной к двумерной форме доменов в ниобате лития, вызванный импульсным лазерным излучением

А.В. Макаев, В.Я. Шур, Е.А. Мингалиев, М.С. Кособоков,
Д.С. Чезганов, Д.К. Кузнецов, М.С. Небогатиков

*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000, Екатеринбург, Россия
andrey.makaev@urfu.ru*

Обнаружено превращение полосовых доменов в изолированные под действием пироэлектрического поля после облучения двумя импульсами ИК-лазера в монодоменных кристаллах ниобата лития. Визуализация доменов в объеме позволила выявить стадии формирования регулярных структур и объяснить эволюцию доменной структуры.

1D to 2D domain shape transformation in lithium niobate induced by pulse laser irradiation

A.V. Makaev, V.Ya. Shur, E.A. Mingaliev, M.S. Kosobokov, D.S. Chezganov,
D.K. Kuznetsov, M.S. Nebogatikov

*Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia
andrey.makaev@urfu.ru*

The transformation of stripe 1D domains into 2D isolated ones under the action of pyroelectric field appeared after irradiation by two IR laser pulses in single domain LN crystals has been discovered. The domains imaging in the bulk allowed revealing the stages of formation of the regular structures and to explain the evolution of the domain structure.

Переход от одномерной к двумерной форме доменов, представляющий собой образование изолированных цилиндрических магнитных доменов (ЦМД) в результате приложения импульса сильного магнитного поля к полосовой доменной структуре, является хорошо известным эффектом, использованным для создания магнитной памяти [1]. Теоретическое объяснение эффекта остается важной проблемой [2]. Аналогия между магнитными и сегнетоэлектрическими доменами стимулирует поиск аналогичного эффекта в одноосных сегнетоэлектриках.

Ранее цепи изолированных сегнетоэлектрических доменов создавали локальным переключением под действием электрического поля, созданного проводящим зондом сканирующего зондового микроскопа [3]. Были выявлены эффекты самоорганизации, вызванные взаимодействием доменов [4]. Самопроизвольное образование изолированных доменов перед движущейся доменной стенкой (дискретное переключение) было впервые обнаружено в одноосном сегнетоэлектрике германате свинца [5] и подробно изучено в ниобате лития [6]. Полученный эффект коррелированного зародышеобразования (correlated nucleation) наблюдался при сильно неравновесном переключении и был обусловлен неэффективным экранированием деполяризующего поля при наличии собственного или искусственного поверхностного диэлектрического слоя [7]. Переключение пироэлектрическим полем при нагреве и последующем охлаждении сегнетоэлектрика представляет собой один из известных методов реализации сильно неравновесных условий переключения [7]. Нагрев импульсным лазерным ИК-излучением позволяет достичь значения пироэлектрического поля выше порога переключения [8].

В работе нами изучен, обнаруженный в монодоменных кристаллах LN эффект качественного изменения формы доменов из полосовых в изолированные в результате облучения двумя импульсами ИК-лазера. Показано, что облучение первым импульсом приводит к формированию во всей облученной зоне стабильной доменной структуры, состоящей из длинных узких полосовых доменов на поверхности с параллельными плоскими стенками и гребнеобразной формы в объеме с зубчатыми заряженными

доменными стенками (ЗДС). Предложен механизм формирования гребнеобразного домена за счет расщепления (splitting), когда за счет увеличения наклона ЗДС локальное значение поля деполяризации превышает пороговое значение для генерации ступеней в объеме. Рост нового «зуба» уменьшает наклон ЗДС. Этот циклический процесс приводит к образованию гребнеобразных доменов.

Облучение двумя импульсами приводит к качественному изменению формы доменной структуры на поверхности и появлению цепочек изолированных доменов, а также полосовых доменов с волнистыми стенками и цепочек изолированных доменов переменного размера. Процесс объяснен расщеплением гребнеобразного домена при нагреве вторым импульсом, вызванного движением ЗДС к поверхности под действием пироэлектрического поля.

Расчет пространственного распределения превышения пироэлектрического поля над порогом при нагреве и охлаждении с учетом измеренной температурной зависимости порога позволил объяснить преобразование формы.

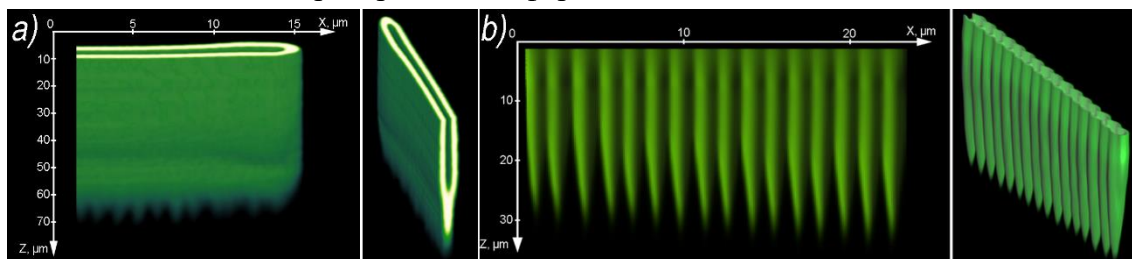


Рисунок 1. Визуализация с помощью микроскопии генерации второй гармоники: а) гребнеобразный домен после первого импульса, регулярная цепь конусовидных доменов.

Каждый цикл нагрева/охлаждения, вызванный импульсным облучением, приводит к созданию пары импульсов поля разного знака. Облучение двумя импульсами приводит к переключению под действием четырех импульсов поля. Первый импульс при нагревании не меняет доменную структуру, поскольку направление E_{pyr} совпадает с P_s . Вторым импульсом при охлаждении приводит к образованию гребнеобразных доменов с плоскими стенками на поверхности. Третьим импульсом при нагревании вторым импульсом вызывает движение ЗДС к поверхности, что приводит к: (1) увеличению длины зубцов, (2) образованию волнистых стенок на поверхности и (3) образованию квазирегулярной цепи изолированных конических доменов. Четвертым импульсом при охлаждении после второго лазерного импульса приводит к росту существующих доменов и образованию новых гребнеобразных доменов во всей облучаемой зоне.

Выявленный эффект изменения топологии доменной структуры и обнаружение новых методов создания доменов с заряженными доменными стенками представляет значительный интерес для развития методов доменной инженерии и инженерии доменных стенок.

В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии», УрФУ.

1. H. Bobeck, P. I. Bonyhard, J. E. Geusic, *Proc. IEEE*, **63**, 1176–1195 (1975).
2. F. H. De Leeuw, R. Van Den Doel, U. Enz, *Reports Prog. Phys*, **43**, 689–783 (1980).
3. B. J. Rodriguez, R. J. Nemanich, A. Kingon, A. Gruverman, S. V. Kalinin, K. Terabe, X. Y. Liu, K. Kitamura, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 012906 (2005).
4. V. Y. Shur, *J. Mater. Sci.*, **41**, 199–210 (2006).
5. V. Y. Shur, I. S. Baturin, E. L. Rumyantsev, D. V. Pelegov, E. A. Mingaliev, P. V. Samarin, *Ferroelectrics*, **341**, 67–74 (2006).
6. A. I. Lobov et al., *Ferroelectrics*, **341**, 109–116, (2006).
7. V. Y. Shur et al., *Ferroelectrics*, **341**, 85–93, (2006).
8. V. Y. Shur, E. A. Mingaliev, M. S. Kosobokov, M. S. Nebogatikov, A. I. Lobov, A. V. Makaev, *J. Appl. Phys.*, **127**, 094103 (2020).

Переключение поляризации в структурах $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ на $(001)\text{Si}$

В.М. Мухортов, Ю.И. Головки, С.В. Бирюков

*Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук (ЮНЦ РАН), 344006, Ростов-на-Дону, Российская Федерация
mukhortov1944@mail.ru*

Приведены результаты исследования переключения поляризации в двухслойных гетероструктурах $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3/\text{Si}$. Выявлены особенности переключения поляризации в зависимости от текстуры слоя $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и состава подслоя.

Polarization switching in $\text{Si}/(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ structures on $(001)\text{Si}$

V.M. Mukhortov, Yu.I. Golovko, S.V. Biryukov

*Federal Research Center The Southern Scientific center of the Russian Academy of Sciences (SSC RAS)
344006, Rostov-on-Don, Russia
mukhortov1944@mail.ru*

The results of research of switching polarization in two-layer heterostructures of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3/\text{Si}$ are presented. The features of switching polarization depending on the texture of the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ layer and the composition of the sublayer are revealed.

При осаждении сегнетоэлектриков с высоким структурным совершенством на полупроводниковых подложках необходимы высокие температуры, которые приводят к взаимной диффузии составляющих элементов на границе сегнетоэлектрик-полупроводник с образованием переходного слоя, который препятствует созданию устойчивой поляризации при внешнем полевым воздействии. В данной работе эти проблемы решаются созданием на поверхности кремния слоя $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ толщиной 4-7 нм.

Формирование двухслойных структур проводилось на установках "Плазма 50 СЭ". В качестве мишеней использовалась керамика $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ или $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Спонтанная поляризация этого анизотропного по свойствам соединения $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ составляет 60 и 4 мкК/см² вдоль a и c осей, соответственно. Это открывает возможность для управления свойствами гетероструктур путем создания различных преимущественных ориентацией кристаллитов пленки относительно подложки. Использование подслоя $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ вызывает рост $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с текстурой (001) . При замене подслоя на $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ в осаждаемых пленках $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (400 нм) возникают три ориентации кристаллитов - (111) , (117) и (110) с поляризацией в интервале углов 45.2-57 градусов относительно нормали к подложке.

Сравнение данных пьезоотклика (квазистатический метод и атомная силовая микроскопия) гетероструктур $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с вольт-фарадными характеристиками показало, что независимо от проводимости Si в гетероструктурах формируется доменная структура с преобладанием суммарной поляризации, направленной к подложке.

При внешнем полевым воздействии на гетероструктуру $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{Si}$ происходит переключение поляризации без достижения двух устойчивых состояний с направлением поляризации от подложки или к подложке. Это обусловлено возрастанием за счет обратного пьезоэффекта междоменных механических напряжений при переключении поляризации. Наличие текстур (111) , (117) и (110) в гетероструктуре $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{Si}$ приводит при внешнем полевым воздействии к переключению поляризации в два устойчивых во времени состояния поляризации с противоположными направлениями за счет перестройки доменного строения и уменьшения внутренних механических напряжений.

Исследование выполнено в рамках реализации Государственного задания № 0120-1354-247.

Визуализация и определение ориентаций сегнетоэлектрических доменов с помощью каналирования электронов в кристаллах PMN-PT

А.С. Нураева, Д.С. Чезганов, Р.Ф. Сайфетдинов, М.Н. Лысаков,
Е.А. Пашнина, Э.А. Линкер, В.Я. Шур

*Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Россия
alla.nuraeva@urfu.ru*

В многоосном сегнетоэлектрике PMN-PT в тетрагональной фазе продемонстрирована визуализация и определены ориентации доменов с использованием каналирования электронов. Показано, что обработка изображений с помощью индексации на основе моделирования динамического рассеяния электронов позволила определить *c* и *a* домены.

Imaging and determination of the orientation of ferroelectric domains by electron channeling in PMN-PT crystals

A.S. Nuraeva, D.S. Chezganov, R.F. Saifetdinov, M.N. Lysakov,
E.A. Pashnina, E.A. Linker, V.Ya. Shur

*Ural Federal University, 620002, Yekaterinburg, Russia
alla.nuraeva@urfu.ru*

The domain imaging and determination of domain orientation using electron channeling was demonstrated in multiaxial ferroelectric PMN-PT in tetragonal phase. It was shown that analysis of the images using the dynamical electron scattering simulation allows to determine *c* and *a* domains.

Изучение кинетики и статики доменной структуры в сегнетоэлектрических материалах является важной задачей физики сегнетоэлектриков [1]. Среди наиболее популярных современных методов визуализации доменов: оптическая микроскопия, силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика (СМПО) и сканирующая электронная микроскопия [2]. Эти методики основаны на получении контраста для доменов с различной ориентацией спонтанной поляризации или доменных стенок, но получение информации об ориентации доменов неразрушающим способом представляет особый интерес. Эту информацию обычно получают методами поляризационной оптической микроскопии, дифракции обратно-отраженных электронов (ДОЭ) [3] и 3D-СМПО [4]. Однако ДОЭ не позволяет различать антипараллельные домены [5], а 3D-СМПО требует существенных временных затрат.

В качестве альтернативы классической ДОЭ предложен метод определения ориентации, основанный на каналировании электронов (electron channeling orientation determination, eCHORD) [6]. Этот эффект проявляется в изменении коэффициента обратного отражения электронов при различной ориентации кристаллической решетки относительно падающего пучка электронов [7], что приводит к возникновению ориентационного контраста.

В данной работе мы использовали эффект каналирования электронов для визуализации доменов и обработку изображений с помощью индексации на основе моделирования динамического рассеяния электронов для определения ориентации доменов в многоосном сегнетоэлектрике $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) в тетрагональной фазе. Изображения с ориентационным контрастом были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Merlin (Carl Zeiss, Германия) с использованием четырехсекционного детектора обратноотраженных электронов с селекцией по углам при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе пучка 4-5 нА. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Для моделирования динамических картин каналирования электронов использовался программный пакет с открытым исходным кодом EMsoft. Индексация проводилась с использованием различных метрик подобия [8]. Для обработки экспериментальных данных, результатов компьютерного моделирования и индексации кристаллографических ориентаций было создано оригинальное программное обеспечение.

Было показано, что предложенный подход позволил визуализировать домены в кристаллах PMN-PT с пространственным разрешением менее 50 нм (Рис. 1а) и определить локальную ориентацию доменной структуры для направлений спонтанной поляризации вдоль (*c*-домены) и перпендикулярно (*a*-домены) полярной оси (Рис. 1б). Полученные карты ориентаций доменов имеют 100% уровень индексации, при этом ожидаемая погрешность определения кристаллографической ориентации не превышает 1 градуса.

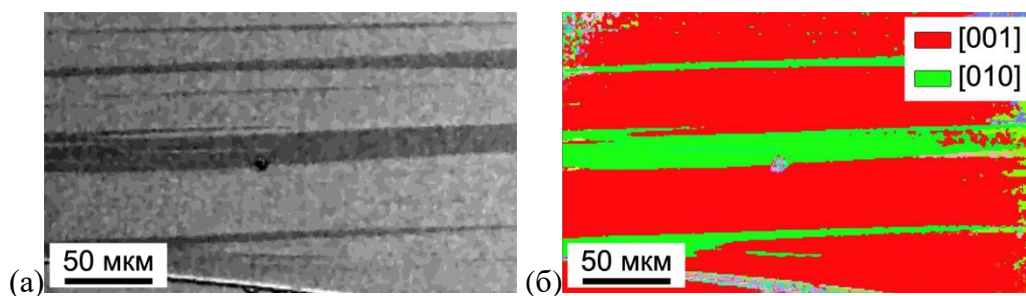


Рисунок 1. (а) СЭМ изображение доменной структуры в кристалле PMN-PT, полученное в режиме каналирования электронов и (б) карта ориентаций доменов, полученная методом eCHORD.

Предложенный метод представляется перспективным и может быть реализован на практически любом современном СЭМ, имеющем гониометр и детектор отраженных электронов. Скорость индексации изображений определяется производительностью используемой компьютерной системы.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант №19-72-00091).

1. Y.H. Hu, H.M. Chan, Z.X. Wen, M.P. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, 594 (1986).
2. E.O. Vlasov, D.S. Chezganov, L.V. Gimadeeva, A.D. Ushakov, Q. Hu, X. Wei, V.Ya Shur, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **443**, 012038 (2018).
3. P. Potnis, N.-T. Tsou, J. Huber, *Materials* **4**, 417 (2011).
4. S.V. Kalinin, B.J. Rodriguez, S. Jesse, J. Shin, A.P. Baddorf, P. Gupta, H. Jain, D.B. Williams, A. Gruverman, *Microsc. Microanal.* **12**, 206 (2006).
5. A. Winkelmann, G. Nolze, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 072101 (2015).
6. C. Lafond, T. Douillard, S. Cazottes, P. Steyer, C. Langlois, *Ultramicroscopy* **186**, 146 (2018).
7. S. Zaefferer, N.-N. Elhami, *Acta Mater.* **75**, 20 (2014).
8. P.G. Callahan, M. De Graef, *Microsc. Microanal.* **19**, 1255 (2013).

Формирование доменной структуры на неполярных срезах кристаллов ниобата лития в результате облучения ионным пучком

Е.А. Пашнина, Д.С. Чезганов, Е.О. Власов, А.П. Турыгин, А.С. Нураева, В.Я. Шур

Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Россия
Elena.Pashnina@urfu.ru

Исследовано формирование доменов при облучении сфокусированным ионным пучком на неполярных срезах кристаллов ниобата лития, легированного 5 мол% MgO. Измерены основные геометрические параметры статических доменных структур, формирующихся при различных условиях облучения.

Formation of the domain patterns as a result of ion beam irradiation in non-polar cut lithium niobate crystals

E.A. Pashnina, D.S. Chezganov, E.O. Vlasov, A.P. Turygin, A.S. Nuraeva, V.Ya. Shur

Ural Federal University, 620002, Yekaterinburg, Russia
Elena.Pashnina@urfu.ru

The domain patterns appeared as a result of ion beam irradiation in non-polar cuts of single domain crystals of lithium niobate (LN) doped by 5 mol% MgO have been studied. The main dependencies of the geometric parameters of static domain structures on irradiation conditions were revealed.

Создание периодически поляризованных нелинейно-оптических кристаллов ниобата лития PPLN с субмикронными периодами представляет значительный практический интерес. Взаимодействия с участием встречно распространяющихся волн позволят создавать качественно новые устройства. Однако изготовление PPLN с субмикронными периодами остается нерешенной задачей из-за взаимодействия и слияния доменов.

Облучение поверхности кристаллов сфокусированным ионным пучком может быть использовано для создания периодических доменных структур. Область взаимодействия ионов с облучаемым кристаллом составляет несколько десятков нанометров и высокая локализация инжектированного заряда позволяют рассматривать метод как перспективный для получения субмикронных периодов. С практической точки зрения создание периодических доменных структур на неполярных срезах LN позволяет реализовать наибольшие нелинейно-оптическим и электрооптическим коэффициенты и уменьшить размер устройств [1].

Проводилось облучение сфокусированным ионным пучком X-, Y- неполярных срезов кристаллов LN, легированных 5мол% MgO, толщиной 1 мм. На Y-, X- поверхности напылялся медный электрод толщиной 100 нм. Для изучения влияния искусственного диэлектрического слоя на облучаемую поверхность наносился слой резиста толщиной 0,5 мкм. Облучение кристаллов производилось с использованием двулучевой рабочей станции Auriga Crossbeam Workstation (Carl Zeiss NTS), интегрированной с литографической системой Elphy Multibeam (Raith GmbH). Визуализация доменов на поверхности осуществлялась при помощи сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО). Рельеф травления доменов, полученный после селективного химического травления в HF:HNO₃ 1:1, был визуализирован с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а глубина рельефа измерялась с помощью атомно-силовой микроскопии.

Точечное облучение кристаллов MgOLN приводило к формированию клиновидных доменов, вытянутых вдоль Z- полярного направления (Рис. 1а). Нелинейная зависимость длины и ширины доменов от дозы облучения (Рис. 1б), объяснена нелинейной динамикой накопления заряда, который создает электрическое поле переключения. Слабая зависимость длины и ширины доменов от тока ионного пучка может быть обусловлена

увеличением размеров пучка на поверхности с увеличением тока. Уменьшение размеров доменов при увеличении энергии ионов отнесено за счет различных зависимостей выхода вторичных электронов и ионов для электронно-индуцированной и ионно-индуцированной эмиссии. Использование резиста приводило к лучшей локализации внедряемого заряда в диэлектрическом слое и увеличению размеров доменов по сравнению с образцами без покрытия [2]. Показано, что длина и ширина доменов на различных неполярных срезах совпадает в пределах погрешности. Максимальная глубина доменов составила 65 нм при дозе 1 пКл.

Выявлено, что длина доменов зависит от расстояния между точками записи (периода доменных структур). Выявлено три различных сценария: (1) отсутствие взаимодействия (периоды более 40 мкм), (2) увеличение длины центральных доменов (периоды 3-40 мкм), (3) чередование длин доменов (периоды менее 3 мкм). Сравнительное исследование длин доменов с малыми периодами позволило выявить режимы взаимодействия: однородный, прерывистый квазипериодический и хаотический.

На основе кинетического подхода была предложена модель формирования и роста доменов, созданных в результате облучения ионным пучком [3]. Движущей силой роста домена является превышение над порогом полярной компонента электрического поля, созданного пространственным зарядом, возникающим в облученной области.

Показано, что при последовательном точечном облучении при перемещении пучка в направлении противоположном росту доменов не сливаются образующиеся клиновидные домены (Рис. 1в), что вызвано замедлением прямого прорастания и прекращением удлинения домена за счет взаимодействия положительных зарядов на острие клинообразных доменов с инжектированными положительными ионами.

Полученные результаты представляют значительный интерес для разработки методов создания нанодоменных периодических структур для создания нелинейно-оптических преобразователей частоты с малым периодом.

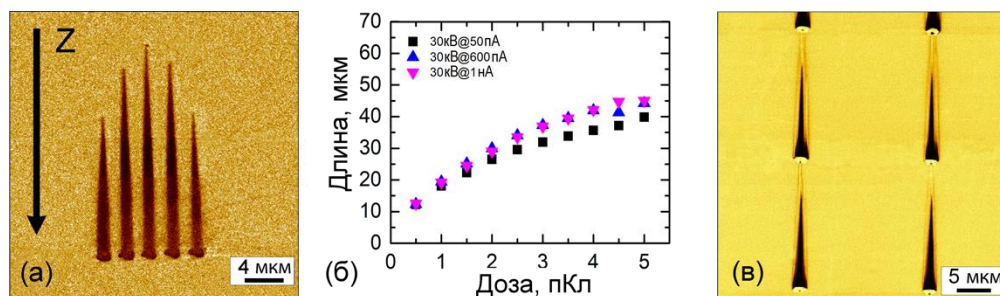


Рисунок 1. (а) СМПО изображение доменной структуры, (б) зависимость длины доменов от дозы облучения, (в) СМПО изображение доменной решётки.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант №19-72-00091).

1. P. Mackwitz, M. Rüsing, G. Berth, Appl. Phys. **108**, 152902 (2016).
2. D. S. Chezganov, V. Y. Shur, E. O. Vlasov, Appl. Phys. Lett. **110**, 082903 (2017).
3. V. Y. Shur, J. Mater. Sci. **41**, 199 (2006).

Визуализация эволюции доменной структуры в монокристаллах бор-германата лантана

А.Р. Ахматханов¹, К.С. Плащиннов¹, М.С. Небогатиков¹, Е.В. Милов²,
И.В. Шнайдштейн², В.Я. Шур¹

¹*Институт Естественных Наук и Математики, Уральский федеральный университет, 620000, Екатеринбург, Россия*
SteelZan@gmail.com

²*Физический Факультет, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Впервые исследованы основные стадии и особенности эволюции доменной структуры в монокристаллах одноосного сегнетоэлектрика бор-германата лантана LaBGeO_5 с использованием визуализации доменной структуры методом микроскопии генерации второй гармоники.

Imaging of domain structure evolution in LaBGeO_5 single crystals

A.R. Akhmatkhanov¹, K.S. Plashinnov¹, M.S. Nebogatikov¹, E.V. Milov², I.V. Shnaidshtein²,
V.Ya. Shur¹

¹*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia*
SteelZan@gmail.com

²*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia*

The main stages and features of domain structure evolution were studied in single crystals of uniaxial ferroelectric LaBGeO_5 using domain imaging by Cherenkov-type second harmonic generation microscopy.

Кристаллы бор-германата лантана (LaBGeO_5 , LBGO) прозрачные вплоть до 195 нм, обладающие высокими нелинейно-оптическими коэффициентами и негигроскопичностью, представляют собой уникальные сегнетоэлектрические материалы, которые используют для изготовления элементов с регулярной доменной структурой (РДС) для высокоэффективных лазерных источников в ультрафиолетовом диапазоне [1]. Для реализации высокоэффективного нелинейно-оптического преобразования необходимо создавать структуры периодами 2 мкм [2], что требует глубокого изучения кинетики доменов.

В данной работе впервые проведена прямая визуализация кинетики доменной структуры методом генерации второй гармоники Черенкова [3]. Переключение производилось серией импульсов электрического поля с визуализацией доменов в интервале между импульсами. Исследовались образцы LBGO, вырезанные перпендикулярно полярной оси, толщиной 0,5 мм. Образцы были выращены методом Чохральского (Oxide corp., Япония) и имели размеры 5x15 мм². На основе анализа кинетических карт выявлены основные процессы эволюции доменной структуры: (1) рост и слияние изолированных доменов; (2) рост полосовых доменов, сформированных на искусственных линейных поверхностных дефектах; (3) слияние доменов. Показано, что форма изолированных доменов изменяется с ростом поля от правильной треугольной к треугольной с закругленными углами и, затем, к круглой [4]. Стенки правильных треугольных доменов («медленные Y- стенки») строго ориентированы вдоль Y кристаллографических направлений и движутся в X- направлениях.

Показано, что слияние изолированных доменов качественно различается для малых и больших полей. В малых полях после слияния быстро восстанавливается треугольная форма доменов, а в больших полях домены растут независимо. Показано, что восстановление формы доменов связано с возникновением «быстрых Y+» стенок, ориентированных вдоль Y направления и движущихся в X+ направлениях. Скорость Y+

стенок до 40 раз больше скорости Y- стенок. Отношение скоростей быстрых и медленных стенок уменьшается с ростом поля [4].

Искусственно созданные линейные поверхностные дефекты на поверхности образца привели к формированию и росту полосовых доменов, что важно для развития методов создания РДС. Анизотропия скоростей движения плоских стенок ориентированных вдоль Y направления уменьшается с увеличением поля [4].

Заключительная стадия эволюции доменной структуры представляет собой переключение изолированных доменов с начальной ориентацией спонтанной поляризации, форма которых существенно зависит от поля. В малых полях это многоугольные домены с Y+ и Y- стенками, а в больших полях - треугольные домены, повернутые на 180 градусов относительно растущих изолированных доменов.

Полученные результаты объяснены в рамках кинетического подхода к эволюции доменной структуры, основанного на аналогии между ростом кристаллов и сегнетоэлектрических доменов, с преобладанием детерминированного зародышеобразования в малых полях и стохастического - в больших. Соответственно наблюдалось два типа полевых зависимостей скоростей медленных стенок [4]. Линейная зависимость в малых полях соответствовала движению стенки за счет детерминированного зародышеобразования, а активационная зависимость в больших полях – движению за счет стохастического зародышеобразования. Сверхмедленное «субпороговое переключение» было отнесено за счет понижения порогового поля, вызванного медленным объемным экранированием.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 19-12-00210). Использовалось оборудование УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ.

1. N. Horiuchi, E. Osakabe, Y. Uesu, and B.A. Strukov, *Ferroelectrics* **169**, 273 (1995).
2. J. Hirohashi, K. Imai, S. Watanabe, M. Sakairi, and Y. Tomihari, *Proceedings of XVIII Nonlinear Frequency Generation and Conversion: Materials and Devices Symposium* (International Society for Optics and Photonics, USA) **10902**, 1090206 (2019).
3. Y. Sheng, A. Best, H.-J. Butt, W. Krolikowski, A. Arie, and K. Koynov, *Opt. Express* **18**, 16539 (2010).
4. A. Akhmatkhanov, C. Plashinnov, M. Nebogatikov, E. Milov, I. Shnidshtein, and V. Shur, *Crystals* **10**, 583 (2020).

Влияние электрического и пьезоэлектрического полей на исходную доменную структуру в танталате лития с градиентом состава

В.И. Пряхина, Е.Д. Грешняков, Б.И. Лисьих, М.С. Небогатилов, В.Я. Шур

Институт Естественных Наук и Математики, Уральский Федеральный Университет, 620000, Екатеринбург, Россия
viktoria.pryahina@urfu.ru

Изучено влияние пьезоэлектрического и переменного электрического полей на доменную структуру в танталате лития. Показано, что полидоменные слои переходят в заряженные доменные стенки в переменном электрическом поле, а параметры исходной доменной структуры зависят от скорости охлаждения.

Influence of electric and pyroelectric fields on initial domain structure in lithium tantalate with compositional gradient

V.I. Pryakhina, E.D. Greshnyakov, B.I. Lisjikh, M.S. Nebogatikov, V.Ya. Shur

School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia
viktoria.pryahina@urfu.ru

Influence of pyroelectric and applied electric fields on initial domain structure in lithium tantalate has been studied. The wide polydomain layers transform into charged domain walls under action of ac electric field. The parameters of the initial domain structure depend on the cooling rate.

Кристаллы танталата лития (LiTaO_3 , LT) обычно имеют сильное отклонение от стехиометрического состава ($\Delta c_{\text{Li}} = 50 - c_{\text{Li}}$). Большинство физических свойств, в том числе температура Кюри (T_C) и пороговое поля переключения поляризации, существенно зависят от Δc_{Li} [1,2].

Ранее было показано [3], что градиент состава в пластинах LT может рассматриваться как эффективное внутреннее поле. Используемый для создания градиента состава отжиг в парах Li (Vapor Transport Equilibration, VTE) происходит выше T_C , что приводит к формированию исходной доменной структуры (ИДС) при охлаждении. Параметры ИДС определяются распределением Δc_{Li} . В образцах с максимальной величиной $\Delta c_{\text{Li}} \sim 1$ мол.% пластин ИДС представлена двумя монодоменными слоями с противоположными направлениями поляризации, разделенными заряженной доменной стенкой (ЗДС). При уменьшении длительности VTE и большей величине Δc_{Li} (1.2-1.4 мол.%) в середине пластины формировались широкие полидоменные слои.

Исходными образцами были пластины LT конгруэнтного состава (CLT, $c_{\text{Li}} = 48.6$ мол.%), вырезанные перпендикулярно полярной оси. Для создания неоднородного распределения Δc_{Li} пластины CLT отжигались в насыщенной Li атмосфере при температуре 1100 °C. Изменение продолжительности отжига позволило получить серию образцов с различным распределением Δc_{Li} вдоль полярной оси, которое измерялось с помощью конфокального микроскопа комбинационного рассеяния света Alpha 300 AR (Witec, Германия) [5].

Приложение внешнего переменного электрического поля проводилось при 350 °C с использованием термоячейки THMS600 (Linkam, Великобритания), контролера температуры CI94 (Linkam, Великобритания), генератора сигналов AFG1022 (Tektonix, США) и усилителя напряжения Trek 667B (Trek, США).

Для неразрушающей визуализации в объеме использовалась микроскопия генерации второй гармоники, реализованная на базе Ntegra Spectra (NT-MDT, Россия) [6]. Визуализация ДС на поверхности образцов после селективного химического травления с

использованием НФ осуществлялась при помощи оптической (BX-61, Olympus, Япония) и сканирующей электронной микроскопии (Merlin, Carl Zeiss, Германия).

В результате приложения переменного внешнего электрического поля при повышенной температуре полидоменный слой превращался в ЗДС типа хвост-к-хвосту, амплитуда которой меньше, чем в ЗДС, полученной в результате VTE отжига.

В монодоменных слоях были обнаружены изолированные сквозные и несквозные домены, возникающие при охлаждении после VTE отжига (1 °С/мин). Несквозные домены формировались вблизи полидоменного слоя или заряженной доменной стенки и не достигали полярной поверхности. Вблизи полидоменного слоя часть доменов имела форму трехлучевой звезды.

Показано, что доменная структура изменяется при нагреве и последующем охлаждении, причем параметры ИДС зависят от скорости изменения температуры. Воздействие пирозлектрического поля, возникающего при охлаждении от 350 °С до комнатной температуры со скоростью 20 °С/мин, приводили к существенным изменениям параметров ИДС. Длина несквозных доменов заметно возрастала, а их диаметр увеличивался от субмикронного до 2.5 мкм. Средний диаметр сквозных доменов изменялся от 5 до 7 мкм. Нагрев и охлаждение приводили также к двукратному увеличению амплитуды ЗДС, созданных в результате VTE отжига (Рис. 1).

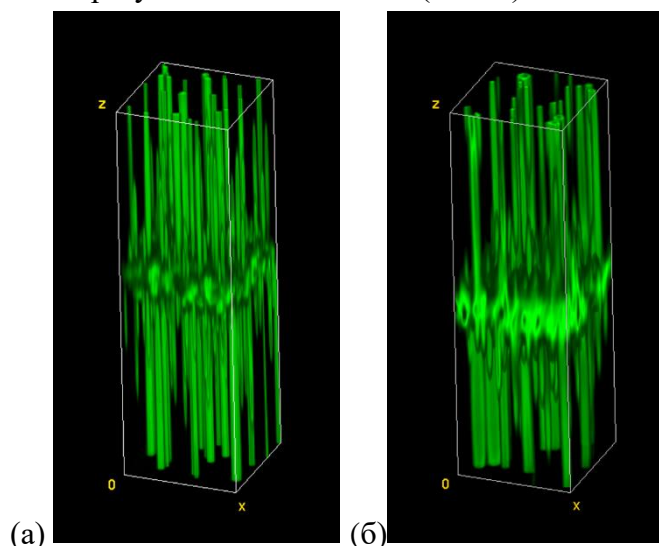


Рисунок 1. ГВГ изображения области ЗДС размерами $50 \times 50 \times 500$ мкм³: (а) исходная ЗДС, (б) ЗДС после охлаждения со скоростью 20 °С/мин.

Полученные результаты представляют интерес для создания устройств на основе бидоменных структур [7].

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ. Исследование проведено при поддержке РФФ (проект номер 19-12-00210).

1. L. Tian, V. Gopalan, L. Galambos, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4445 (2004).
2. M. Katz, R.K. Route, D.S. Hum, K.R. Parameswaran, G.D. Miller, and M.M. Fejer, *Opt. Lett.* **29**, 1775 (2004).
3. V.I. Pryakhina, E.D. Greshnyakov, B.I. Lisjikh, A.R. Akhmatkhanov, D.O. Alikin, V.Ya. Shur and A. Bartasyte, *Ferroelectrics*, **525**, 47 (2018).
4. J. Yang, J. Sun, J. Xu, Q. Li, J. Shang, L. Zhang, S. Liu, C. Huang, *J. Cryst. Growth*, **433**, 31 (2016).
5. V.I. Pryakhina, E.D. Greshnyakov, B.I. Lisjikh, M.S. Nebogatikov, V.Ya. Shur, *Ferroelectrics* **542**, 13 (2019).
6. Y. Sheng, A. Best, H.-J. Butt, W. Krolikowski, A. Arie, K. Koynov, *Opt. Express*, **18**, 16539 (2010).
7. K. Nakamura, H. Shimizu, *Ferroelectrics* **93**, 211 (1989).

Периодические доменные структуры с субмикронным периодом в тонких пленках ниобата лития

Б.Н. Слаутин¹, Н. Zhu², В.Я. Шур¹

¹*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000, Екатеринбург, Россия*
boris.slautin@urfu.ru

²*Jinan Jingzheng Electronics Co. Ltd., 250101, Цзинань, Китай*

В тонких пленках ниобата лития, полученных сколом после ионной имплантации с помощью локального переключения зондом сканирующего зондового микроскопа получены доменные структуры с периодом менее 300 нм. Выявлено влияние нижнего диэлектрического слоя на междоменное взаимодействие и параметры доменных структур.

Periodical poling with submicron periods in LN thin film

B.N. Slautin¹, H. Zhu², V.Ya. Shur¹

¹*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia*
boris.slautin@urfu.ru

²*Jinan Jingzheng Electronics Co. Ltd., 250101, Jinan, China*

The stripe periodical domain structures with periods less than 300 nm has been produced in lithium niobate on insulator thin films by local switching using biased tip of scanning probe microscope. An influence of the bottom dielectric layer on the domain-domain interaction and quality of the domain structures was demonstrated.

Технология скола после ионной имплантации в последние годы получила широкое распространения для создания тонких монокристаллических пленок ниобата лития (LNOI), приклеенных к слою SiO₂ на подложки из кристалла ниобата лития LN [1]. Отсутствие рассеяния света на границах зерен в монокристаллических пленках LN делает их наиболее перспективным материалом для широкого класса оптических и акустических применений. Исследование возможностей создания на базе LNOI широкого класса оптических интегральных устройств, акустических и оптических преобразователей, волноводов является бурно развивающимся научным и прикладным направлением [2].

Модификация LNOI путем создания периодических доменных структур (PPLN) позволяет использовать эффект квази-фазового синхронизма для улучшения эффективности нелинейно-оптических преобразований. Наиболее востребованным является создание PPLN с периодами меньше 300 нм для разработки оптических параметрических генераторов [3].

Методы сканирующей зондовой микроскопии применяются для создания доменов и доменных структур в LNOI [4]. Формирование изолированных доменов, их рост и взаимодействие детально описано в [4-6]. Недавно была продемонстрирована возможность создания методами сканирующей зондовой микроскопии PPLN небольших размеров с периодом 300 нм в LNOI с заземленным металлическим электродом между монокристаллической пленкой и SiO₂ слоем [6].

В работе продемонстрированы возможности создания PPLN с субмикронными периодами в LNOI с помощью зонда сканирующего зондового микроскопа. Исследование проводилось в LNOI двух типов: (I) с тонким металлическим электродом между пленкой и SiO₂ слоем и (II) с электродом между SiO₂ слоем и LN подложкой. Образцы были предоставлены Jinan Jingzheng Electronics Co, Китай.

Выявлены качественные различия между переключаемыми доменами и PPLN в различных типах LNOI. Определена степень влияния нижнего диэлектрического слоя на взаимодействие создаваемых доменов. Показано, что сильное междоменное

взаимодействие в LNOI (II) типа существенно затрудняет создание PPLN с малыми периодами. Следует отметить, что это взаимодействие отсутствует в LNOI (I) типа.

Продемонстрирована возможность масштабирования создаваемых периодических структур, необходимая для оптического применения. Показана возможность создания PPLN с периодом 200 нм в LNOI (I) типа и с периодом 300 нм в LNOI (II) типа (рис. 1). Показано, что создание доменных структур с малыми периодами из-за сильного междоменного взаимодействия в LNOI (II) типа возможно только переключением в матрице – точка за точкой, в то время как, в LNOI (I) типа переключение производилось сканированием зондом, с приложенным к нему напряжением.

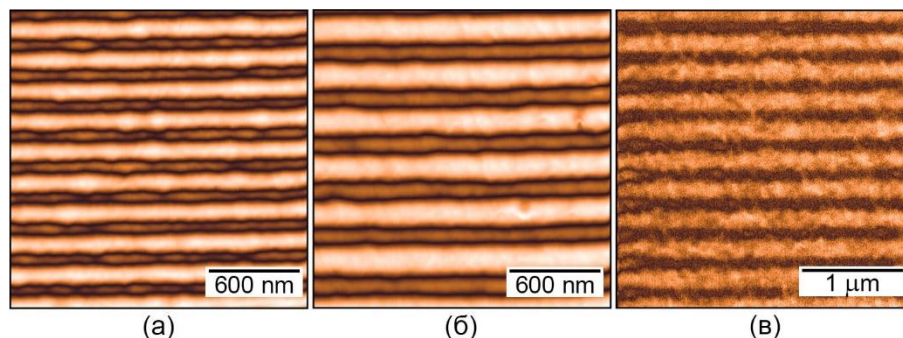


Рисунок 1. Периодические доменные структуры в LNOI (I) типа с периодами: (а) 200 нм и (б) 300 нм, (в) в LNOI (II) типа с периодом 300 нм.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ. Исследование проведено при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект №19-32-90052), а также при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований и Правительства Свердловской области (проект № 20-42-660025).

1. P. Rabiei, P. Gunter, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4603 (2004).
2. H. Han, L. Cai, H. Hu, *Opt. Mater.* **42**, 47 (2015).
3. S. E. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **9**, 114 (1966).
4. R. V. Gainutdinov, T. R. Volk, H. H. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 162903 (2015).
5. B. N. Slautin, A. P. Turygin, E. D. Greshnyakov, A. R. Akhmatkhanov, H. Zhu, V. Ya. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **116**, 152904 (2020).
6. T. Volk, R. Gainutdinov, H. Zhang, *Crystals* **7**, 137 (2017).

Локальное определение ориентации сегнетоэлектрических доменов путем сравнения дифракционных картин динамического рассеяния обратно-отраженных электронов с результатами моделирования

Д.С. Чезганов, А.С. Нураева, М.Н. Лысаков, Е.А. Пашнина, Э.А. Линкер, В.Я. Шур

Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Россия
chezganov.dmitry@urfu.ru

Разработан и продемонстрирован метод локального определения ориентаций доменов в одноосных и многоосных сегнетоэлектриках с использованием дифракции динамического рассеяния обратно-отраженных электронов (EBSD). Метод основан на сравнении полученных дифракционных картин с результатами моделирования.

Local determination of ferroelectric domain orientation by comparison of the experimental and simulated dynamical backscattered electron diffraction pattern

D.S. Chezganov, A.S. Nuraeva, M.N. Lysakov, E.A. Pashnina, E.A. Linker, V.Ya. Shur

Ural Federal University, 620002, Yekaterinburg, Russia
chezganov.dmitry@urfu.ru

We developed and applied the method of local determination of the domain orientation in uniaxial and multiaxial ferroelectrics using the electron backscattered diffraction (EBSD) patterns. The method is based on comparison of experimental EBSD patterns with results of simulation using the dynamical electron diffraction theory.

Наличие доменной структуры, переключаемой электрическим полем, является атрибутивным свойством сегнетоэлектрических материалов [1]. Исследование конфигурации и ориентаций доменов в сегнетоэлектриках является важной задачей [2]. В настоящее время для визуализации доменной структуры с высоким пространственным разрешением используется силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика (СМПО), которая позволяет получать информацию об ориентации доменов и типе доменных стенок, если известна локальная ориентация исследуемого образца [3]. Модификация метода 3D-СМПО требует существенных временных затрат [4].

Одним из перспективных методов является дифракция отраженных электронов (ДОЭ), дополненная визуализацией доменов с использованием явления каналирования электронов. Методом ДОЭ в основном исследовались 90-градусные домены в объемных сегнетоэлектриках [5], а определение доменных конфигураций, включая 180-градусные домены, остается сложной задачей [6,7].

Современный подход ДОЭ основан на кинетической теории дифракции, позволяющей точно определять кристаллографические ориентации материалов, принадлежащих к центросимметричным группам, но при этом затруднителен для нецентросимметричных кристаллов. Согласно закону Фриделя кинетическое упругое рассеяние не чувствительно к изменению направления поляризации в сегнетоэлектриках (180° доменные стенки) [8]. Закон Фриделя нарушается при динамической дифракции в нецентросимметричных кристаллах, что проявляется в неоднородности интенсивности линий Кикучи. Динамическая теория дифракции позволяет предсказывать крайне малые изменения в дифракционных картинах, связанных с изменениями в структуре элементарной ячейки [7]. В данной работе мы использовали ДОЭ и моделирование динамического рассеяния электронов для определения локальных ориентаций доменов в монокристаллах двух модельных сегнетоэлектриков.

Были исследованы: одноосный сегнетоэлектрик ниобат лития LiNbO_3 (LN) и многоосный сегнетоэлектрик $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) в тетрагональной фазе с

искусственно созданными доменными структурами. Локальное измерение ДОЭ производилось с помощью сканирующего электронного микроскопа Auriga Crossbeam (Carl Zeiss, Германия), оснащенного системой анализа микродифракции отраженных электронов Oxford HKL EBSD Channel 5 с детектором Nordlys F+, при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе пучка 6 нА. Для моделирования динамических дифракционных картин использовался программный пакет с открытым кодом EMsoft. Сравнение результатов эксперимента и моделирования динамического рассеяния электронов были использованы для определения ориентаций доменов.

Показано, что неоднородность интенсивности, присущая экспериментальным дифракционным картинам вследствие динамического рассеяния, может быть использована для разделения типов доменов (*c*- и *a*-домены) в сегнетоэлектриках (Рис. 1).

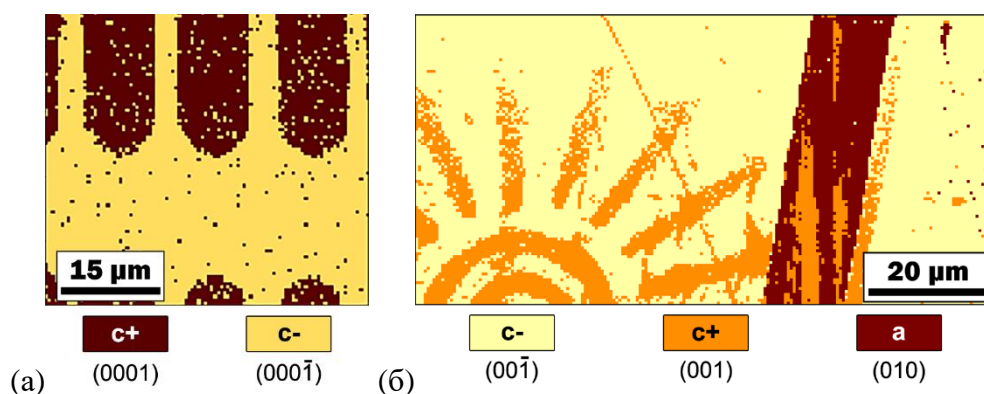


Рисунок 1. Изображения доменов, полученные с учетом локальной ориентации: (а) в LN и (б) в PMN-PT.

Представленный неразрушающий метод открывает возможности определять локальные ориентации доменов при построении изображений доменных структур в различных сегнетоэлектрических монокристаллах и керамике. Кроме того, этот метод может быть применен для *in-situ* исследований медленной эволюции доменной структуры при изменении температуры и переключении поляризации.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант №19-72-00091).

1. F. Xu, S. Trolier-McKinstry, W. Ren, B. Xu, Z.-L. Xie, K. J. Hemker, *J. Appl. Phys.* **89**, 1336 (2001).
2. J.F. Ihlefeld, J.R. Michael, B.B. McKenzie, *J. Mater. Sci.* **52**, 1071 (2017).
3. V.Ya. Shur, P.S. Zelenovskiy, *J. Appl. Phys.* **116**, 066802 (2014).
4. S.V. Kalinin, B.J. Rodriguez, S. Jesse, J. Shin, A.P. Baddorf, P. Gupta, H. Jain, D.B. Williams, A. Gruverman, *Microsc. Microanal.* **12**, 206 (2006).
5. M. U. Farooq, R. Villaurrutia, I. MacLaren, H. Kungl, M. J. Hoffmann, J.-J. Fundenberger, E. Bouzy, *J. Microsc.* **230**, 445 (2008).
6. M.U. Farooq, R. Villaurrutia, I. MacLaren, T.L. Burnett, T.P. Comyn, A.J. Bell, H. Kungl, M.J. Hoffmann, *J. Appl. Phys.* **104**, 024111 (2008).
7. M. J. Burch, C.M. Fancher, S. Patala, M. De Graef, E.C. Dickey, *Ultramicroscopy* **173**, 47 (2017).
8. A. Winkelmann, G. Nolze, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 072101 (2015).

Ансамбли доменов субмикронной ширины в монокристаллах семейства КТР с искусственным поверхностным диэлектрическим слоем

М.А. Чувакова¹, А.Р. Ахматханов¹, Е.М. Васькина¹, Д.Б. Колкер^{2,3,4}, В.Н. Веденяпин^{2,5}, Л.И. Исаенко^{2,5}, В.Я. Шур¹

¹Институт Естественных Наук и Математики, Уральский федеральный университет, 620000, Екатеринбург, Россия
m.a.chuvakova@urfu.ru

²Новосибирский Государственный Университет, 630090, Новосибирск, Россия

³Институт Лазерной Физики СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия

⁴Новосибирский Государственный Технический Университет, 630073, Новосибирск, Россия

⁵Институт Геологии и Минералогии имени В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия

Проведено исследование формирования и роста полосовых доменов субмикронной ширины в монокристаллах Rb:КТР и КТА с искусственным поверхностным диэлектрическим слоем фоторезиста с использованием *in situ* оптической визуализации и анализа токов переключения.

The ensembles of submicron-wide stripe domains in single crystals of КТР family with artificial surface dielectric layer

M.A. Chuvakova¹, A.R. Akhmatkhanov¹, E.M. Vaskina¹, D.B. Kolker^{2,3,4}, V.N. Vedenyapin^{2,5}, L.I. Isaenko^{2,5}, V.Ya. Shur¹

¹School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia
m.a.chuvakova@urfu.ru

²Novosibirsk State University, 630090, Novosibirsk, Russia

³Institute of Laser Physics SB RAS, 630090, Novosibirsk, Russia

⁴Novosibirsk State Technical University, 630073, Novosibirsk, Russia

⁵V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, 630090, Novosibirsk, Russia

The formation and growth of submicron-wide stripe domains were studied in Rb:КТР and КТА single crystals with artificial surface dielectric layer using *in situ* optical visualization and switching current analysis.

Кристаллы семейства титанил фосфата калия (КТiOPO₄, КТР) с регулярными доменными структурами (РДС) применяются для создания устройств преобразования частоты лазерного излучения [1]. Основным методом создания РДС является приложение неоднородного электрического поля через систему периодических полосовых электродов, представляющих собой заполненные электролитом окна в слое фоторезиста. Поэтому исследование эволюции доменной структуры в кристаллах семейства КТР с искусственным поверхностным диэлектрическим слоем фоторезиста важно для практических применений. Кроме того, наличие диэлектрического слоя приводит к увеличению остаточного деполяризующего поля и, как следствие, к запаздыванию объемного экранирования. Следовательно, изучение эволюции доменной структуры является важной фундаментальной задачей физики сегнетоэлектриков, связанной с исследованием кинетики доменной структуры при переключении поляризации в неравновесных условиях.

В работе представлены результаты *in situ* визуализации кинетики доменной структуры при переключении поляризации, с одновременной записью тока переключения в монокристаллах Rb:КТР и КTiAsO₄ (КТА), покрытых диэлектрическим слоем фоторезиста толщиной 3 мкм. Исследуемые кристаллы выращивались раствор-расплавным методом. Образцы представляли собой пластины с типичными размерами 11×16×1 мм³ (XxYxZ), вырезанные перпендикулярно полярной оси и полированные до оптического качества. Выявлено качественное изменение формы тока переключения по сравнению с

кристаллами без диэлектрического слоя. С помощью *in situ* визуализации кинетики доменов выявлены два этапа эволюции доменной структуры.

В Rb:KTP первый этап представлял собой двумерный рост макроскопических доменов, сопровождающийся формированием субмикронных доменных лучей («стримеров»), строго ориентированных вдоль кристаллографического направления Y на доменных стенках. Второй этап начинался после исчезновения макроскопических доменных стенок за счет достижения противоположного края электрода и представлял собой одномерный рост за счет расширения доменных стримеров. В KTA весь процесс переключения реализовывался за счет формирования и роста стримеров вдоль Y кристаллографического направления с последующим расширением вдоль X кристаллографического направления.

Токи переключения были аппроксимированы модифицированной формулой Колмогорова-Аврами с учетом изменения размерности роста («геометрической катастрофы» при переходе от 2D роста к 1D росту) при переключении в ограниченном объеме [2]. Показано, что выявленный аномальный вклад одномерного роста в процесс переключения уменьшается с увеличением поля [3]. Образование доменных стримеров объясняется нестабильностью формы доменной стенки, вызванной остаточным деполяризующим полем, вызванным снижением эффективности быстрого внешнего экранирования в сегнетоэлектриках с искусственным поверхностным диэлектрическим слоем [4]. Полученные результаты позволяют разделить стадии: (1) формирования и роста доменных стримеров и (2) движение макроскопических доменных стенок анализом формы тока переключения.

Исследованный эффект имеет два потенциальных применения для создания РДС с субмикронными периодами в кристаллах семейства KTP. Он может быть использован для самоорганизованного создания квазипериодических РДС для нелинейно-оптических преобразований без использования периодических электродов. Кроме того, проведенные исследования позволят более точно определять оптимальные параметры импульса электрического поля при создании РДС с использованием периодических полосовых электродов.

Использовалось оборудование УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ. Выращивание кристаллов KTA и Rb:KTP осуществлялось при поддержке РФФ (грант 19-12-00085), исследование особенностей кинетики доменной структуры выполнялось при поддержке РФФИ (грант 18-29-20077) и гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых (грант МК-1217.2019.2).

1. V.Ya. Shur, E.V. Pelegova, A.R. Akhmatkhanov, and I.S. Baturin, *Ferroelectrics* **496**, 49 (2016).
2. V. Shur, E. Romyantsev, S. Makarov, *J. Appl. Phys.* **84**, 445 (1998).
3. A. Akhmatkhanov, E. Vaskina, E. Gachegova V. Shur, *Crystals* **8**, 315 (2018).
4. V.Ya. Shur, E.A. Mingaliev, M.S. Kosobokov, M.S. Nebogatikov, A.I. Lobov, and A.V. Makaev, *Journal of Applied Physics* **127**, 094103 (2020).

Исследование доменно-ориентационных процессов в сегнетоэлектрической керамике в области слабых электрических полей

Н.А. Швецова, С.А. Щербинин, И.А. Швецов, А.Н. Рыбьянец

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
yfnfif_71@bk.ru*

В работе выполнено исследование доменно-ориентационных процессов в сегнетоэлектрической керамике, индуцированных слабыми постоянными электрическими полями. Измерения полевых зависимостей комплексных упругих, электромеханических и пьезоэлектрических параметров сегнетоэлектрической керамики системы ЦТС выполнены с использованием метода анализа пьезорезонансных спектров для радиальной моды колебаний тонких пьезокерамических дисков. Использованный метод обеспечивает высокую точность определения комплексных констант пьезоэлектрических материалов, а также их изменений при внешних воздействиях. Предложена физическая интерпретация полученных результатов.

Study of nonlinear processes in ferroelectric ceramics in weak electric fields

N.A. Shvetsova, S.A. Shcherbinin, I.A. Shvetsov, A.N. Rybyanets

*Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia
yfnfif_71@bk.ru*

The paper studies domain-orientation processes in ferroelectric ceramics induced by a weak dc electric field. The field dependences of the complex elastic, electromechanical, and piezoelectric parameters of the PZT type ferroelectric ceramics were measured using the piezoelectric resonance analysis method for the radial vibration mode of thin piezoceramic disks. The method used ensures high accuracy in determining the complex constants of piezoelectric materials, as well as their changes under external influences. A physical interpretation of the results is proposed.

Исследование доменно-ориентационных процессов в сегнетоэлектрических материалах под действием постоянного электрического поля является чрезвычайно важным, как для изучения свойств материалов, так и практического использования этих материалов в пьезоэлектрических преобразователях, сенсорах и устройствах.

Для исследования была выбрана "сегнетомягкая" пьезокерамика системы ЦТС, принадлежащая области морфотропного фазового перехода (МФП) и характеризующаяся низким значением коэрцитивного поля и наличием 90°- и 180°-ных доменов, присущих тетрагональной фазе, и 71°-, 109°- и 180°-ных ромбоэдрических доменов. Измерения полевых зависимостей комплексных упругих, электромеханических и пьезоэлектрических параметров выполнялись методом анализа пьезорезонансных спектров для радиальной моды колебаний тонких пьезокерамических дисков. Измерения проводились с использованием анализатора импеданса Agilent 4294A со встроенным модулем постоянного напряжения (± 40 В) и программы анализа пьезорезонансных спектров PRAP в интервале значений приложенного электрического поля, значительно меньших коэрцитивного.

Анализ полученных полевых зависимостей комплексных упругих, электромеханических и пьезоэлектрических параметров сегнетоэлектрической керамики позволил получить более точные данные о доменно-ориентационных процессах, протекающих в области слабых приложенных постоянных электрических полей с учетом несинфазного отклика сегнетоэлектрического материала на внешние воздействия.

Из истории исследований по физике сегнетоэлектриков в МГУ

С.В. Грабовский, И.В. Шнайдштейн

*Физический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
shnaidshstein@physics.msu.ru*

Представлена история исследований сегнетоэлектриков в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова начиная с академика А.В. Шубникова до наших дней.

From the history of research in the physics of ferroelectrics at MSU

S.V. Grabovsky, I.V. Shnaidshstein

*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia
shnaidshstein@physics.msu.ru*

The history of research on ferroelectrics at Lomonosov Moscow State University begins with Academician A.V. Shubnikov to the present day is presented.

Представлена история возникновения, развития, и основные достижения исследований по физике сегнетоэлектриков в Московском университете. Интенсивные исследования сегнетоэлектриков в МГУ начались после открытия нового комплекса на Ленинских горах и организации на физическом факультете новой кафедры физики кристаллов (организатор-заведующий — академик А.В. Шубников). В результате комплексных исследований сегнетоэлектриков и родственных им материалов физический факультет МГУ за несколько десятилетий стал одним из ведущих центров по сегнетоэлектричеству в СССР и России.

Был получен ряд важных результатов для понимания природы спонтанной диэлектрической поляризации. Главные достижения были связаны с исследованием фазовых переходов, фундаментальным изучением электрических, оптических, акустических, тепловых свойств модельных и новых материалов. Различными методами исследовалась доменная структура сегнетоэлектриков и её влияние на физические свойства кристаллов. Созданы новые устройства на основе кристаллов-сегнетоэлектриков.

Ключевым направлением лаборатории электрических свойств кристаллов и лаборатории физики сегнетоэлектриков (В.А. Копчик, Б.А. Струков) были прецизионные экспериментальные измерения аномалий физических свойств в области фазовых переходов. Основные теоретические и экспериментальные результаты были получены для кристаллов группы KDP, TGS, $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$.

В широком сотрудничестве различных групп университета были открыты и получены новые сегнетоэлектрические материалы: кристаллы LiNbO_3 , LaBGeO_5 , силикаты и германаты со структурой KTiOPO_4 , кристаллы группы KDP, выращенные по оригинальной скоростной методике.

По результатам работы в области физики сегнетоэлектриков сотрудниками университета были получены две Государственные и Ломоносовская премии, защищено около 10 докторских диссертаций, опубликовано более 10 монографий и научно-популярных изданий, часть из которых переведена на несколько иностранных языков.

Все эти годы работа велась в активном сотрудничестве с ведущими научными центрами страны и мира.

Исходная доменная структура в монокристаллах сегнетоэлектрика ортованадата кальция

В.В. Южаков¹, Е.В. Шишкина¹, М.С. Небогатилов¹,
Л.И. Ивлева², В.Я. Шур¹

¹*Институт Естественных Наук и Математики, Уральский Федеральный Университет, 620000, Екатеринбург, Россия*

e-mail: vladimir.yuzhakoff@mail.ru

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

Проведены детальные исследования исходной доменной структуры в монокристаллах номинально чистого сегнетоэлектрика ортованадата кальция $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, как на поверхности, так и в объеме образца, методами оптической микроскопии, сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика и микроскопии генерации второй гармоники.

As-grown domain structure in ferroelectric calcium orthovanadate crystals

V.V. Yuzhakov¹, E.V. Shishkina¹, M.S. Nebogatikov¹,
L.I. Ivleva², V.Ya. Shur¹

¹*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia*

e-mail: vladimir.yuzhakoff@mail.ru

²*Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russia*

The detail investigation of the as-grown domain structure in nominally pure ferroelectric calcium orthovanadate $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ single crystals both at the polar surface and in the bulk was realized using optical microscopy, piezoresponse force microscopy and second harmonic generation microscopy.

Ортованадат кальция $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (CVO) высокотемпературный сегнетоэлектрик с температурой Кюри $T_C = 1383 \pm 10$ К и рассчитанной величиной спонтанной поляризации $68 \cdot 10^{-2}$ Кл/м² [1]. Номинально чистые и легированные редкоземельными элементами монокристаллы CVO обладают нелинейно-оптическими свойствами, что делает их перспективными материалами для генерации второй гармоники [2]. Создание периодической доменной структуры может существенно улучшить эффективность преобразователей частоты излучения, однако, доменная структура CVO до сих пор практически не изучена.

В работе проведено детальное исследование исходной доменной структуры (ИДС) монокристаллов номинально чистого CVO, выращенных методом Чохральского из расплава в институте общей физики им. Прохорова. Образцы толщиной около 0,6 мм были вырезаны перпендикулярно полярной оси, после чего была проведена механохимическая полировка полярных поверхностей. Визуализация ИДС на поверхности образцов проводилась с использованием оптической микроскопии VX-61 (Olympus, Япония) и сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика Ntegra Aura (NT-MDT, Россия). Для визуализации доменов в объеме кристалла использовалась микроскопия генерации второй гармоники, реализованная на базе Ntegra Spectra (NT-MDT, Россия) [3].

Наблюдаемый рельеф поверхности, полученный после механохимической полировки, представляет собой изолированные бесформенные области размерами в диапазоне от 20 до 200 мкм (Рис. 1а). Использование сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика позволило утверждать, что наблюдаемые области имеют разное направление спонтанной поляризации и соответствуют доменам разного знака (Рис. 1б).

Важно отметить, что оптическая микроскопия позволила одновременно наблюдать в проходящем свете контуры доменов на верхней и нижней полярных поверхностях (Рис. 1а). Различие формы доменов на противоположных поверхностях свидетельствует о наличии

заряженных доменных стенок. Трехмерная визуализация доменов в объеме с помощью микроскопии генерации второй гармоники (Рис. 2) позволила впервые выявить форму заряженных доменных стенок и характеризовать их количественно.

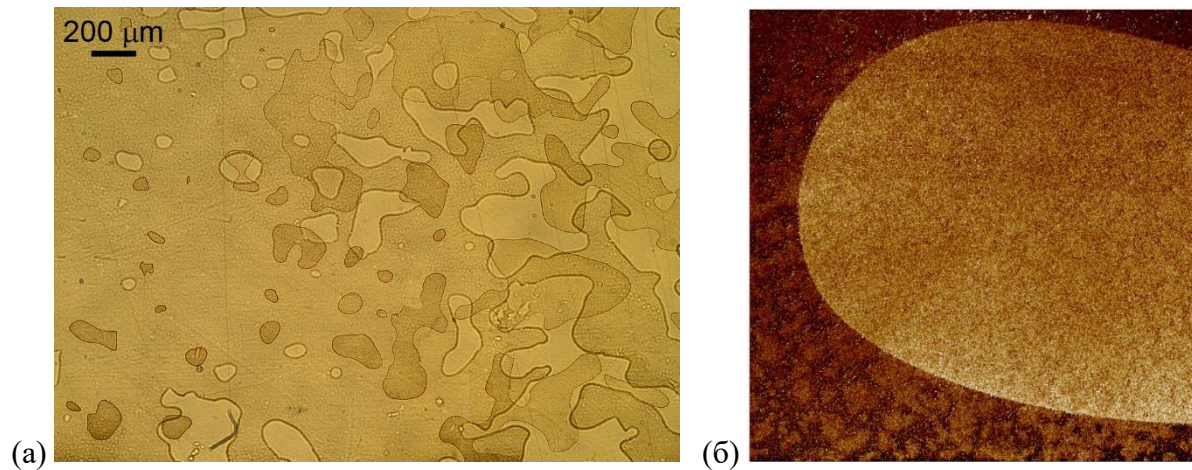


Рисунок 1. Визуализация исходной доменной структуры на полярных поверхностях монокристалла CVO: (а) оптическая микроскопия, (б) сканирующая микроскопия пьезоэлектрического отклика (размер скана 50x50 мкм²).

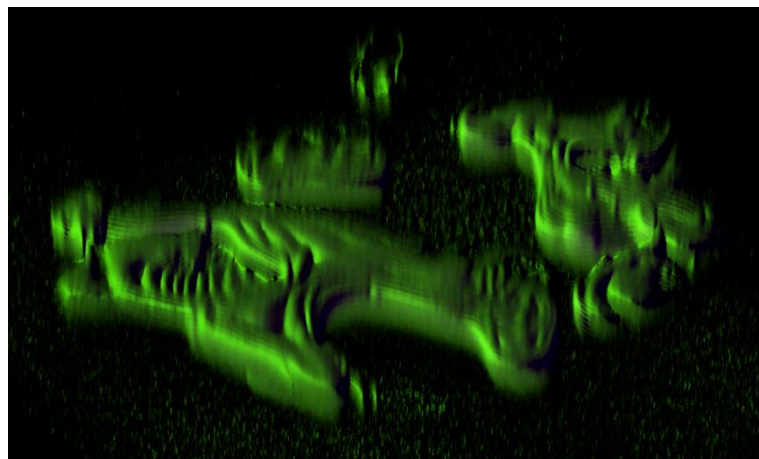


Рисунок 2. Визуализация исходной доменной структуры в объеме монокристалла CVO с помощью микроскопии генерации второй гармоники.

Таким образом, использование взаимодополняющих методов визуализации доменов позволило впервые комплексно исследовать исходную доменную структуру с заряженными доменными стенками, которая формируется в монокристаллах CVO после выращивания и охлаждения без поля.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ при финансовой поддержке РФФИ (Грант 20-02-00588).

1. A.M. Glass, S.C. Abrahams, A.A. Ballman, *Ferroelectrics* **17**, 579 (1978).
2. P. Bechthold, J. Liebertz, U. Deserno, *Optics Communications* **27**, 393 (1978).
3. Y. Sheng, A. Best, H.-J. Butt, W. Krolikowski, A. Arie, K. Koynov, *Opt. Express* **18**, 16539 (2010).

Катионное упорядочение и диэлектрические свойства кубических твердых растворов системы магнониобат свинца – магнониобат лантан

Э.А. Бикишев, Н.Д. Дармаева, И.Л. Шукаев, А.А. Побежимова

*Химический факультет Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
bea@sfnu.ru*

Установлено, что вплоть до 17.5 ат.% лантана твердые растворы остаются при комнатной температуре кубическими, наблюдается усиление признаков локального катионного упорядочения. При введении ~6.0-8.0 ат.% лантана обнаружены экстремумы концентрационных зависимостей температур диэлектрических максимумов, частотной дисперсии и параметров уравнения Фогеля-Фулчера.

Cation ordering and dielectric properties of cubic solid solutions of the lead magnoniobate - lanthanum magnoniobate system

E.A. Bikiyashev, N.D. Darmaeva, I.L. Shukaev, A.A. Pobezhimova

*Department of Chemistry, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia
bea@sfnu.ru*

It was found that up to 17.5 at.% lanthanum, solid solutions remain cubic at room temperature, and there is an increase in signs of local cationic ordering. At addition of 6.0-8.0 at.% lanthanum, extremes were found in the concentration dependences of the temperatures of dielectric maxima, frequency dispersion, and the parameters of the Vogel-Fulcher equation.

Во многих публикациях установлено, что гетеровалентное замещение атомов свинца на атомы лантана приводит к росту степени упорядоченности Mg^{2+}/Nb^{5+} . В то же время, и структурные, и диэлектрические свойства описаны на ограниченном круге материалов. Результаты нашего исследования показывают, что при этом не были выявлены важные обобщающие закономерности, принципиально определяемые степенью легирования и дополнительно зависящие от скорости охлаждения образцов после завершения спекания.

В данной работе по модифицированной колумбитной технологии были получены свободные от примесей пироклорных фаз твердые растворы $(1-x)PMN-xLMN$ в интервале $0 \leq x \leq 0.25$. Установлено, что вплоть до 17.5 ат.% лантана они сохраняют кубическую симметрию. В зависимости от режима охлаждения (с выключенной печью или со скоростью $5^\circ/\text{час}$ до 800°C) сверхструктурные рефлексы, соответствующие 1:1 В-катионному упорядочению, обнаружены при содержании ионов La^{3+} от 3 и 2 ат.%, соответственно. Однако их интегральная ширина поначалу значительно превосходит аналогичные значения для фундаментальных отражений, что не позволяет описать дифракционный профиль в предположении упорядочения по типу "random layer". Средние размеры областей когерентного рассеяния, рассчитанные из уравнения Шеррера по рефлексам $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ и (100), выравниваются только вблизи $x \approx 0.175$, что свидетельствует о постепенном переходе от упорядочения $(Mg)_B:(Nb)_B=1:1$ в наноразмерных кластерах к макроскопическому упорядочению $(Mg_{2/3}Nb_{1/3})_B:(Nb)_B=1:1$. Легирование и вызванные им структурные изменения приводят к постепенной трансформации диэлектрических характеристик. На фоне последовательного уменьшения диэлектрической восприимчивости температуры диэлектрических максимумов ($T_{\max}(\epsilon)$) проходят через минимум вблизи $x \approx 0.07$. Несмотря на увеличение параметра размытия δ , частотная дисперсия $T_{\max}(\epsilon)$ при $x \approx 0.07-0.08$ характеризуется максимумом, что коррелирует с экстремумами в концентрационных зависимостях энергии и температуры Фогеля-Фулчера. Ряд из этих закономерностей были обнаружены ранее в системах PMN-PMW, PFN-PMW, что позволяет высказать предположение о том, что в твердых растворах PMN-LMN при введении более 6-8 ат. La^{3+} , при активном переходе к макроскопической реализации 1:1-упорядочения проявляется неустойчивость к возникновению антиполярных ионных смещений.

Метод дифракции на углы, близкие к обратным для изучения пьезоэффекта

П.В. Гурьева¹, Н.В. Марченков^{1,2}, А.Н. Артемьев¹, Н.А. Артемьев³, А.Д. Беляев¹, А.А. Демкив¹, В.А. Шишков²

¹НИИЦ “Курчатовский институт”, 123182, Москва, Россия
poli.b3@gmail.com

²ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Россия

³KLA Corporation, 95035, Milpitas, USA

В работе представлены измерения пьезоэлектрического модуля d_{11} монокристалла $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. Пьезомодуль измерялся методом рентгеновской дифракции на углы, близкие к обратным. Эксперименты в подобных схемах очень чувствительны к относительному изменению постоянной решетки в кристаллах, вызванному внешними воздействиями.

Diffraction method at angle near backscatter to study piezoeffect

P.V. Gureva¹, N.V. Marchenkov^{1,2}, A.N. Artemev¹, N.A. Artemiev³, A.D. Belyaev¹, A.A. Demkiv¹, V.A. Shishkov²

¹NRC “Kurchatov institute”, 123182, Moscow, Russia
poli.b3@gmail.com

²Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, 119333, Moscow, Russia

³KLA Corporation, 95035, Milpitas, USA

This work presents measurements of the piezoelectric modulus d_{11} of a single crystal of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. The piezoelectric modulus was measured by x-ray diffraction by angles close to backscattering. Experiments in such schemes are very sensitive to relative changes in the lattice constant in crystals caused by external influences.

Знание о структуре кристаллических материалов является определяющим для улучшения характеристик существующих, а также создания новых материалов с выраженным пьезоэффектом. На данный момент наиболее полную структурную информацию дают рентгенодифракционные методы, позволяющие изучать атомное строение кристаллов, включая влияние температурных, механических, электромагнитных воздействий на исследуемые объекты. Однако поскольку такие воздействия вызывают зачастую слабые смещения атомов в кристаллической решетке по сравнению с разрешением современных лабораторных рентгеновских установок, возникает потребность в более мощных источниках и прецизионных методиках. На сегодняшний день синхротронные источники излучения на десятки порядков превосходят по яркости лабораторные источники и тем самым позволяют регистрировать с высокой точностью малые изменения в атомном строении кристаллов.

Одним из методов структурной диагностики является дифракция в геометрии обратного рассеяния [1-3]. Использование источника синхротронного излучения при ее реализации дает возможность в широком диапазоне с высокой точностью перестраивать энергию излучения, за счет чего создать условия дифракционного отражения при углах дифракции, максимально близких к 180° . По мере приближения к таким углам, как следует из закона Вульфа-Брэгга, резко возрастает чувствительность дифракционной картины к малым изменениям межатомных расстояний. Эксперименты в подобных схемах позволяют с высокой ($\sim 10^{-5} - 10^{-6}$) точностью определять относительные изменения постоянной решетки в кристаллах, что дает возможность количественно характеризовать функциональные свойства материалов (например, пьезоэлектрические), определяемые деформацией кристаллической решетки в результате внешних воздействий.

В работе представлены измерения пьезоэлектрического модуля d_{11} монокристалла лантан-галлиевого силиката (ЛГС - $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) [4-7] методом рентгеновской дифракции на углы, близкие к обратным.

Эксперименты проводились на станции EXAFS-D Курчатовского источника синхротронного излучения (СИ) [8].

Кристаллы были выращены методом Чохральского компанией «ФОМОС-Материалы» (Москва, Россия). Для подачи внешнего электрического поля на кристаллы были нанесены серебряные электроды толщиной 70 нм с подслоем из 30 нм хрома для лучшей адгезии. Измерения проводились при использовании длины волны излучения $\lambda = 1.167\text{\AA}$. При выбранной длине волны угол дифракции для отражения ЛГС (770) составил $2\Theta = 178.23^\circ$. На кристалл ЛГС (770) подавалось внешнее электрическое поле ($+997.7 \pm 0.4$ В и -999.3 ± 0.4 В (рис. 1-2). Среднее значение сдвига дифракционной кривой при приложении напряжения в $+997.7$ В составило 118.5 ± 1.4 угл.с. Сдвиг при напряжении -999.3 В составил 121.2 ± 1.4 угл.с. Данным сдвигам соответствует изменение межплоскостного расстояния $\Delta d/d = 1.04 \times 10^{-5}$. Пьезоэлектрические модули составили $|d_{11}| = 6.32 \times 10^{-12}$ Кл/Н ($+997.7$ В) и $|d_{11}| = 6.53 \times 10^{-12}$ Кл/Н (-999.3 В). Абсолютная ошибка составила 0.08×10^{-12} Кл/Н.

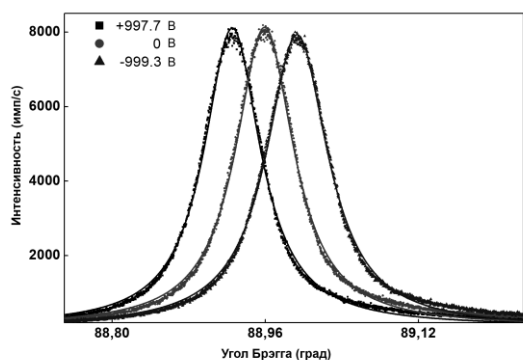


Рис. 1. Пример сдвига кривых дифракционного отражения монокристалла ЛГС (770) в результате обратного пьезоэффекта.

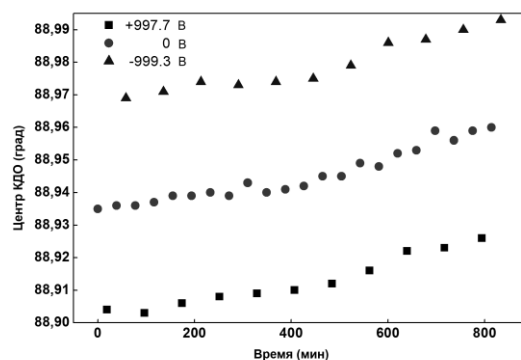


Рис. 2. Угловое положение центров кривых дифракционного отражения (КДО) монокристалла ЛГС (770) измеренные при циклической подаче электрического поля разной полярности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90136\19.

1. Freund and J. Schneider, *J. of Crystal Growth* **13/14**, p.247-251 (1972).
2. S. Caticha-Ellis, R. Boyce and H. Winick, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, A291, 132-134 (1990).
3. M.G. Honnicke et al., *J. Appl. Cryst.* **37**, 451-454 (2004).
4. J. Bohm et al., *Journal of Crystal Growth* **216**, 293-298 (2000).
5. D. Irzhakand, D. Roshchupkin, *AIP ADVANCES*, **3**, 102108 (2013).
6. D. Irzhakand and D. Roshchupkin, *Appl. Cryst.* **51**, 1174–1181 (2018).
7. P.V. Gureva, N.V. Marchenkov, A.N. Artemev, et al., *J. Appl. Cryst.* **53**, 734-740 (2020).
8. <http://kcsni.nrcki.ru/pages/main/sync/index.shtml>

Анизотропия второй оптической гармоники в сферолитных сегнетоэлектрических структурах

А.С. Елшин¹, Е.Д. Мишина¹ И.П. Пронин², С.В. Сенкевич²

¹*МИРЭА – Российский технологический университет, 119454, Москва, Россия
elshin_andrew@mail.ru*

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

Исследуются азимутальные зависимости сигнала второй оптической гармоники от кристаллизованных областей (сферолитов) сегнетоэлектрической фазы в пленках цирконата-титаната свинца. Эти зависимости в разных областях одного сферолита имеют различную форму, что несет информацию о различии кристаллографических направлений и/или фаз.

Anisotropy of the second optical harmonic in spherulite ferroelectric structures

A.S. Elshin¹, E.D. Mishina¹ I.P. Pronin², S.V. Senkevich²

¹*MIREA–Russian Technological University, 119454, Moscow, Russia
elshin_andrew@mail.ru*

²*Ioffe Institute, 194021, St. Petersburg, Russia*

The azimuthal dependencies of the second optical harmonic signal from the crystallized regions (spherulites) of the ferroelectric phase in the zirconate-titanate lead films are investigated. These dependencies have different shapes in different regions of the same spherulite, which provides information about the difference in crystallographic directions and/or phases.

Анализ азимутальных зависимостей второй оптической гармоники (ГВГ) является достаточно простым и эффективным методом для детектирования различных фаз и направлений поляризации в сегнетоэлектрических материалах [1, 2].

Азимутальные зависимости ГВГ измерялись с помощью конфокального микроскопа с заводом лазерного луча с длиной волны 800 нм и длительностью импульса порядка 100 фс. Использовалась геометрия на отражение под нормальным углом. Вращались одновременно плоскости входной и выходной поляризации луча при неподвижном образце.

В эксперименте использовалась пленка цирконата-титаната свинца с соотношением атомов циркония/титана 54/46 на подложке из ситалла. Кристаллизация в пленке происходила таким образом, что в результате сегнетоэлектрическая фаза заняла не всю площадь. В пленке имелись отдельные островки перовскитной фазы круглой формы, проросшие из единого центра кристаллизации и находящиеся в окружении centrosymmetric фазы. В пленках с таким соотношением атомов наблюдалась смесь моноклинной (Cm) и тетрагональной (P4mm) фаз [3].

Азимутальные зависимости ГВГ были измерены для серии областей одного сферолита, находящихся на окружности меньшего диаметра, чем сам сферолит (Рис. 1а). Полученные зависимости имели шестилепестковую симметрию с различной интенсивностью трех пар лепестков (Рис. 1б). Направления лепестков совпадали для всех областей. В результате сферолит можно разделить на три примерно равных сектора, в каждом из которых преобладала одна пара лепестков. Одна из пар (90-270 на рис 1а) показала в 2 раза меньшую максимальную интенсивность, чем другие.

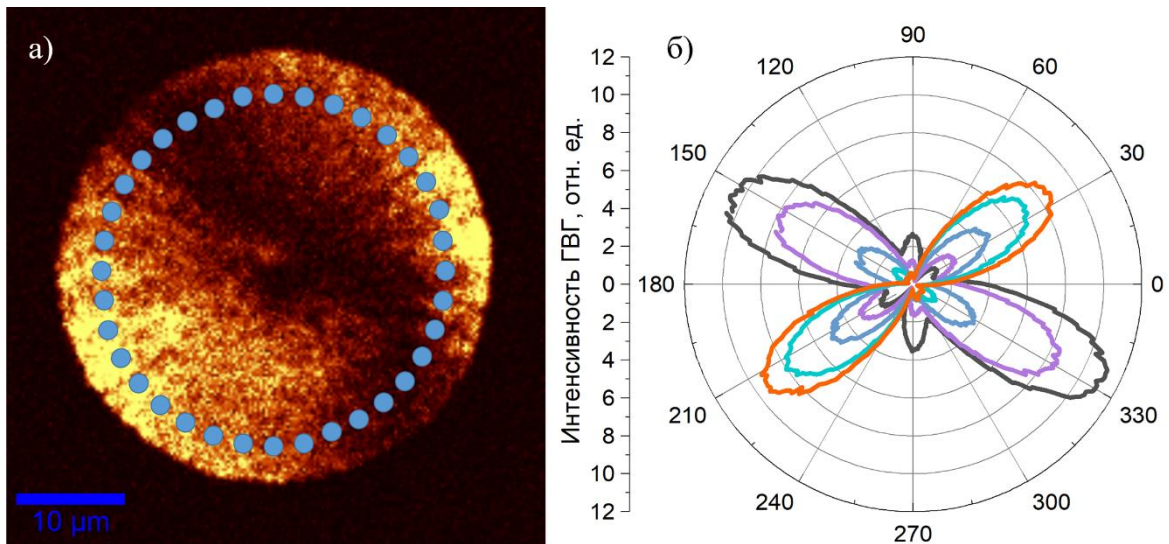


Рисунок 1. Нелинейно-оптическое изображение сферолита (а). Серия синих точек показывает расположение областей, для которых измерялись азимутальные зависимости. Пример пяти зависимостей с различной формой (из 72 для одного сферолита) при параллельных плоскостях пропускания поляризатора и анализатора (б).

1. J.S. Wang, K.J. Jin, J.X. Gu, Q. Wan, H.B. Yao, G.Z. Yang, *Scientific Reports*, **7**(1), 1-6 (2017).
2. J. Nordlander, G. De Luca, N. Strkalj, M. Fiebig, M. Trassin, *Applied Sciences*, **8**(4), 570 (2018).
3. V.P. Pronin, D.M. Dolgintsev, V.V. Osipov, I.P. Pronin, S.V. Senkevich, E.Y. Kaptelov, *MS&E*, **387**, 012063 (2018).

Исследование пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических свойств рацемических кристаллов дифенилаланина

П.С. Зеленовский^{1,2}, М. Либерато³, В.С. Корнилова¹,
К.Н. Романюк², А.С. Нураева¹, В.В. Южаков¹, С. Копыл², А. Холкин^{1,2}

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

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

³Институт химии, Университет Сан Пауло, 05508-000, Сан Пауло, Бразилия

Исследованы структура, тепловые, механические и пьезоэлектрические свойства рацемических кристаллов дифенилаланина, образованных молекулами дипептида различной хиральности. Наличие пьезоэлектрического отклика и петель гистерезиса указывают на сегнетоэлектрические свойства кристаллов.

Investigation of piezoelectric and ferroelectric properties of racemic crystals of diphenylalanine

P. Zelenovskiy^{1,2}, M. Liberato³, V.S. Kornilova¹,
K.N. Romanyuk², A.S. Nuraeva¹, V.V. Yuzhakov¹, S. Kopyl², A. Kholkin²

¹Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia
zelenovskiy@urfu.ru

²Department of Physics & CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, 3810-193, Aveiro, Portugal

³Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Paulo, Brazil

The structure, thermal, mechanical, and piezoelectric properties of diphenylalanine racemic crystals composed of molecules of different chirality are studied. Observed piezoelectric response and hysteresis loops indicate the presence of the ferroelectric properties.

Сокристаллизация представляет собой объединение двух различных пептидов или аминокислот в единую упорядоченную кристаллическую структуру. Сокристаллы могут обладать лучшими стабильностью, механическими и различными функциональными свойствами по сравнению с монокристаллами индивидуальных компонент [1]. Однако не из всех строительных блоков (пептидов или аминокислот) можно образовать сокристаллы. Недавно было выведено феноменологическое правило, согласно которому, сокристаллизация возможна для аминокислот, кристаллы которых обладают близкими межплоскостными расстояниями [2].

Частным случаем таких строительных блоков являются энантиомеры. Несмотря на то, что энантиоочистые соединения имеют принципиальное значение для биомедицинских применений, поскольку имеют различную биологическую активность [3], функциональные свойства рацемических соединений в некоторых случаях могут в лучшую сторону отличаться от свойств кристаллов индивидуальных энантиомеров [1]. Так, например, неполярные кристаллы L-аланина приобретают пьезоэлектрические свойства при их легировании противоположным энантиомером [4]. Пьезообразователи на основе рацемических кристаллов DL-аланина генерируют до двух раз большее напряжение, чем энантиоочистые кристаллы [5]. Супрамолекулярные гели, состоящие из смеси энантиомеров, показывают улучшенные механические свойства и тепловую стабильность [6,7]. Модуль Юнга рацемических кристаллов фенилаланина в несколько раз выше, чем у кристаллов чистых энантиомеров [1].

Недавно наша группа обнаружила, что энантиоочищенные микротрубки L- и D-дифенилаланина (H-Phe-Phe-OH, FF) обладают различной кристаллической структурой и кинетикой роста [8]. Поэтому исследование структуры и свойств рацемических кристаллов дифенилаланина (LDFF) является естественным продолжением начатых ранее исследований. В данной работе впервые продемонстрирована возможность образования сокристаллов (рацемических структур) LDFF, изучены их кристаллическая структура, а также тепловые, механические и пьезоэлектрические свойства.

Кристаллы LDFF имеют вид длинных тонких лент с характерной толщиной 0.7 мкм и шириной до 30 мкм. Рентгеноструктурный анализ показал, что молекулы FF образуют кристаллическую структуру с симметрией $P2_1$, близкую к структуре кристалла фенилаланина [9]. Исследования методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии выявили увеличение температур циклизации и разрушения молекул FF в составе кристаллов LDFF по сравнению с энантиоочищенными микротрубками FF на 60 и 10 °С, соответственно. Модуль Юнга таких кристаллов составил 9.8 ± 0.8 ГПа, а микротвердость 0.09 ± 0.01 ГПа, что близко к значениям, наблюдавшимся ранее для микротрубок FF [10].

Предварительные измерения, проведенные методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика, показали наличие в кристаллах LDFF вертикального отклика величиной до 160 пм. Анализ зависимости отклика от приложенного напряжения позволил оценить пьезоэлектрический коэффициент около 7.8 ± 0.7 пм/В. Особый интерес представляет наличие у кристаллов LDFF пьезоэлектрического гистерезиса. Несмотря на заметный вклад электростатических взаимодействий, изменение фазы пьезоэлектрических колебаний на 180° может быть связано с переключением поляризации и свидетельствовать о наличии у кристалла сегнетоэлектрических свойств. Требуется дополнительное исследование этого эффекта.

В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии», УрФУ.

1. S. Bera, B. Xue, P. Rehak, G. Jacoby, W. Ji, L.J.W. Shimon, et al., *ACS Nano* **14**, 1694–1706 (2020).
2. S. Bera, S. Mondal, Y. Tang, G. Jacoby, E. Arad, et al., *ACS Nano* **13**, 1703–1712 (2019).
3. S.F. Mason, *Nature* **311**, 19–23 (1984).
4. E. Meirzadeh, I. Azuri, Y. Qi, D. Ehre, A. M. Rappe, M. Lahav, et al., *Nat. Commun.* **7**, 13351 (2016).
5. S. Guerin, J. O'Donnell, E.U. Haq, C. McKeown, C. Silien, et al. *Phys. Rev. Lett.* **122**, 047701 (2019).
6. D.A. Tomasson, D. Ghosh, Z. Kržišnik, L.H. Fasolin, et al., *Langmuir* **34**, 12957–12967 (2018).
7. K.J. Nagy, M.C. Giano, A. Jin, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 14975–14977 (2011).
8. P.S. Zelenovskiy, A.S. Nuraeva, S. Kopyl, et al., *Cryst. Growth Des.* **19**, 6414–6421 (2019).
9. F.S. Ihlefeldt, F.B. Pettersen A.von Bonin, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 13600 (2014).
10. P. Zelenovskiy, V. Yuzhakov, S. Vasilev, et al., *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **256**, 012012 (2017).

К исследованию электрических полей, создаваемых зондом СЗМ в монокристаллах ниобата лития, методом конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния

П.С. Зеленовский, Д.О. Аликин, В.И. Пряхина, М.С. Небогатиков, В.Я. Шур

*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000, Екатеринбург, Россия
zelenovskiy@urfu.ru*

Исследовано смещение частоты 19 линий в спектрах комбинационного рассеяния света монокристаллов ниобата лития в однородном электрическом поле. Полученные результаты использованы для оценки величины компонент поля под зондом сканирующего зондового микроскопа.

On the study of electric fields created by AFM tip in lithium niobate single crystals by confocal Raman microscopy

P. Zelenovskiy, D. Alikin, V.I. Pryakhina, M.S. Nebogatikov, V. Ya. Shur

*Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia
zelenovskiy@urfu.ru*

Frequency shift of 19 lines in Raman spectra of lithium niobate single crystal under the action of homogeneous electric fields is studied. Obtained results were applied to determine the values of the electric field components under the tip of atomic force microscope.

Известно, что вблизи доменных стенок в монокристаллах ниобата лития (НЛ) происходит смещение частоты линий $E(\text{TO}_1)$, $E(\text{TO}_8)$ и $A_1(\text{LO}_4)$ в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) [1]. Этот эффект был связан с влиянием остаточных деполяризующих полей вблизи доменных стенок [1,2], которые приводят к возникновению в кристалле механических напряжений за счет обратного пьезоэлектрического эффекта. Проведенные позднее измерения спектров КРС под действием однородного электрического поля, сонаправленного со спонтанной поляризацией [3], показали, что смещения спектральных линий соответствуют величинам, наблюдавшимся вблизи доменных стенок. Обнаруженные эффекты свидетельствуют о том, что спектроскопия КРС может быть использована для определения величин электрических полей в сегнетоэлектрических кристаллах.

В линейном приближении изменение частоты k -й колебательной моды под действием внешнего электрического поля можно записать в виде: $\Delta\omega_k = \beta_{k1}E_1 + \beta_{k2}E_2 + \beta_{k3}E_3$, где $\Delta\omega_k$ – смещение частоты k -й моды, β_{ki} – коэффициенты смещения частоты k -й моды под действием i -й компоненты поля. Возможность использования линейного приближения подтверждается проведенными ранее экспериментами [3]. Таким образом, измеряя смещение частоты минимум трех колебательных мод одновременно, можно вычислить величины всех компонент электрического поля. Однако для этого необходимо знать матрицу коэффициентов β_{ki} , которые должны быть определены из эксперимента.

В данной работе исследовано смещение частоты 19 линий в спектрах КРС монокристаллов ниобата лития, легированного 5% MgO, НЛ, вырезанных перпендикулярно различным осям кристалла – X, Y и Z, в однородном электрическом поле, и определена полная матрица коэффициентов β_{ki} . К ячейке с жидкими электродами прикладывался биполярный импульс треугольной формы с максимальным напряжением ± 5 кВ, одновременно измерялись спектры КРС с шагом 0.2-0.32 с. Спектры КРС измерялись в 9 различных поляризационных геометриях с помощью конфокального микроскопа WITec Alpha 300 AR (Германия), оснащенного He-Ne лазером с длиной волны 633 нм и максимальной мощностью 37 мВт. Рассеянное кристаллом излучение разлагалось в спектр

при помощи дифракционной решетки 600 штрих/мм со спектральным разрешением 1.9 см^{-1} и регистрировалось CCD камерой.

Большинство колебательных мод демонстрируют слабо выраженную зависимость от величины и знака приложенного поля. Величина смещения в максимальном поле ($\pm 5 \text{ кВ}$) редко превышает 1 см^{-1} . Благодаря синхронизации спектральных измерений и приложения электрического поля стало возможным построить зависимости частоты спектральных линий от величины прикладываемого поля. Для всех исследованных колебательных мод во всех поляризационных геометриях наблюдалась линейная зависимость частоты спектральной линии от электрического поля, что позволило аппроксимировать эти зависимости линейной функцией и определить коэффициенты β_{ki} для всех обнаруженных спектральных линий. Значения коэффициентов β_{kz} из работы [3] близки по абсолютной величине к тем, что получены в данной работе, однако имеют противоположный знак. Вероятно, это связано с противоположным направлением полярной оси Z в этих экспериментах относительно направления электрического поля.

Обнаружено, что X -компонента поля оказывает очень слабое влияние на частоты всех спектральных линий. Вероятно, это связано с тем, что ось X в кристалле ориентирована перпендикулярно плоскости зеркального отражения, что приводит к симметричной компенсации смещений атомов вдоль этого направления. В то же время Y -компонента поля оказывает максимальное влияние на положения линий в спектре, в 2-3 раза большее, чем Z -компонента. Максимальная чувствительность колебательных мод типа $E(TO)$ наблюдается в поляризационной геометрии со скрещенными поляризатором и анализатором. Поэтому для определения величины и распределения электрического поля в кристалле желательно использовать именно эту геометрию. Для вычисления компонент поля лучше всего подходят линии $E(TO_1)$, $E(TO_6)$ и $E(TO_8)$. Эти линии обладают максимальной чувствительностью ко всем компонентам поля. Линия же $A_1(LO_4)$, исследованная в ранних работах [1,2], напротив, обладает очень низкой чувствительностью к Z -компоненте поля, чем объясняется практически полное отсутствие её смещения вблизи доменных стенок.

Полученные результаты использованы для оценки величины компонент поля под зондом сканирующего зондового микроскопа (СЗМ). С помощью системы уравнений и полученных коэффициентов β_{ki} были определены величины компонент электрического поля под зондом. Однако зафиксировать значимых изменений компонент поля в эксперименте не удалось. Компьютерное моделирование показало, что деформация зонда в процессе сканирования и наличие поверхностного диэлектрического слоя приводят к значительному снижению электрического поля под зондом СЗМ. При этом среднее поле, приходящееся на объёма сбора данных методом КРС (200 нм), составляет около $0,95 \times 10^6 \text{ В/м}$, что оказывается меньше уровня шума метода: около $5 \times 10^6 \text{ В/м}$. Таким образом, для определения величины компонент электрического поля, создаваемого зондом СЗМ, требуется существенно повысить чувствительность метода КРС. В дальнейшем планируется использовать более стабильный лазер, который, по-видимому, является основным источником шума.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-72-10076). В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии», УрФУ.

1. P. Zelenovskiy, V. Shur, D. Kuznetsov et al, *Ferroelectrics* **398**, 34 (2010).
2. П.С. Зеленовский, В.Я. Шур, Д.К. Кузнецов и др., *ФТТ*, **53**, 106 (2011).
3. G. Stone, B. Knorr, V. Gopalan, V. Dierolf, *Phys. Rev. B* **84**, 134303 (2011).

Новое явление в сегнетоэлектрике триглицинсульфате: влияние слабого магнитного поля на диэлектрические свойства

Е.С. Иванова¹, Е.А. Петржик¹, А.П. Еремеев^{1,2}, Р.В. Гайнутдинов¹, А.В. Лашкова¹, Т.Р. Волк¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Россия
ivanova.el.ser@gmail.com

²Физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

Проведены сравнительные исследования влияние постоянного магнитного поля на макро- и наноскопические свойства кристаллов TGS номинально чистых и с примесью хрома с использованием комбинации электрофизических методов и методов сканирующей зондовой микроскопии.

New phenomena in ferroelectric triglycinesulfate: influence of a weak magnetic field on dielectric properties

E.S. Ivanova¹, E.A. Petrzhik¹, A.P. Eremeyev^{1,2}, R.V. Gainutdinov¹, A.V. Lashkova¹, T.R. Volk¹

¹Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, 119333, Moscow, Russia
ivanova.el.ser@gmail.com

²Physical Faculty of Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia

Comparative studies of the effect of a constant magnetic field on the macro- and nanoscopic properties of TGS crystals (nominally pure and doped with chromium) using a combination of electrophysical methods and scanning probe microscopy methods were performed.

Триглицинсульфат (TGS) со времен открытия его сегнетоэлектрических свойств Маттиасом и Ремейкой в 1956 году привлекает к себе интерес исследователей. Это связано с тем, что сегнетоэлектрические свойства TGS проявляются при комнатной температуре ($T_c=49^\circ\text{C}$), кристаллы как номинально чистые, так и с различными примесями достаточно легко выращивать, в том числе больших размеров, а диэлектрические свойства наилучшим образом описываются феноменологической теорией Ландау. Именно такой давно известный и хорошо изученный модельный кристалл был выбран нами для исследования влияния постоянного магнитного поля на свойства сегнетоэлектриков. В результате был обнаружен новый физический эффект – долговременное изменение диэлектрических свойств TGS после магнитной экспозиции. Свойства полярных сколов TGS позволили с помощью исследования их топографии методом АСМ связать магнитостимулированное изменение диэлектрических свойств с изменением дефектной структуры кристаллов.

Кристаллы TGS и TGS+Cr были выращены в Институте кристаллографии методом изотермического испарения при температуре, меньшей температуры фазового перехода. Концентрация ионов хрома в образцах TGS+Cr определялась по данным масс-спектрометрии и составила $2 \cdot 10^{-4}$ вес. %.

Изучалось влияние постоянного магнитного поля на диэлектрические свойства (температурные зависимости диэлектрической проницаемости и P - E петли диэлектрического гистерезиса), а также на доменную структуру и на топографию поверхности свежих сколов TGS и TGS+Cr. Для этого образец помещался на 20 мин в однородное постоянное магнитное поле 2 Тл, создаваемое электромагнитом с ориентацией полярной оси образца Y нормально вектору магнитной индукции B , а $X||B$.

При исследовании топографии поверхности (010) свежих сколов кристаллов было обнаружено, что магнитное воздействие существенно меняет распределение элементов нанорельефа TGS+Cr: средний диаметр уменьшается, достигая наименьшего значения

через сутки после магнитной экспозиции, а затем возвращаясь к исходному значению. При этом доля площади, занимаемая элементами нанорельефа остается неизменной.

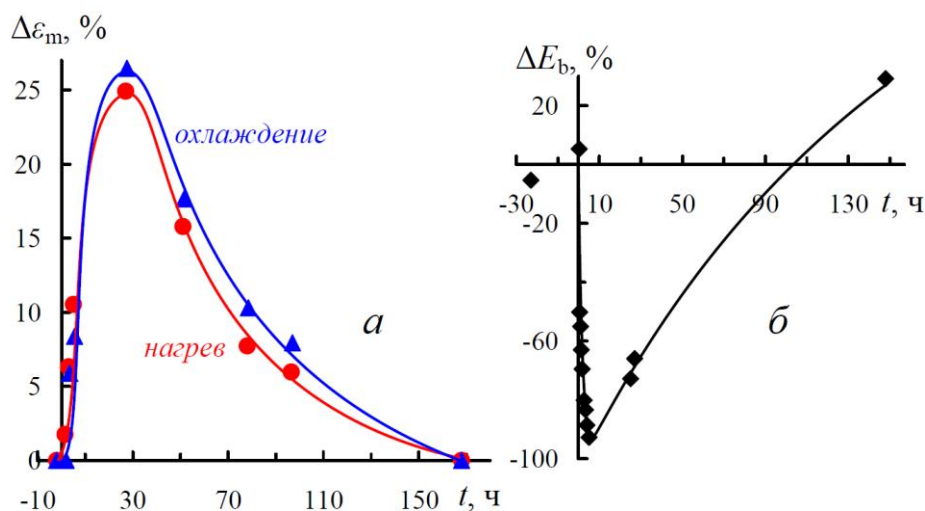


Рисунок 1. Относительное изменение: *а* - максимума диэлектрической проницаемости вблизи фазового перехода и *б* - поля смещения *P-E* петли гистерезиса от времени, прошедшего после экспозиции TGS в постоянном магнитном поле.

Для кристаллов TGS и TGS+Cr были измерены температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ при нагревании и охлаждении в температурном интервале 23–60°C до и несколько раз после приложения магнитного поля. Максимальное значение диэлектрической проницаемости в области фазового перехода заметно увеличивается после магнитного воздействия. Наибольшие изменения происходят через сутки и достигают 25 % (рис. 1а). Постоянное магнитное поле влияет и на параметры петли *P-E* гистерезиса кристаллов TGS+Cr: петля симметризуется, уменьшаются коэрцитивное E_c и смещающее E_b поля (рис. 1б). Сравнение номинально чистого TGS и TGS+Cr показало, что оба кристалла магниточувствительны, но отличаются по продолжительности эффекта и по времени достижения максимальных изменений.

Ранее было показано [1], что нанорельеф полярного скола TGS отражает степень дефектности кристалла. Поэтому совпадение времен максимальных изменений диэлектрических свойств и размеров элементов нанорельефа указывает на то, что магнитное поле вызывает перестройку дефектной структуры, которая и приводит к изменению диэлектрических свойств сегнетоэлектриков. Неизменность доли площади, занимаемой элементами нанорельефа, говорит о том, что магнитное воздействие не приводит к образованию новых дефектов, а лишь изменяет уже имеющиеся. Для объяснения трансформации дефектных комплексов в TGS в магнитном поле можно использовать выводы подробно изученного магнитопластического эффекта [2-5]. Тем более, что нами было показано, что магнитостимулированное изменение механических свойств TGS происходит аналогично изменению его диэлектрических свойств.

1. Н. В. Белугина, Р. В. Гайнутдинов, А. Л. Толстихина, В. В. Долбинина, Н. И. Сорокина, О. А. Алексеева, *Кристаллография* **56**, 1139 (2011).
2. В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, М.В. Колдаева, Е.А. Петржик, *Кристаллография* **48**, 826 (2003).
3. Ю.И. Головин, *ФТТ* **46**, 769 (2004).
4. Р.Б. Моргунов, *УФН* **174**, 131 (2004).
5. V.I. Alshits, E.V. Darinskaya, M.V. Koldaeva, E.A. Petrzhik, *Magnetoplastic effect in nonmagnetic crystals. In: Dislocations in Solids* (Ed. J.P. Hirth. Elsevier, Amsterdam) **14**, 333-437 (2008).

Релаксация деформации при статическом обратном флексоэлектрическом эффекте в монокристалле КТaO₃

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Россия
oed1990@gmail.com

С помощью интерферометра-микроскопа исследована неоднородная деформация в тонких монокристаллических пластинах КТaO₃, индуцированная импульсами электрического поля большой длительности. Предложен механизм релаксации флексоэлектрического отклика, обусловленный движением заряженных дефектов.

The strain relaxation under static converse flexoelectric effect in КТaO₃ single crystal

E.D. Obozova, V.G. Zalesskii, A.D. Polushina, P.P. Syrnikov

Ioffe Institute, 194021, Saint-Petersburg, Russia
oed1990@gmail.com

Inhomogeneous strain in КТaO₃ single-crystal thin plates induced by electric field pulses with long duration was studied. We proposed a probable mechanism of converse flexoelectric response relaxation taking into account an electromechanical coupling associated with mobile charged defects.

Флексоэлектрический эффект описывает взаимную связь между поляризацией диэлектрика и его неоднородной деформацией. Эффект становится значительным в объектах микро- и наноскопического масштаба, поэтому исследования флексоэлектрического эффекта в тонких пленках мотивированы перспективой применения этого эффекта в интегральной электронике и др. технологиях [1]. Флексоэлектрические тензоры были теоретически рассчитаны для хорошо известных перовскитов (SrTiO₃, BaTiO₃ и т. д.), поскольку эффект может достигать наибольших величин в сегнетоэлектриках и родственных материалах. Несмотря на то, что кристаллы КТaO₃ (КТ) является благоприятным для флексоэлектрических исследований, флексоэлектрические тензоры этого соединения еще не определены экспериментальными методами.

Деформация сферического изгиба монокристаллических пластин КТ толщиной 140 мкм, шириной 5-7 мм, индуцированная треугольными или трапециевидными импульсами электрического поля с большой длительностью, измерялась с помощью оптического интерферометра-микроскопа [2]. Оценка эффективного поперечного флексоэлектрического коэффициента дает величину $\tilde{\mu}_{12} \approx 2.0$ мкКл м⁻¹. Исследование релаксации деформации после выключения поля или после снятия локального механического напряжения, дает времена релаксации $\tau_{\text{relax}} = 1.8, 2.4$ с или $\tau_{\text{relax}} = 8, 20$, соответственно.

Мы предполагаем, что высокое значение статического флексоэлектрического коэффициента и релаксация деформации после выключения поля могут быть вызваны дополнительным электромеханическим вкладом, связанным с дрейфом, диффузией и неоднородной концентрацией подвижных заряженных дефектов, например, кислородных вакансий [3].

1. A.K. Tagantsev, P.V. Yudin, *Flexoelectricity in solids* (World Scientific Publishing Co., Singapore), (2017).
2. V.G. Zalesskii et al., *Instruments and Experimental Techniques* **62**, 823 (2019).
3. A.N. Morozovska et al., *Phys. Rev. B* **83**, 195313 (2011).

Исследование диэлектрического отклика и поляризации в монокристаллах $\text{PbCo}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$

А.Д. Полушина, Е.Д. Обозова, Н.С. Петрова, В.Г. Залесский, С.Г. Лушников

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе, Политехническая 26, 194021, Санкт-Петербург, Россия
nasa 96@yandex.ru

Представлены результаты исследований частотно-зависимого диэлектрического отклика и поляризации в диапазоне температур 77–400 К в монокристаллах $\text{PbCo}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (РСТ), выращенных методом спонтанной кристаллизации. Предполагается, что в РСТ в области низких температур реализуется фазовое расслоение.

Study of dielectric response and polarization in $\text{PbCo}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ single crystals

A.D. Polushina, E.D. Obozova, N.S. Petrova, V.G. Zalesskii, and S.G. Lushnikov

Ioffe Institute, Politekhnikeskaya 26, 194021, Saint-Petersburg, Russia
nasa 96@yandex.ru

The frequency-dependent dielectric response and polarization in the temperature range 77–400 K in $\text{PbCo}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (PCT) crystals grown by spontaneous crystallization have been studied. It is assumed that in the low temperature region the phase separation is realized.

Семейство сложных перовскитов с общей формулой $\text{AB}'\text{V}''\text{O}_3$ и твердых растворов на их основе насчитывает более 1500 соединений, которые демонстрируют широкий спектр физических состояний: сегнетоэлектрики, релаксорные сегнетоэлектрики и т.д. [1-3]. Особый интерес вызывают составы, в которых один из ионов в В-позиции обладает переменной валентностью и является магнитоактивным. Некоторые соединения из этой группы являются релаксорами-мультиферроиками ($\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$) [1], в некоторых наблюдается фазовое расслоение ($\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PCN) [3].

Монокристаллы $\text{PbCo}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (РСТ) принадлежат к указанному семейству релаксорных сегнетоэлектриков с магнитоактивным ионом Со в В- подрешетке перовскита. Согласно первым исследованиям [2], кристаллы РСТ обладают кубической симметрией $R\bar{3}m$ с параметром ячейки 4.01 Å. Было показано, что в окрестности 133 К наблюдается широкий максимум $\varepsilon'(T)$, который характерен для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом. При этом не были получены данные о температурном смещении максимумов в диэлектрическом отклике кристалла в зависимости от частоты, а исследования поляризационного отклика на внешнее электрическое поле оказались невозможными из-за малой ширины петель гистерезиса [2]. Интерес к этому соединению определяется тем, что РСТ является «ближайшим родственником» $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, в котором аномалии диэлектрических свойств обусловлены формированием локальных областей фазового расслоения. В работе [3] было показано, что туннелирование e_g - электронов между ионами Co^{2+} и Co^{3+} и непрерывное переключение их валентности и валентности ионов Nb^{5+} ответственны за фазовое расслоение. Можно предположить существование схожих механизмов, определяющих динамику решетки кристаллов РСТ. Это мотивировало нас провести детальное исследование диэлектрического отклика и поведение поляризации монокристаллов РСТ.

Монокристаллы РСТ в виде параллелепипедов черного цвета, с характерными размерами $2 \times 2 \times 3$ мм³ были выращены методом спонтанной кристаллизации из расплава. Методом рентгенофлюоресцентного анализа был подтвержден состав соединения. С помощью рентгеноструктурного анализа определен параметр кубической ячейки $a=4.06$ Å. Для экспериментов были выбраны кристаллы хорошего качества, золотые электроды были нанесены на полированные поверхности РСТ типа (100). Температурные зависимости

диэлектрической проницаемости измерялись в диапазоне частот от 12 Гц до 100 кГц и температур 77-400 К. Полярное состояние кристалла РСТ исследовалось с помощью термостимулированной деполяризации (ТСД), поскольку метод позволяет установить полярное состояние в сегнетоэлектриках с большой удельной проводимостью. Измерения тока деполяризации проводились по стандартной схеме: 1) охлаждение в поляризующем поле 1 кВ/см в интервале температур от 400 до 77 К; 2) выдержка в замкнутом состоянии для устранения приэлектродного заряда в течение 30 мин при 77 К; 3) нагрев кристалла в замкнутом состоянии с измерением тока деполяризации с постоянной скоростью 4 К/мин от 77 до 450 К.

Температурная зависимость действительной части диэлектрического отклика демонстрирует три аномалии: i) широкий частотозависимый максимум в окрестности 350 К, ii) широкий максимум без заметной частотной дисперсии в окрестности 183 К, и iii) слабый максимум при 105 К. Дополнительно к указанным аномалиям можно выделить еще один максимум в окрестности 270 К, заметный на высоких частотах. Низкотемпературная аномалия, по-видимому, связана с существованием фазового перехода при $T_1 = 105$ К. Полученные зависимости $\epsilon'(T)$ не согласуются с результатами, представленными в работе [2]. Эти различия связаны с особенностями технологии роста кристаллов РСТ, поскольку в работе [2] авторы использовали выращивание кристаллов РСТ через керамическую стадию, в то время как в нашем случае использовалась кристаллизация из расплава, минуя стадию приготовления керамики. Рентгеноструктурный анализ показал как высокое качество кристаллов РСТ, так и различия в наших и опубликованных [2] параметрах ячейки: $a=4.06$ А против $a=4.01$ А.

Исследования кристалла РСТ с помощью ТСД показали, что в окрестности температуры 221-235 К имеется максимум тока деполяризации, соответствующей наибольшему изменению остаточной поляризации с изменением температуры. Интегрирование плотности тока ТСД выявило область существования остаточной поляризации, при температуре ниже 270 К. Величина поляризации после охлаждения в поле 1кВ/см достигает 9.5-10 мкКл/см².

По аналогии с моделью PCN [3] мы предполагаем существование фазового расслоения в РСТ в области низких температур. Замена ионов Nb^{5+} на Ta^{5+} в В"- положениях в кристаллах $PbCo_{1/3}V^{2/3}O_3$, достаточно близких по свойствам и ионным радиусам, существенно влияет на поведение действительной и мнимой частей диэлектрического отклика. При этом температурное поведение тока деполяризации и остаточной поляризации в этих кристаллах аналогично. Мы предполагаем дальнейшее развитие наших исследований, и в первую очередь проводимости в кристаллах РСТ. Это позволит нам сравнить результаты в РСТ с тем, что наблюдалось в кристаллах PCN. Между тем, по аналогии с моделью PCN [3], мы предполагаем существование фазового расслоения в РСТ в области низких температур, связанного изменением валентности ионов Со в окрестности $T_1 = 105$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований: № 18-502-51050 и № 18-02-01084.

1. Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов и др., *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики* (Л.: Наука) (1971).
2. В.А. Боков, И.Е. Мыльникова, *ФТТ* **2**, 2428 (1961).
3. Б.Х. Ханнанов. и др., *ЖЭТФ* **130**, 439 (2020).

Пиро- и пьезо свойства естественно униполярных кристаллов ортованадата кальция

А.В. Солнышкин¹, О.Н. Сергеева¹, А.Д. Цилих¹, И. Воронина², Е. Дунаева², Л.И. Ивлева², Т.С. Ильина³, А.М. Кислюк³, Д.А. Киселев³

¹*Тверской государственной университет, 170100 Тверь, Россия
o_n_sergeeva@mail.ru*

²*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, Россия*

³*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Москва, Россия*

В работе представлены результаты исследований пиро- и пьезосвойств кристаллов ортованадата кальция как номинально чистых, так и с примесями тулия и марганца. Исследования показали, что при наличии крупной 180-градусной доменной структуры кристаллы обладают незначительными величинами пьезо- и пироккоэффициентов.

Pyro- and piezoelectric properties of naturally unipolar calcium orthovanadate crystals

A.V. Solnyshkin¹, O.N. Sergeeva¹, A.D. Tsilikh¹, I. Voronina², E. Dunaeva², L.I. Ivleva², T.S. Ilina³, A.M. Kislyuk³, D.A. Kiselev³

¹*Tver State University, 170100, Tver, Russia
o_n_sergeeva@mail.ru*

²*Institute of General Physics. A.M. Prokhorova RAS, 119991, Moscow, Russia*

³*National University of Science and Technology «MISIS», 119049, Moscow, Russia*

The results of studies of the pyro- and piezoelectric properties of calcium orthovanadate crystals of both nominally pure and with impurities of thulium and manganese are presented. Studies have shown that in the presence of a large 180-degree domain structure, crystals have insignificant piezo- and pyroelectric coefficients.

Кристаллы ортованадата кальция $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (CVO) выращены методом Чохральского из расплава в институте общей физики им Прохорова. Для исследований использовались кристаллы номинально чистого ортованадата кальция, отожженного в присутствии оксида марганца, а также допированного тулием и марганцем, которые добавлялись в расплав в виде оксидов с разной процентной концентрацией, (соответственно 0,5% и 2% Tm_2O_3 и 0,05 и 0,8% Mn_2O_3). Исследование частотных зависимостей в интервале $10^2 - 10^6$ Гц показали, что все образцы имеют отличные диэлектрические свойства: низкий тангенс угла диэлектрических потерь составляет менее 0,1%, а диэлектрическая проницаемость, имея значения от 10 до 13 в зависимости от введенных примесей, практически не изменяется в этом интервале частот. Пироэлектрические свойства изучались динамическим методом с прямоугольной модуляцией ИК-лазерного излучения. Несмотря на то, что кристаллы предварительно не поляризовались, в ответ на тепловое воздействие наблюдался электрический отклик, частотная зависимость которого, его форма и изменение фазы по отношению к фазе теплового потока при облучении разных поверхностей кристалла, доказывают его пироэлектрическую природу. Типичная форма пирооткликов для кристаллов CVO при разных частотах модуляции теплового излучения представлена на рисунке 1. Расчет пироккоэффициентов, проведенный по формуле для объемных сегнетоэлектрических материалов, показал, что величины пироккоэффициентов варьируются в диапазоне 8,4 – 8,6 мкКл/(м²К) и вполне совпадают с данными, представленными в [1]. Пьезомодуль d_{31} , определенный методом резонанса-антирезонанса, составляет приблизительно $(5 - 6) \cdot 10^{-12}$ Кл/Н.

Локальные пьезоэлектрические свойства изучались методом силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) на сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D (Asylum Research).

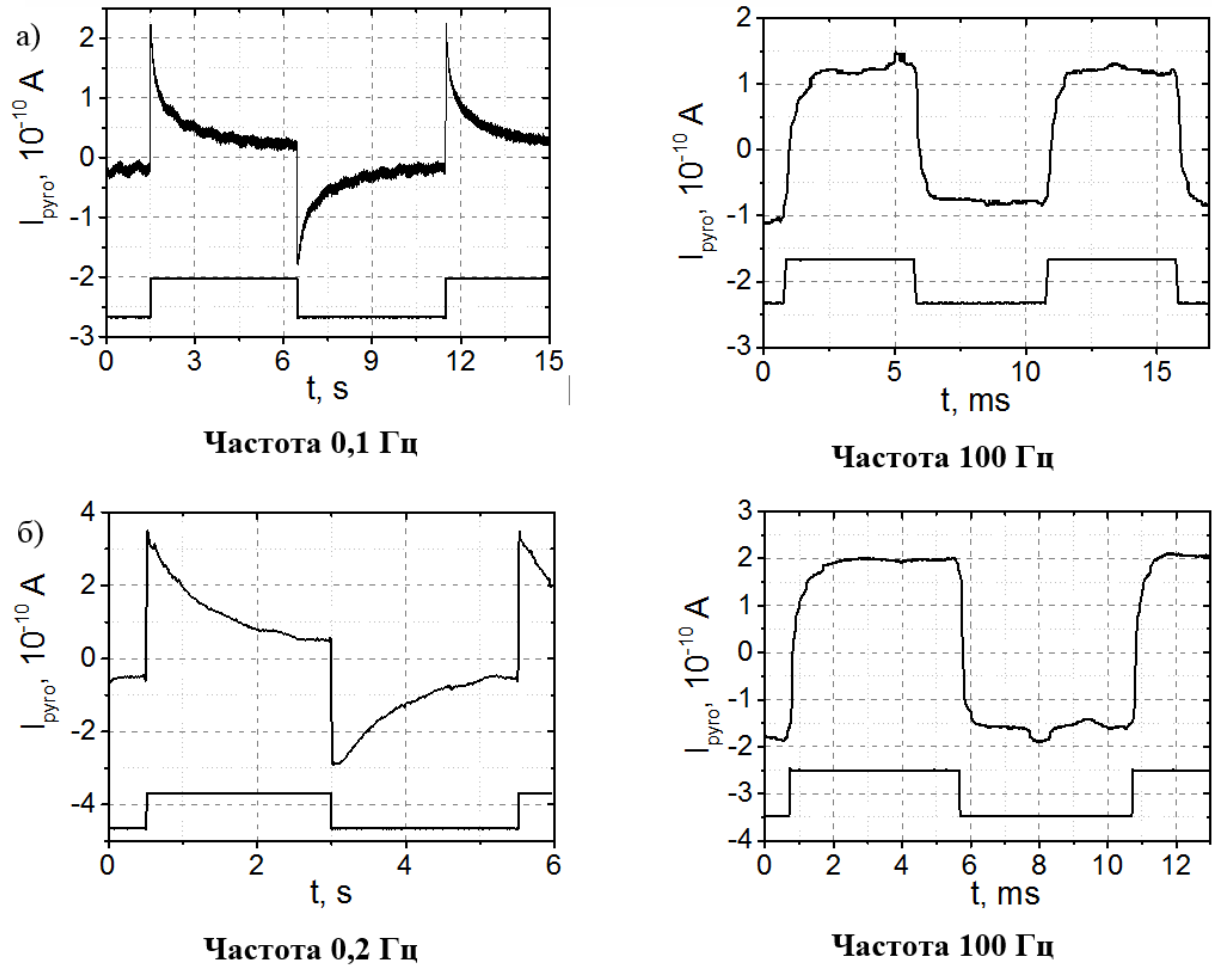


Рисунок 1. Осциллограммы пирооткликов при разных частотах модуляции для кристаллов: а) чистого CVO; б) CVO+0,8% Mn₂O₃.

Результаты исследований локального пьезоотклика кристалла Ca₃(VO₄)₂+0,8% Mn₂O₃ методом СМП представлены на рисунке 2.

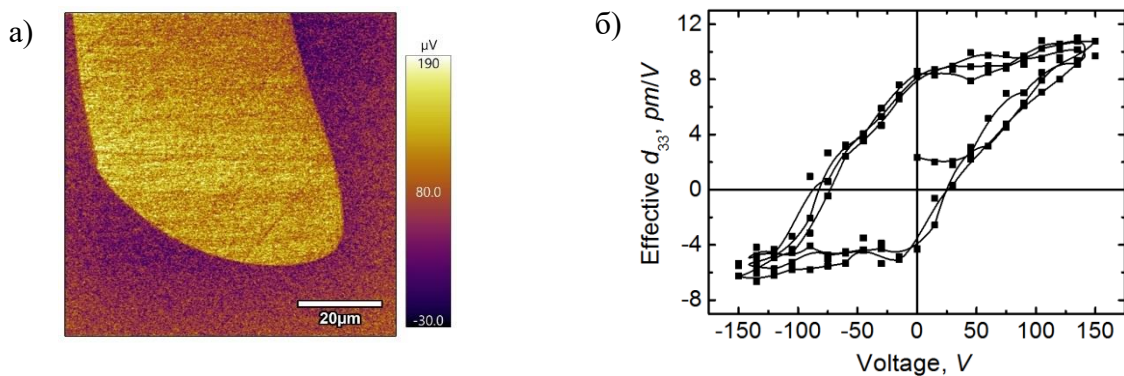


Рисунок 2. Доменная структура (а) и локальная пьезоэлектрическая петля (б) кристалла Ca₃(VO₄)₂+0,8% Mn₂O₃.

Асимметрия петли доказывает наличие естественной униполярности в исследуемом кристалле при небольшом эффективном пьезомодуле и высоких значениях коэрцитивных полей.

1. А.М. Glass, S.C. Abrahams, A.A. Ballman, G. Loiacò

Диэлектрические и полярные свойства монокристаллов нитрида алюминия

А.В. Солнышкин¹, О.Н. Сергеева¹, С.А. Кукушкин², Ш.Ш. Шарофидинов³, Е.Н. Мохов³,
О.П. Казарова³, И.П. Пронин³, Е.Ю. Каптелов³

¹Тверской государственный университет, 170100 Тверь, Россия
o_n_sergeeva@mail.ru

²Институт проблем машиноведения РАН, 199178 Санкт-Петербург, Россия

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

Выявлены высокие значения пьезокоэффициентов в кристаллах, выращенных методом сублимации и хлоридно-гидридной эпитаксией.

Dielectric and polar properties of aluminum nitride single crystals

A.V. Solnyshkin¹, O.N. Sergeeva¹, S.A. Kukushkin², Sh. Sharofidinov³, E.N. Mokhov³,
O.P. Kazarova³, I.P. Pronin³, E.Yu. Kaptelov³

¹Tver State University 170100 Tver, Russia
o_n_sergeeva@mail.ru

²Institute of Problems of Mechanical Engineering RAS, 199178 St. Petersburg, Russia

³Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

High values of pyroelectric coefficients were revealed in crystals grown by sublimation and chloride-hydride epitaxial.

Существование спонтанно-поляризованного состояния в нитриде алюминия при наличии хороших диэлектрических характеристик делают этот материал, наряду с сегнетоэлектрическими аналогами, перспективным для микроэлектромеханики и инфракрасной техники. В данной работе представлены результаты исследований диэлектрических и полярных свойств монокристаллического нитрида алюминия. Исследовались монокристаллы, выращенные в ФТИ им. А.Ф. Иоффе разными способами: сублимационным сэндвич-методом [1] толщиной 350 мкм (#1) и методом хлоридно-гидридной газофазной эпитаксии на подложках SiC/Si с последующим отслоением толстых (порядка 180 мкм) монокристаллических слоев нитрида алюминия (#2) [2]. Для исследования электрофизических характеристик использовались платиновые электроды. Диэлектрические свойства исследовались с помощью измерителя иммитанса E7-20 в частотном диапазоне 25-10⁶ Гц; полярные свойства - динамическим методом исследования пьезоэффекта и пьезоэлектрического метода резонанса-антирезонанса.

На частотной зависимости диэлектрической проницаемости для кристалла AlN размерами 10x5x0,35 мм³ (#1) наблюдались явно выраженные скачки емкости в области 500 кГц, что соответствовало резонансу-антирезонансу колебаний в плоскости пластины. Рассчитанный пьезокоэффициент соответствовал значениям 1,5 -1,6 пКл/Н. Кристаллы (#2) имели неправильную форму, поэтому этих резонансов обнаружить не удалось.

Исследование пьезоэлектрических свойств кристаллов показали, что уже на частоте порядка 100 Гц форма отклика становится практически прямоугольной и соответствует форме теплового потока. Произведены расчеты пьезокоэффициентов для стационарных составляющих пьезооткликов, значения которых составляют 16 мкКл/м²К для кристаллов AlN (#1) и 15-30 мкКл/м²К для (#2), что выше значений, представленных в работах [3,4].

1. Е.Н. Мохов, А.А. Вольфсон, О.П. Казарова, *ФТТ* **61**, 2298 (2019).
2. С.А. Кукушкин, Ш.Ш. Шарофидинов, *ФТТ* **61**, 2338 (2019).
3. Г.А. Гаврилов, К.Л. Муратиков, Е.А. Панютин и др., *Письма в ЖТФ*, 46, (1), 20 (2020).
4. O.N. Sergeeva, A.V. Solnyshkin, S.A. Kukushkin, et al., *Ferroelectrics*. **544**, 33 (2019).

Динамика ТГц-индуцированного нелинейно-оптического отклика в монокристаллах германата-силиката свинца

В.Р. Билык, Н.Э. Шерстюк, Е.Д. Мишина

*МИРЭА – Российский технологический университет, 119454, Москва, Россия
nesherstuk@mail.ru*

Представлены результаты исследования динамики нелинейно-оптического отклика, индуцированного воздействием квази-однопериодного терагерцового импульса в монокристалле $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{0,74}\text{Si}_{0,26})\text{O}_{11}$. Исследовано влияние величины напряженности электрического поля ТГц импульса на интенсивность ГВГ.

Dynamics of THz induced nonlinear optical response of lead germanate silicate single crystals

V.R. Bilyk, N.E. Sherstyuk, E.D. Mishina

*MIREA – Russian Technological University, 119454, Moscow, Russia
nesherstuk@mail.ru*

The results of a study of the dynamics of a nonlinear optical response induced by a single-period terahertz pulse in a $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{0,74}\text{Si}_{0,26})\text{O}_{11}$ single crystal are presented. The influence of the electric field strength of a THz pulse on the SHG intensity is discussed.

Интерес к сегнетоэлектрическим кристаллам германата свинца продиктован как возможностью его практического применения в широком спектре микро- и наноэлектронных устройств (включая элементы сегнетоэлектрической памяти, голографические элементы, пироэлектрические датчики и др.), так и возможностью его использования в качестве модельного материала для исследования фотоиндуцированных эффектов и фазовых переходов. Частичное замещение атомов германия атомами кремния приводит к существенным изменениям сегнетоэлектрических свойств, при этом с ростом концентрации кремния выше $x = 0,25$ проявляется размытость фазового перехода и релаксорное поведение [1]. С ростом содержания кремния симметрия сохраняется (гексагональная ячейка), а параметры решетки a и c монотонно уменьшаются. Помимо особенностей в области фазового перехода, увеличение концентрации кремния приводит к аномальному поведению диэлектрической проницаемости вблизи комнатной температуры (210-270 К) и в области низких температур (40-150 К). Выявлены также концентрационные зависимости пироэлектрического коэффициента и тангенса диэлектрических потерь, которые носят выраженный немонотонный характер [1]. Как для монокристаллов германата свинца, так и для твердых растворов на его основе было показано, что на температурные и концентрационные аномалии диэлектрических характеристик оказывает существенное влияние частота измерительного поля. В работе [2] было показано, что эти аномалии носят релаксационный характер и связаны с динамикой процесса термолокализации носителей заряда на дефектных центрах с образованием локальных поляризованных состояний.

В данной работе представлены результаты исследования динамики нелинейно-оптического отклика монокристалла $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{0,74}\text{Si}_{0,26})\text{O}_{11}$ ($T_c \sim 350$ К), индуцированного воздействием терагерцового излучения.

Исследования проводились методом терагерцового возбуждения – нелинейно-оптического зондирования в геометрии «на просвет». В качестве источника излучения использовался хром-форстеритовый лазер с длиной волны 1240 нм (длина волны второй гармоники 620 нм), длительностью импульса 100 фс и частотой повторения 100 Гц. Генерация ТГц излучения производилась методом оптического выпрямления в кристалле ОН1. Данная схема позволяла создавать импульсы ТГц излучения однопериодной длительности. Показано, что временной профиль сигнала второй оптической гармоники,

индуцированной в кристалле, соответствует форме ТГц импульса. Исследована зависимость интенсивности ГВГ от величины пиковой напряженности электрической компоненты поля ТГц импульса накачки. Показано, что для исследуемой системы существует пороговое значение напряженности порядка 6 МВ/см, выше которого интенсивность ВГ резко возрастает. Предложены механизмы, описывающие такое поведение интенсивности ГВГ.

Работа поддержана Министерством высшего образования и науки РФ (гос. задание вузу №FSFZ-0706-2020-0022).

1. А.А. Буш, К.Е. Каменцев, Р.Ф. Мамин. *ЖЭТФ*, 127, 156 (2005).
2. А.А. Буш, К.Е. Каменцев, М.В. Провоторов и др. *ФТТ*, 46, 1668 (2004).

Анализ ионного вклада в электрическую проводимость кристаллов LiNbO_3

А.В. Яценко, С.В. Евдокимов, А.А. Яценко

*Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, 295007, Симферополь, Россия
yatsenkoav@cfuv.ru*

Обсуждаются результаты исследования влияния температуры на удельную электрическую проводимость образцов кристаллов LiNbO_3 , существенно различных по своим электрическим свойствам. Показано, что экспериментальные данные могут быть корректно описаны в рамках одновременного наличия подвижных носителей с энергиями активации 0.29 эВ, 1.03 эВ и 1.33 эВ, что отвечает поляронной, протонной и литиевой проводимости.

Analysis of the ionic contribution in electric conductivity of LiNbO_3 crystals

A.V. Yatsenko, S.V. Yevdokimov, A.A. Yatsenko

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, 295007, Simferopol, Russia
yatsenkoav@cfuv.ru*

The results of studying the effect of temperature on the electrical conductivity of samples of LiNbO_3 crystals, which are significantly different in their electrical properties, are discussed. It is shown that the experimental data can be correctly described within the framework of the simultaneous presence of mobile carriers with activation energies of 0.29 eV, 1.03 eV, and 1.33 eV, which corresponds to polaron, proton, and lithium conductivity.

Хорошо известно, что на электрическую проводимость кристаллов ниобата лития (НЛ) сильно влияют восстановительные и окислительные термохимические обработки [1, 2], а также легирование ионами металлов с переменной валентностью (Fe, Cu, Mn) при достаточно большой их объемной концентрации [2, 3].

Температурная зависимость удельной электрической проводимости $\sigma(T)$ кристаллов НЛ обычно описывается законом Аррениуса [1]:

$$\sigma(T) = \frac{C_i}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{k_0 T}\right) + C_e \exp\left(-\frac{E_e}{k_0 T}\right) \quad (1)$$

где k_0 – постоянная Больцмана, T – температура, E_i и E_e – энергии активации ионов и электронов, C_i и C_e – коэффициенты, которые зависят от объемной концентрации и подвижности соответствующего типа носителей. Из известных данных о электрической проводимости кристаллов НЛ в широком диапазоне температур [3] следует, что энергия активации E_i , отвечающая термически активированному переносу ионов, лежит в диапазоне (1.0 – 1.5) эВ. Ответственными за ионную проводимость полагаются либо примесные ионы H^+ , либо ионы Li^+ [1, 2], однако причины, приводящие к изменению энергии активации ионной проводимости E_i ранее подробно не анализировались.

В диапазоне температур (293 – 453) К экспериментально исследована температурная зависимость $\sigma(T)$ четырех образцов НЛ. Два из них являются номинально беспримесными кристаллами конгруэнтного состава (CLN), один из которых прошел окислительную обработку. Два образца были примесными – один выращен из шихты с добавлением 2.0 мол.% MgO (LN:Mg), а второй - с добавлением 5.0 моль % ZnO (LN:Zn). Измерения проводились при приложении к образцам постоянного напряжения. Показано, что результаты эксперимента хорошо аппроксимируются выражением (1), причем значения E_i исследованных образцов лежат в диапазоне (1.05 – 1.17) эВ. Эксперименты показали, что значение σ при $T=400$ К ($\sigma_{400\text{K}}$) уменьшается при увеличении значения E_i . Эта тенденция подтверждается и при анализе данных [3], а также более свежих публикаций.

Ранее было высказано предположение, что ионный вклад в электрическую проводимость CLN может быть связан с одновременным наличием двух типов подвижных ионов с энергиями активации E_1 и E_2 [4]. Тогда выражение для $\sigma(T)$ примет такой вид:

$$\sigma(T) = \frac{C_1}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{k_0 T}\right) + \frac{C_2}{T} \exp\left(-\frac{E_2}{k_0 T}\right) + C_3 \exp\left(-\frac{E_3}{k_0 T}\right) \quad (2)$$

где C_1, C_2, C_3 – соответствующие коэффициенты пропорциональности, $E_3 = E_c$.

В соответствии с этим предположением нами был проведен поиск таких комбинаций значений энергии активации подвижности ионов Li^+ E_1 и примесных ионов водорода E_2 , которые обеспечивают максимальную точность аппроксимации экспериментальных данных. Значения E_1 варьировались в диапазоне (1.27 – 1.36) эВ, а E_2 – в диапазоне (0.96 – 1.04) эВ с шагом 0.01 эВ. Значение E_3 было фиксированным: 0.29 эВ [5].

Результаты оптимальной аппроксимации экспериментальных данных для образца LN:Mg представлены на рисунке 1. При использовании выражения (1) оптимальными значениями являются $E_1 = (1.10 \pm 0.01)$ эВ и $E_c = (0.36 \pm 0.03)$ эВ, а при использовании (2) оптимальными значениями энергий активации будут $E_1 = 1.33$ эВ, $E_2 = 1.03$ эВ.

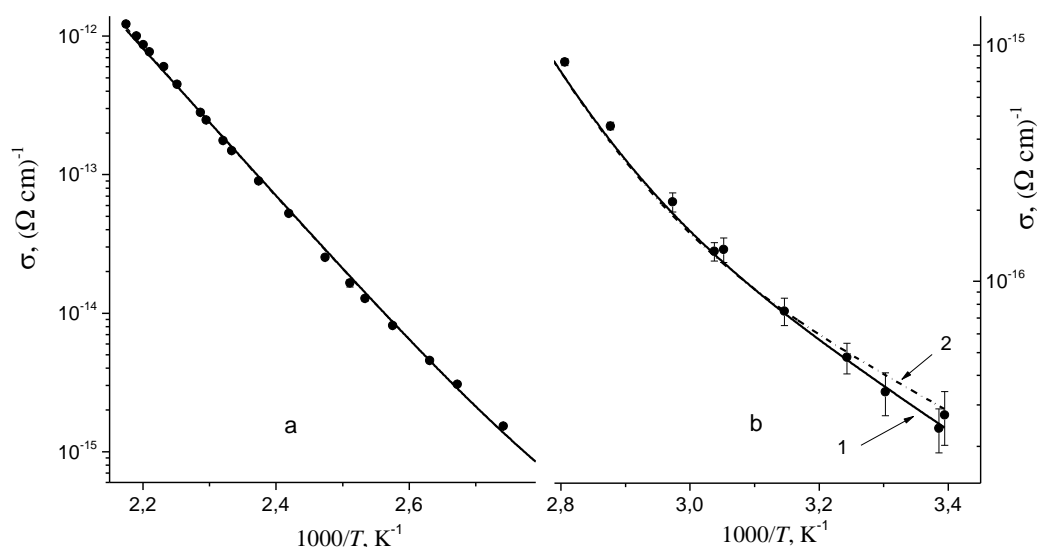


Рисунок 1. Температурная зависимость $\sigma(T)$ образца LN:Mg. (1) – аппроксимация выражением (1), (2) – аппроксимация выражением (2).

Из Рисунка 1 видно, что вне области температур (296 - 320)К результаты аппроксимации $\sigma(T)$ выражениями (1) и (2) полностью совпадают. Для трех других исследованных образцов аппроксимация экспериментальных данных выражением (2) при $E_1 = 1.33$ эВ, $E_2 = 1.03$ эВ дает лучшие результаты, чем применение выражения (1).

Таким образом, температурная зависимость проводимости “as grown” или оксидированных образцов НЛ может быть корректно описана в рамках одновременного наличия подвижных носителей с энергиями активации 0.29 эВ, 1.03 эВ и 1.33 эВ, что отвечает поляронной, протонной и литиевой проводимости. Это дает возможность проводить сравнительный анализ вкладов разных типов носителей в разных образцах НЛ.

1. T.R. Volk, M. Wöhlecke. *Lithium Niobate. Defects, photorefraction and ferroelectric switching*. Springer-Verlag, Berlin, 250 (2008).
2. L. Kovacs, K. Polgar, in: *Properties of lithium niobate*. Ed. by K. Wong, INSPEC, 91-96 (2002).
3. K. Brands, M. Falk, D. Haertle, T. Woike, K. Buse, *Appl. Phys. B*. **91**, 279 (2008).
4. A.S. Pritulenko, A.V. Yatsenko, S.V. Yevdokimov, *Cryst. Reports*. **60**, 267 (2015).
5. A.V. Yatsenko, S.V. Yevdokimov, *Phys. Solid State*. **62**, 427 (2020).

Электронно-микроскопические исследования пористых плёнок цирконата-титаната свинца

А.В. Атанова¹, О.М. Жигалина^{1,2}, Д.Н. Хмеленин¹, А.А. Климкина², Г.А. Орлов³, Д.С. Серегин³, К.А. Воротилов³

¹ ФНИИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Россия
atanova.a@crys.ras.ru

² Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, 105005, Москва, Россия

³ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет", 119454, Москва, Россия

Представлены результаты электронно-микроскопических исследований структуры пористых плёнок ЦТС, полученных золь-гель методом. Рассмотрена взаимосвязь структуры плёнок и добавляемых порогинов. Исследована возможность заполнения пор в плёнках с целью создания композитных наноструктур.

Electron microscopy study of lead zirconate titanate porous films

A.V. Atanova¹, O.M. Zhigalina^{1,2}, D.N. Khmelinin¹, A.A. Klimkina², G.A. Orlov³, D.S. Seregin³, K.A. Vorotilov³

¹FSRC "Crystallography and Photonics," RAS, 119333, Moscow, Russia
atanova.a@crys.ras.ru

²Bauman Moscow State Technical University, 105005, Moscow, Russia

³MIREA - Russian Technological University, 119454, Moscow, Russia

The work presents the results of electron microscopic studies of the structure of porous PZT films obtained by sol-gel method. The relationship between the structure of films and porogens is considered. The possibility of filling pores in films has been investigated.

Цирконат-титанат свинца ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, PZT) – сегнетоэлектрик, заслуживший популярность своими высокими электрофизическими свойствами, обеспечивающими применение материала в различных устройствах микро- и нанoeлектроники: от энергонезависимых запоминающих устройств до микроэлектромеханических систем [1–2]. Создание пористых пленок PZT методом химического осаждения из растворов является перспективной технологией в микроэлектронике, позволяющей управлять свойствами сегнетоэлектрика за счет изменения пористой структуры и оптимизировать технологический процесс [3–4].

В работе исследованы серии образцов пористых плёнок PZT, полученных золь-гель методом с добавлением в растворы-прекурсоры различных структурообразующих агентов – порогинов: Brj 30 (Br30: 30 и 60 вес.% в растворе прекурсора), Brj 76 (Br76: 30, 40 и 60 вес.%) и PVP (1 и 6 вес.%). Растворы прекурсора наносили послойно, с сохранением заданного количества слоев в каждой серии. После формирования каждого слоя пленки подвергали двухэтапной термической обработке при 200 °C и 400 °C для удаления порогинов, после нанесения последнего слоя проводили кристаллизацию всего объема при T=650 °C. Исследования проводили методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), просвечивающей растровой электронной микроскопии с широкоугловым детектором темного поля (HAADF STEM), электронной дифракции и энергодисперсионного анализа с использованием микроскопа FEI Tecnai Osiris (200кВ). Поперечные сечения композиций для исследования в ПЭМ готовили с помощью фокусированных ионных пучков в колонне растрового электронного микроскопа FEI Scios.

Показано, что во всех образцах пленка PZT кристаллизуется с образованием столбчатых перовскитных зёрен (пр. гр. $R4mm$), что соответствует требуемой структуре пленок для обеспечения наилучших сегнетоэлектрических свойств [5].

В группе образцов с добавлением порогена PVP при увеличении количества структурообразующего агента с 1 до 6 вес.% визуализировано изменение формы и размера пор, их слияние и нарушение геометрии плёнки, что может приводить к потере механических свойств электронных устройств на основе таких плёнок.

В образцах с порогеном типа Br_{ij} поры располагаются однородно по всей толщине пленки, формируя связанную систему. В отличие от образцов с PVP, в данных группах обнаружено, что при увеличении количества порогена типа Br_{ij} размер пор практически не изменяется внутри серии и составляет 14 нм для образцов с Br30 и 22 нм для образцов с Br76 (Рис. 1). Увеличение количества порогена в данных сериях приводит к увеличению толщины плёнки, то есть к более эффективному набору необходимой толщины без видимых изменений в структуре. Такие пленки могут обладать интересными физическими свойствами при заполнении пор различными материалами и создании, таким образом, композитных наноструктур.

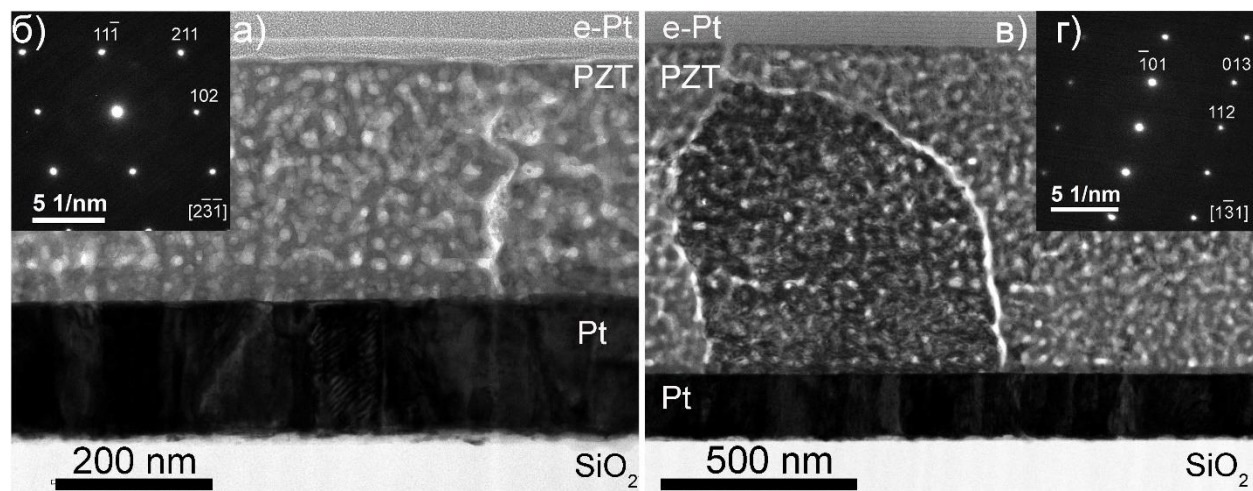


Рисунок 1. Микроструктура пленок с добавлением 40 вес.% порогена Br30 (а, б) и Br76 (в, г): ПЭМ-изображения (а, в) и микроэлектроннограммы (б, г).

Исследованы композиции 60Br + Ti-O, представляющие собой пористые пленки PZT с добавлением 60 вес.% Br76, на которые наносили раствор прекурсора оксида титана с целью пропитки пор. Показано, что слой оксида титана сформирован только на поверхности плёнки PZT, что может быть вызвано нарушением связанности системы пор при кристаллизации при 700 °С. Предполагается проведение дальнейших исследований с понижением температуры кристаллизации.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» (проект RFMEFI62119X0035).

1. R. R. Benoit, R. Q. Rudy, J. S. Pulskamp, R. G. Polcawich, S. S. Bedair, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **27**, 8 (2017).
2. I. Kanno, *Journal of Physics: Conference Series*, **660**, 1 (2015).
3. C. G Hindrichsen, R. Lou-Møller, K. Hansen, E. V. Thomsen, *Sensors and Actuators A: Physical* **63**, 1 (2010).
4. A. Matavž, A. Bradeško, T. Rojac, B. Malič, V. Bobnar, *Applied Materials Today* **16** (2019).
5. K.A. Vorotilov, O.M. Zhigalina, V.A. Vasil'ev, A.S. Sigov, *Phys. Solid State* **51**, 7 (2009).

Динамика поляризации в пленке $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ в поле ТГц-импульса

В.Р. Билык¹, Е.Д. Мишина¹, М.Б.Агранат²

¹МИРЭА – Российский технологический университет, 119454, Москва, Россия
vrbilyk@mail.ru

²Объединенный институт высоких температур, 125412, Москва, Россия

Представлены экспериментальные и теоретические исследования сегнетоэлектрической поляризации пленки BaSrTiO_3 в поле интенсивных ТГц-импульсов. Продемонстрированы динамический отклик и существенная нелинейная зависимость интенсивности второй гармоники в диапазоне напряженностей 20 кВ/см – 23,2 МВ/см, согласующиеся с решением уравнения Ландау–Халатникова.

Polarization dynamics in a $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ film at the THz pulse influence

V.R. Bilyk¹, E.D. Mishina¹, M.B. Agranat²

¹ MIREA – Russian Technological University, 119454, Moscow, Russia
vrbilyk@mail.ru

² Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, 125412, Moscow, Russia

Experimental and theoretical studies of the ferroelectric polarization in BaSrTiO_3 film on the intense THz pulses are presented. The dynamic response and a significant nonlinear dependence of the second harmonic intensity in the range of 20 kV/cm - 23.2 MV/cm are demonstrated and also consistent with the solution of the Landau – Khalatnikov equation.

Современные источники терагерцового излучения позволяют получать ультракороткие импульсы длительностью порядка единиц пикосекунд и пиковыми значениями напряженности поля в несколько десятков МВ/см. Такие импульсы могут быть использованы в качестве уникального средства для полностью «оптического» сверхбыстрого контроля свойств материала электрическим полем этих импульсов.

Пленка $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ изготовлена путем ВЧ распыления стехиометрической мишени на подложке MgO (111). Сверхбыстрая ТГц-модуляция поляризации изучалась методом «возбуждения-зондирования», в котором ТГц-импульс используется в качестве возбуждения, а фемтосекундный оптический импульс – в качестве зонда. Нелинейно-оптический метод генерации второй гармоники (ВГ) используется в качестве эффективного метода изучения динамики поляризации в сегнетоэлектрике.

Наблюдаемая в эксперименте выраженная модуляция сигнала ВГ при воздействии ТГц-импульса вплоть до 23,2 МВ/см описывалась в рамках электроиндуцированной генерации ВГ в электродипольном приближении. Динамический отклик в нелинейных средах при воздействии электромагнитных импульсов описывается с помощью уравнения Дуффинга - уравнения ангармонического осциллятора, которое формально может быть приведено к уравнению Ландау-Халатникова путем перенормировки коэффициентов. Численные решения уравнения Ландау-Халатникова с использованием констант термодинамического потенциала для исследуемого материала показывают, что воздействие интенсивных импульсов терагерцового импульса приводит к модуляции поляризации и сильному нелинейному отклику. Динамическое переключение поляризации происходит при пороговом значении ~ 400 кВ/см и хорошо согласуется с предыдущими экспериментальными результатами [1,2].

Работа поддержана Министерством высшего образования и науки РФ (гос. задание вузу №FSFZ-0706-2020-0022)

1. Grishunin K. et al., *Scientific Reports* **7** (687), 1-7 (2017).
2. Mishina E. et al., *Ferroelectrics* **53**, 199-207 (2018).

Улучшение электрофизических свойств пленок ЦТС на кремниевых подложках быстрым термическим отжигом

В.В. Петров¹, Ю.Н. Варзарев¹, А.В.Павленко², В.В. Поляков¹, А.В. Нестеренко¹

¹Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Южный федеральный университет, 347922, Таганрог, Россия
varzarevyuv@sfnu.ru

²Южный научный центр Российской академии наук, 344006, Ростов-на-Дону, Россия

Пленки ЦТС, сформированные на кремнии методом плазменного высокочастотного реактивного напыления, и подвергнутые быстрому термическому отжигу, показали улучшение их электрофизических свойств - увеличение диэлектрической проницаемости и поляризации, что явилось результатом роста кристаллитов перовскитовой фазы в процессе отжига.

Improving of the electrophysical properties of PZT films on silicon substrates by rapid thermal annealing

V.V. Petrov¹, Yu.N. Varzarev¹, A.V. Pavlenko², V.V. Polyakov¹, A.V. Nesterenko¹

¹Southern Federal University, Institute of Nanotechnologies, Electronics, and Equipment Engineering, 347922, Taganrog, Russia
varzarevyuv@sfnu.ru

²Southern Research Center of Russian Academy of Sciences, 344006, Rostov-on-Don, Russia

PZT films formed on silicon by the method of plasma high-frequency reactive sputtering and subjected to rapid thermal annealing showed an improvement in their electrophysical properties - an increase in the dielectric constant and polarization, which was the result of the growth of perovskite phase crystallites during annealing.

В данной работе исследованы электрофизические и структурные характеристики тонких ($1\pm 0,1$ мкм) сегнетоэлектрических пленок цирконата титаната свинца (ЦТС) сформированных на кремниевой подложке марки КЭС-0,01 методом плазменного высокочастотного реактивного напыления на установке «Плазма 80 СЭ». После нанесения пленки ЦТС подвергались быстрому термическому отжигу (БТО) галогенными лампами на установке ИТО-18М [1].

Кристаллическая структура пленок исследована методом рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-3. После формирования структура пленок содержала пироклорную фазу. После БТО при температуре 600 °С пленки стали обладать перовскитовой структурой. Их поликристаллическая структура характеризовалась преимущественным ростом кристаллитов в направлении оси (110).

Для исследования электрофизических характеристик поверх пленок ЦТС вакуумным напылением формировались никелевые контакты диаметром 0,2 мм. Из измерений вольт-фарадных характеристик (ВФХ) структуры Ni/ЦТС/Si, проведенных с помощью измерителя Е7-28, входящего в состав автоматизированного измерительного комплекса [2], определены электрофизические характеристики пленки ЦТС. ВФХ показывают, что быстрый термический отжиг приводит к увеличению почти на порядок эффективного отрицательного заряда в пленке ($-3,8\cdot 10^{-11}$ Кл до отжига и $-3,3\cdot 10^{-10}$ Кл после) и увеличению диэлектрической проницаемости пленки в 1,7 раза - со 196 до 336. ВФХ показывают слабый гистерезис, вызванный поляризацией пленки ЦТС (0,3 – 0,5 В). Величина поляризации, определенная из ВФХ, составила $4,3\cdot 10^{-8}$ Кл/см².

1. А.М. Svetlichny, D.A. Sechenov, L.V. Vorontsov, V.M. Burshtein, V.A. Braznik, V.V. Polyakov, *Russian J. Electronic Industry* **3** (1990).
2. V.V. Petrov, Yu.N. Varzarev, A.S. Kamentsev, A.A. Rozhko, O.A. Pakhomova, *PZT Nano Hybrids and Composites* **28** (2020).

Двухслойные монокристаллические пленки $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ на подложках (001) MgO

Ю.И. Головки, В.М. Мухортов, С.В. Бирюков

*Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук (ЮНЦ РАН), 344006, Ростов-на-Дону, Российская Федерация
urgol@rambler.ru*

Приведены результаты исследования структурных и диэлектрических характеристик монокристаллических пленок $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ на (001)MgO с подслоем $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$. Выявлены анизотропия свойств в плоскости подложки и влияние внутренних деформационных полей на свойства гетероструктур.

Double-layer single-crystal films of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ on (001) MgO substrates

Yu.I. Golovko, V.M. Mukhortov, S.V. Biryukov

*Federal Research Center The Southern Scientific center of the Russian Academy of Sciences (SSC RAS) 344006, Rostov-on-Don, Russian Federation
urgol@rambler.ru*

Results of investigation of structural and dielectric characteristics of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films on (001)MgO with the $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ sublayer are presented. Anisotropy of properties in the substrate plane and the influence of internal deformation fields on the properties of heterostructures are revealed.

Методом высокочастотного распыления при высоких давлениях кислорода (~1 Torr) по слоевому механизму роста получены монокристаллические гетероструктуры $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ на подложке (001)MgO при температурах подложки более 400 °С.

При рентгенодифракционных исследованиях плёнок $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ толщиной 5 – 430 нм установлено, что оси [110] плёнки развёрнуты относительно осей [110] подложки на $\pm 45^\circ$. Установлены следующие эпитаксиальные соотношения: [110] $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}||[100]\text{MgO}$ и $[001]\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}||[001]\text{MgO}$. Обнаружено изменение знака деформации элементарной ячейки плёнок $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ на подложке MgO с подслоем $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ при изменении толщины от 4 до 430 нм. В области толщин до 40 нм элементарная ячейка плёнки сжата в направлении нормали к плоскости подложки и растянута в плоскости сопряжения пленки и подложки. При толщине плёнки больше 40 нм элементарная ячейка плёнки растянута в направлении нормали к плоскости подложки и сжата в плоскости сопряжения пленки и подложки.

В соответствии с полученными данными о повороте в гетероструктурах в плоскости сопряжения кристаллографической оси [100] плёнки на угол $\pm 45^\circ$ относительно оси [100] подложки на плёнки использовались два типа планарных ВШП электродов.

Используя планарную топологию электродов вдоль различных кристаллографических направлений пленки, произведено сравнение диэлектрических свойств вдоль осей [100] и [010] пленки $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Обнаружено, что пленки $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ имеют сильную анизотропию диэлектрического отклика вдоль этих направлений, которая уменьшается с увеличением толщины пленки. Показано, что при толщине более 100 нм остаточная поляризация достигает величины $P_{[100]_{\text{ост}}} = 54,3$ мкКл/см², а $P_{[010]_{\text{ост}}} = 26,3$ мкКл/см². Установлена критическая толщина пленки ~14 нм, ниже которой сегнетоэлектрическое состояние не проявляется. В тестируемых образцах отсутствует сильная зависимость емкости от приложенного напряжения, что позволяет широко применять подобные гетероструктуры на основе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ в интегральной оптике.

Исследование выполнено в рамках реализации Государственного задания № 0120-1354-247.

Нестационарный транспорт носителей заряда в сегнетоэлектрической пленке, описываемый теорией Ландау-Девоншира-Гинзбурга-Халатникова (ЛДГХ)

Л.А. Делимова, В.С. Юферев

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194021, С.-Петербург, Россия
ladel@mail.ioffe.ru*

Рассматривается протекание тока через М/PZТ/М структуру. Предполагается, что электроны, генерируемые кислородными вакансиями, перемещаются в электрическом поле прыжками между центрами Ti^{+3} . Движение электронов описывается диффузионно-дрейфовыми уравнениями, а распределение поляризации – уравнением, следующим из теории ЛДГХ.

Transient carrier transport in ferroelectric film described by Landau-Devonshire-Ginsburg-Khalatnikov (LDGK) theory

L.A. Delimova, V.S. Yuferev

*Ioffe Institute, 194021, Saint-Petersburg, Russia
ladel@mail.ioffe.ru*

The electric current flow through the M/PZT/M structure is considered. It is assumed that electrons generated by oxygen vacancies move in the electric field by hopping between titanium deep centers Ti^{+3} . Electron transport is described by drift-diffusion equations while the polarization distribution is outlined by LDGK theory.

Цирконат-титанат свинца $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) является наиболее распространенным и перспективным материалом для создания сегнетоэлектрических (СЭ) приборов, включая энергонезависимую СЭ память, полевые транзисторы и т.д. Основным элементом всех этих приборов является СЭ конденсатор М/PZТ/М, а одним из важных факторов, контролирующих работу приборов, является ток утечки. Ранее нами при изучении токов утечки в предварительно поляризованных пленках PZT были обнаружены необычные пики тока в вольтамперных характеристиках (ВАХ) [1], причем указанные пики наблюдались только в случае, когда направление смещения и поляризации совпадали, и практически исчезали, когда эти направления были противоположны друг другу. Для объяснения этого явления в работе [2] была развита модель переноса носителей заряда в пленке PZT, с помощью которой удалось показать, что появление пиков тока связано с возникновением около катода слоя, обогащенного электронами. Более того, подгоняя расчетные пики тока к экспериментальным, удалось получить оценки таких параметров пленки как подвижность электронов, концентрация кислородных вакансий и диэлектрическая постоянная. Однако, предложенная модель содержала существенные допущения.

Во-первых, поляризация считалась постоянной внутри пленки и равной нулю в дефектных слоях, примыкающих к контактам. Во-вторых, поляризация была непосредственно связана с приложенным напряжением через выражения, аппроксимирующие верхнюю и нижнюю ветви петли гистерезиса. В то же время вариации электрического поля внутри пленки существенно превышали величину коэрцитивной силы, следующей из экспериментальной петли гистерезиса. Поэтому, чтобы устранить указанное противоречие, в настоящей работе транспортная модель [2] была дополнена уравнением, следующим из теории ЛДГХ в предположении фазового перехода второго рода и отсутствия внутренних деформаций. Выполнены детальные расчеты распределения электронов, электрического поля, поляризации, а также вольтамперных характеристик в зависимости от параметров модели и рассматриваемой структуры. Проанализированы различия в результатах моделирования, возникающие при переходе от модели с постоянной

поляризацией по толщине пленки к модели ЛДГХ. В качестве примера на рисунках представлены результаты расчетов структуры $M/Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3/M$ из работы [2] с параметрами: толщина пленки 210 нм, подвижность электронов $4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, концентрация кислородных вакансий $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В качестве базовых значений параметров модели ЛДГХ использовались данные из работ [3-4]. Корреляционная длина была взята равной 0.1 нм, а кинетический параметр $10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Для вычисления ВАХ использовалась та же процедура, что и при их измерении. Внешнее напряжение прикладывалось к предварительно поляризованной пленке ступеньками высотой 0.1 В и длительностью 0.2 с в интервале от 0 до 5 В.

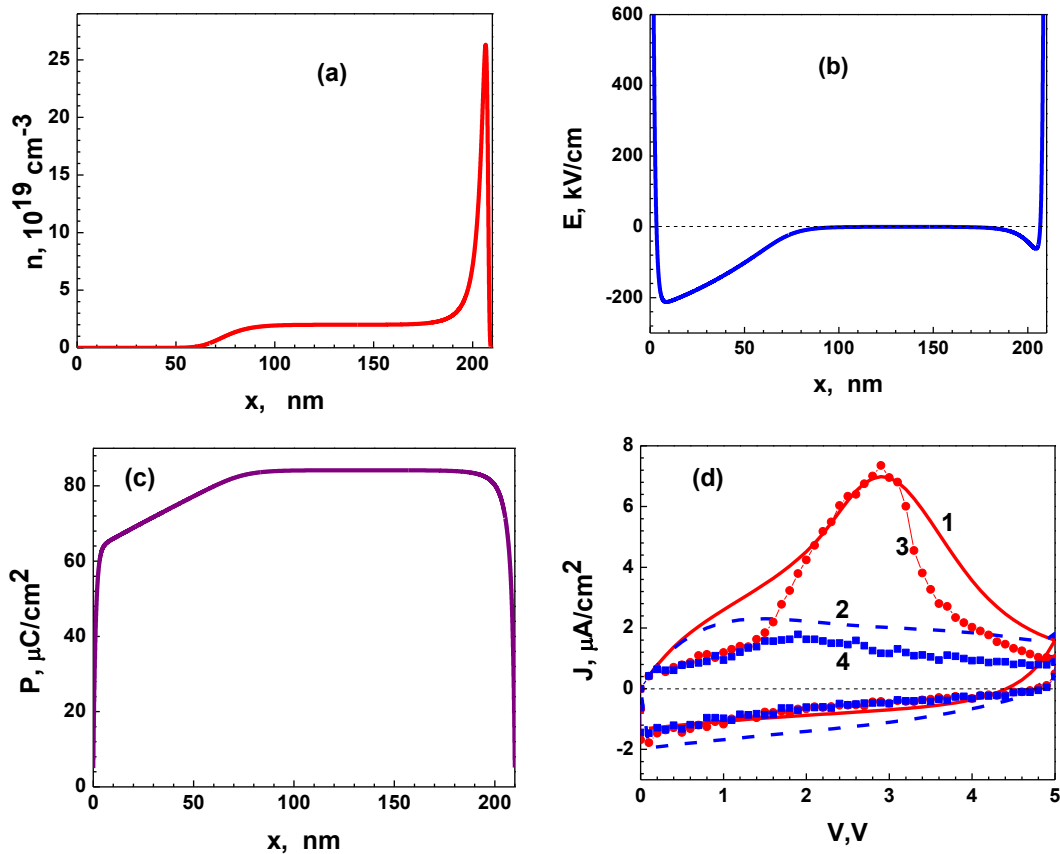


Рисунок 1. Стационарные распределения (а) плотности электронов, (б) электрического поля и (с) поляризации; (d) ВАХ: расчетные (кривые 1 и 2), измеренные (3 и 4), для положительной, кривые 1,3 и отрицательной, кривые 2, 4, предварительной поляризации пленки.

Из Рисунка 1а, б следует, что распределения электронов и электрического поля в целом подобны распределениям, полученным ранее в рамках модели с постоянной поляризацией и дефектными слоями [2]. Однако толщина обогащенного слоя объемного заряда оказывается существенно большей порядка нескольких нанометров. Расчетные ВАХ, показанные на Рисунке 1d, также в целом согласуются с экспериментальными, хотя совпадение хуже, чем в работе [2], что связано, по-видимому, с большей толщиной обогащенного слоя. Таким образом, проведенные расчеты подтвердили объяснение физической природы наблюдаемых пиков тока и показали, что они (пики тока) могут быть использованы как для оценки структуры пленки, так и для оценки качества применяемых моделей.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 19-02-00148.

1. Л.А. Делимова, Е.В. Гушина, В.С. Юферев, И.В. Грехов, *ФТТ*, **56**, 2366 (2014).
2. L.A. Delimova, V.S. Yuferev, *J. Appl. Phys.*, **124**, 184102 (2018).
3. M.J. Haun, Z.Q. Zhang, E. Furman, S.Y. Jang, *Ferroelectrics*, **99**, 45 (1989).
4. P.L. Shao, J.A. Eastman, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 3169, (1997).

Особенности электрофизических свойств пленок карбида кремния, сформированных на кремниевых подложках

О.Н. Сергеева¹, М.В. Каменщиков¹, С.А. Гудков¹, А.В. Солнышкин¹, С.А. Кукушкин²,
И.П. Пронин³

¹Тверской государственной университет, 170100, Тверь, Россия
Mikhailkamenshchikov@yandex.ru

²Институт проблем машиноведения РАН, 199178, Санкт-Петербург, Россия

³ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021, Санкт-Петербург, Россия

В работе проведен анализ структурных особенностей, а также электрофизических свойств пленок карбида кремния, в зависимости от характеристик кремниевых подложек, на которых сформированы пленки.

Peculiarities of the electrophysical properties of silicon carbide films formed on silicon substrates

O.N. Sergeeva¹, M.V. Kamenshchikov¹, S.I. Gudkov¹, A.V. Solnyshkin¹, S.A. Kukushkin²,
I.P. Pronin³

¹Tver State University, 170002, Tver, Russia
Mikhailkamenshchikov@yandex.ru

²Institute of Problems of Mechanical Engineering RAS, 199178, St. Petersburg, Russia

³Ioffe Institute, 194021, Saint-Petersburg, Russia

An analysis of the structural features as well as the electrophysical properties of silicon carbide films was carried out, depending on the characteristics of the silicon substrates on which the films are formed.

В последнее время внимание исследователей привлекают полупроводниковые структуры на основе карбида кремния (SiC) как перспективные материалы для использования в оптоэлектронике, СВЧ технике, акустической электронике, микроэлектромеханике и т.д. Это вещество обладают рядом уникальных свойств: высокие значения подвижности носителей, возможность варьирования величиной электропроводности в широких пределах в зависимости от модификации и наличия примесей, величины критического электрического поля, а также ряд политипических модификаций SiC характеризуются наличием спонтанной поляризации. Однако, для реализации потенциальных возможностей данных материалов, полученных знаний пока недостаточно. Таким образом, исследование свойств пленок карбида кремния, сформированных на кремниевых подложках, является актуальной задачей, поскольку структуры SiC/Si могут быть использованы в качестве подложек с буферным слоем при формировании пленочных гетероструктур.

Объектами исследования в работе являлись эпитаксиальные пленки карбида кремния (политипа 3C-SiC) толщиной 80 – 100 нм, изготовленные методом замещения углеродом атомов кремния в кремниевых подложках [1]. В качестве подложек использовались кремниевые пластины с ориентацией (100), легированные фосфором (КЭФ), и с ориентацией (111), легированные сурьмой (КЭС) и бором (КДБ). Кремний, легированный ионами фосфора или сурьмы, обладал *n*-типом проводимости, а ионами бора – *p*-типом. На свободную поверхность пленки SiC были нанесены платиновые электроды, в качестве нижнего электрода использовалось серебро, нанесенное на свежий скол кремниевой подложки. Исследование поверхности проводилось методом атомно силовой микроскопии. Вольт-амперные (*I-V*) и вольт-фарадные (*C-V*) характеристики получены с помощью измерителя иммитанса Е7-20. Методика исследования фотовольтаических свойств представлена в [2].

В работе проведено исследование характеристик пленок карбида кремния в зависимости от свойств подложек, на которых они сформированы. На Рисунке 1 представлены результаты АСМ-измерений топографии поверхностей пленок карбида кремния на различных подложках.

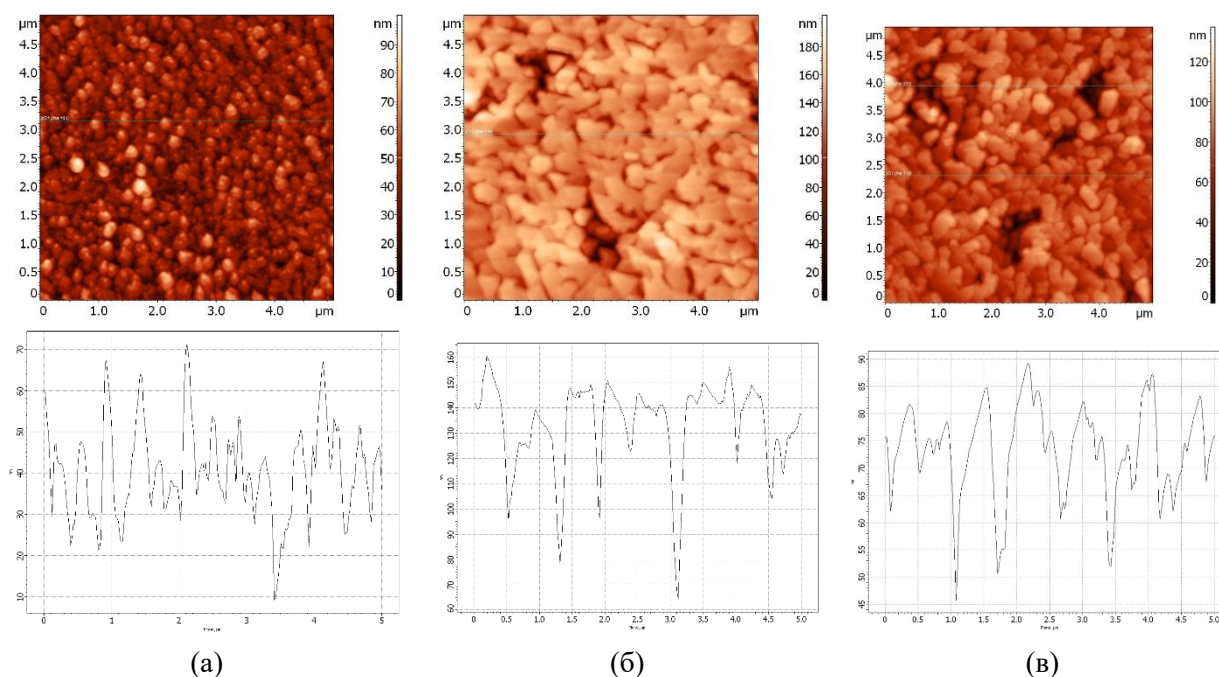


Рисунок 1. АСМ-измерения профиля поверхности пленок SiC, сформированных на различных кремниевых подложках: (а) – КЭФ, (б) – КЭС, (в) – КДБ.

Структурные различия отражаются и в электрофизических свойствах пленок SiC. Было проведено исследование вольт-амперных (I - V) и вольт-фарадных (C - V) характеристик, диэлектрических параметров в широком диапазоне частот, а также фотовольтаических свойств этих структур. На рисунке 2 приведены основные результаты этих работ для пленки SiC, сформированной на подложке КДБ.

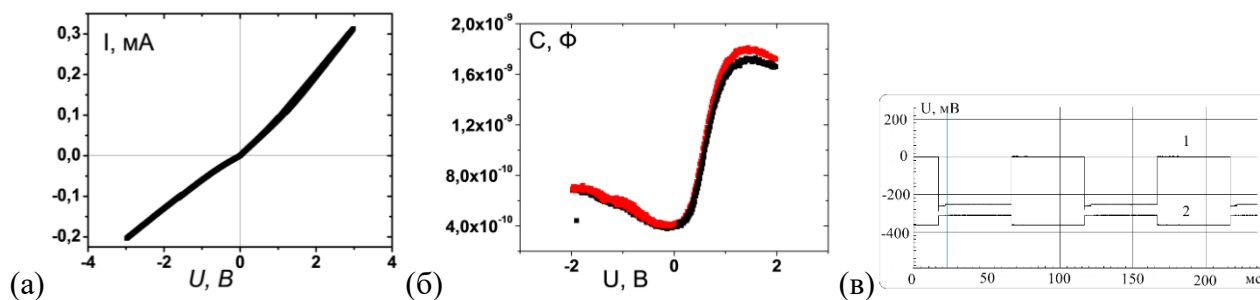


Рисунок 2. I - V (а), C - V (б) зависимости, а также осциллограмма фотовольтаического отклика (в) для пленки SiC, сформированной на кремниевой подложке, легированной бором (КДБ).

I - V и C - V характеристики для данной структуры носят диодный характер. Обнаружено, что более развитый рельеф поверхности, широкие глубокие каналы могут уменьшать сопротивление пленки. В свою очередь, формы и величины откликов, наблюдаемых при модулированном ИК-облучении, напрямую зависят от сопротивления исследуемых структур SiC/Si. На рисунке 2,(в) (кривая 1) показана форма фотовольтаического отклика для низкоомных слоев SiC ($\rho \sim 4,8$ кОм·м). При $\rho \sim 1$ МОм·м фотоотклик имеет ярко выраженный начальный импульс тока с последующей релаксацией в течение 10 мс до некоторого стационарного состояния.

1. С.А. Кукушкин и др., ФТТ 56, 1457 (2014).
2. А.А. Богомолов и др, Известия РАН. Серия физическая 74, 1363 (2010).

Создание и исследования МДП и МДМ структур на основе пленок $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$

Д.А. Киселев^{1,2}, М.С. Афанасьев¹, Д.А. Белорусов¹, А.А. Сивов¹, Г.В. Чучева¹

¹Фрязинский филиал ФГБУН Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, 141190, Фрязино, Россия
dm.kiselev@gmail.com

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Москва, Россия

Методом высокочастотного распыления синтезированы сегнетоэлектрические пленки $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ на подложки (111)Pt/(100)Si и $SiO_x/(100)Si$. Проведены исследования электрофизических свойств данных гетероструктур макроскопическими методами и методами сканирующей зондовой микроскопии.

Creation and investigation MFS and MFM structures based on $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ thin films

D.A. Kiselev^{1,2}, M.S. Afanasiev¹, D.A. Belorусov¹, A.A. Sivov¹, G.V. Chucheva¹

¹Fryazino branch of the Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, 141190, Fryazino, Russia
dm.kiselev@gmail.com

²National University of Science and Technology "MISIS", 119049, Moscow, Russia

Ferroelectric films of $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ were synthesized on substrates (111)Pt/(100)Si and $SiO_x/(100)Si$. The electrophysical properties of these heterostructures were studied using macroscopic methods and scanning probe microscopy.

Гетероструктуры, где в качестве диэлектрика используется тонкая сегнетоэлектрическая пленка, представляют особый научный интерес для создания на их основе нового поколения элементной базы современной электроники, в частности, энергонезависимых перепрограммируемых запоминающих устройств [1]. В настоящее время ведутся интенсивные исследования гетероструктур, где в качестве диэлектрика используется тонкая сегнетоэлектрическая пленка $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ [2,3]. Целью работы является изучение влияния материала подложки на структуру и электрофизические свойства тонких сегнетоэлектрических пленок состава $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ (BST 80/20).

Сегнетоэлектрические пленки формировались методом высокочастотного распыления поликристаллической мишени на экспериментальной установке ПЛАЗМА-50СЭ. Температура подложки в процессе синтеза составляла 560°C (BST₅₆₀) и 620°C (BST₆₂₀). В результате получены тонкие пленки BST на (111)Pt/(100)Si и $SiO_x/(100)Si$ подложках. Исследования электрофизических свойств полученных МДП и МДМ-структур проведены на измерительном автоматизированном стенде [4] с использованием прецизионного измерителя LCR Agilent E4980A, портативного компьютера с доработанным программным обеспечением и специальной камеры, снабженной нагревательным столиком с термостабилизацией. Визуализация поверхности, процессы локальной переполяризации и релаксации заполяризованного состояния пленок BST выполнены на сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D™ Stand Alone (Asylum Research, США) в режиме силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) и Кельвин моде (КМ).

Вольт-фарадные характеристики МДП- и МДМ-структур представлены на рис. 1а, кривые 1 и 2. Установлено, что реализованные структуры обладают управляемостью. Величина эффективной диэлектрической проницаемости пленок, синтезированных на кремниевую подложку с подслоем платины и кремниевую подложку с подслоем оксида кремния, составляет 1240 и 135, соответственно.

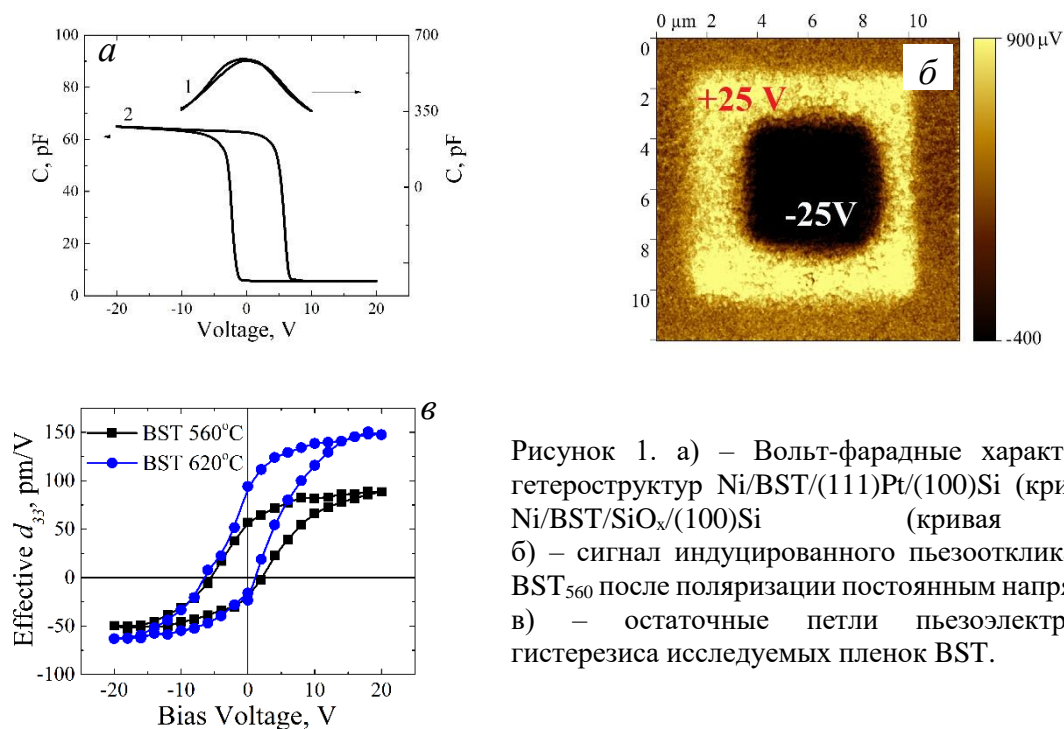


Рисунок 1. а) – Вольт-фарадные характеристики гетероструктур Ni/BST/(111)Pt/(100)Si (кривая 1) и Ni/BST/SiO_x/(100)Si (кривая 2); б) – сигнал индуцированного пьезоотклика пленки BST₅₆₀ после поляризации постоянным напряжением; в) – остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса исследуемых пленок BST.

В исследуемых пленках наблюдается локальное переключение поляризации под действием постоянного напряжения (Рис. 1б). Полученные индуцированные домены стабильны в течение нескольких часов непрерывного сканирования. Используя модуль спектроскопии переключения поляризации в режиме СМП, становится возможным получать остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса (Рис. 1в) и тем самым исследовать эффект локального переключения поляризации в наномасштабе. Экспериментально установлено, что пленка BST₆₂₀ характеризуется большими значениями пьезоэлектрического коэффициента ($d_{33} \approx 147$ пм/В при +20В) по сравнению с BST₅₆₀. Полученные результаты указывают на то, что тонкие пленки BST являются перспективными материалами для создания на их основе перепрограммируемых запоминающих устройств и элементов сегнетоэлектрической памяти.

Работа выполнена в рамках государственного задания и частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты РФФИ №18-29-11029, №19-07-00271 и №19-29-03042).

1. К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов, *Интегрированные сегнетоэлектрические устройства* (М.: Энергоатомиздат), 175 (2011).
2. A.N. Kuskova, R.V. Gainutdinov, O.M. Zhigalina. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* **8**(4), 761 (2014).
3. A. Queraltó, A. Pérez del Pino, M. de la Mata, J. Arbiol, M. Tristany, A. Gómez, X. Obradors, T. Puig. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 262903 (2015).
4. Е.И. Гольдман, С.А. Левашов, В.Г. Нарышкина, Г.В. Чучева. *ФТП* **51**(9), 1185 (2017).

Диэлектрические свойства пьезоэлектрических пленочных структур на основе сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом и углеродных нанотрубок

И.Л. Кислова, А.В. Солнышкин, А.И. Завьялов

*Тверской государственный университет (ТвГУ), 170000, Тверь, Россия
inkis@mail.ru*

В работе проведено исследование диэлектрического отклика пленочных композитных материалов поливинилиденфторид и сополимера на его основе с добавлением трифторэтилена (P(VDF-TrFE)) и с добавлением углеродных нанотрубок. Проведен расчет электропроводности. Исследовано влияние включений на величину электропроводности.

Dielectric response of piezoelectric film structures based on a copolymer of vinylidene fluoride with trifluoroethylene and carbon nanotubes

I.L. Kislova, A.V. Solnyshkin, A.I. Zavjalov

*Tver State University (TSU), 170000, Tver, Russia
inkis@mail.ru*

In this work, we studied the dielectric response of film composite materials polyvinylidene fluoride and a copolymer based on it with the addition of trifluoroethylene (P(VDF-TrFE)) and with the addition of carbon nanotubes. Calculation of electro-hydropathy. The influence of inclusions on the value of electrical conductivity is investigated. Qualitative model presented.

Полукристаллический полимер поливинилиденфторид (PVDF) и сополимер на его основе с добавлением трифторэтилена (P(VDF-TrFE)), принадлежат к классу электроактивных полимерных веществ. Исследование частотной зависимости диэлектрической проницаемости показало, что в беспримесных пленках P(VDF-TrFE) и пленках с малой концентрацией углеродных нанотрубок (<1 %) была обнаружена незначительная дисперсионная зависимость диэлектрической проницаемости. Величина действительной части диэлектрической проницаемости изменяется в одинаковых пределах для поляризованного и неполяризованного образцов: примерно от 22 при частоте 25 Гц до 17 при частоте 1 МГц.

Такой диэлектрический отклик характерен для материалов с низкой электропроводностью. Тангенс угла диэлектрических потерь резко увеличивается при частотах выше 10^4 Гц по сравнению со значениями на низких частотах. Такое поведение диэлектрического отклика можно связать с флуктуациями дипольных моментов вдоль полимерной цепочки благодаря колебательному движению ее звеньев и ее вращению независимо от соседних цепочек [1].

В образцах с концентрацией УНТ начиная от 1% и выше наблюдается значительное увеличение значений действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости при низких частотах. Величина действительной части диэлектрической проницаемости в образцах с 1% и 2% увеличивается почти в 30 и 60 раз соответственно по сравнению с беспримесными образцами. Наблюдается выраженный максимум мнимой части диэлектрической проницаемости при частоте примерно 350 Гц для образцов с 1% УНТ и частоте 500 Гц для пленок с 2% включений.

1. А.В. Солнышкин, M. Wegener, W. K nstler, R. Gerhard-Multhaupt, *Физика Твёрдого Тела* **50**, 542 (2008).

Особенности переключения поляризации в ленгмюровских пленках BaTiO_3

А.П. Кузьменко, И.В. Чухаева, П.В. Абакумов, Е.А. Новиков

*Юго-Западный государственный университет, 305040, Курск, Россия
apk3527@mail.ru*

Впервые методом Ленгмюра-Блоджетт получены нанопленки из стабилизированных наночастиц титаната бария, проведена детальная характеристика физико-химической структуры, методом Кельвина на атомно-силовом микроскопе изучено явление поляризации и определены пространственно-временные параметры ее переключения в этих нанопленках.

Features of polarization switching in Langmuir BaTiO_3 films

A.P. Kuzmenko, I.V. Chukhaeva, P.V. Abakumov, E.A. Novikov

*Southwestern State University, 305040, Kursk, Russia
apk3527@mail.ru*

For the first time, the Langmuir-Blodgett method obtained nanofilms from stabilized barium titanate nanoparticles, carried out a detailed characterization of the physicochemical structure, using the Kelvin method using an atomic force microscope, studied the polarization phenomenon and determined the spatio-temporal parameters of its switching in these nanofilms

Нанопленочные слои из коллоидной системы стабилизированных в олеиновой кислоте наночастиц титаната бария методом Ленгмюра-Блоджетт в виде сплошного стабильного монослоя на поверхности монокристаллического кремния, сапфира и подложек SERS были впервые получены на установке KSV Nima 2002 и детально охарактеризованы с использованием брюстеровской, оптической, растровой, просвечивающей электронной, микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, ИК-Фурье, рентгеновской фотоэлектронной, спектрофотометрии, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов, спектральной эллипсометрии, рентгенофазового анализа, вискозиметрии, рН-метрии, потенциометрии, малоуглового рентгеновского и динамического рассеяния света, что нашло отражение в [1]. Достигнутые сплошность, стехиометричность, рельефность, сочетание высоких удельной емкости, плотности компоновки и низкого энергопотребления обеспечили проведение экспериментов, построенных на металло- и сегнето пленочных монослойных структурах [2] (мемристорного типа), что представляет интерес для возможного применения в фазированных антенных решетках и сегнетоэлектрических (СЭ) запоминающих устройствах.

Величина поляризации (5×5 мкм², 10 В) СЭ пленки толщиной 196 нм зависела от материала подложки. Так для подложки Pt/стекло она составляла 0.69 мкКл/см², а на SERS-подложке 0.04 мкКл/см². В [1] показано, что это обусловлено различием коэффициента тетрагональности нанопленки. Распределение поверхностного потенциала в пленке из наночастиц титаната бария толщиной 84 нм при ее поляризации постоянным напряжением – 7 В (5×5 мкм², 5 мкм/с, сканирование в контактном режиме, проводящий кантилевер NSC14/Ti-Pt) представлено на Рисунке 1. По центру этого квадрата была произведена поляризация квадратной области 2×2 мкм² напряжением + 10 В и получены поляризованная контрастная (II) и неполяризованная (I) области в виде квадратов с четкими краями.

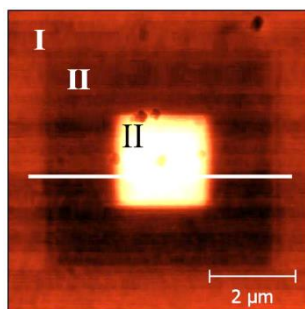


Рисунок 1. Распределение поверхностного потенциала пленки титаната бария по микроскопии зонда Кельвина.

Более детальное исследование явлений СЭ поляризации по методике, использованной выше, были выполнены в нанопленке толщиной 84 нм в области $15 \times 15 \text{ мкм}^2$, где была произведена последовательная запись девяти квадратных областей $3 \times 3 \text{ мкм}^2$ при напряжениях от 2 до 10 В (Рис. 2) и изучено распределение поверхностного потенциала (СПД). После поляризации, начиная с напряжения записи +3 В, все они приобрели четкие границы с однородностью распределения Р внутри.

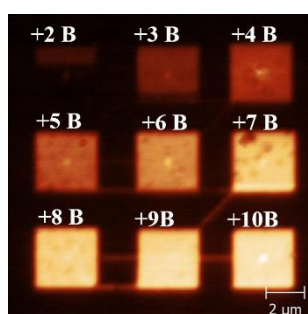


Рисунок 2. Распределение поверхностного потенциала областей нанопленки, наполяризованных напряжением положительной полярности.

Таким образом, была установлена нижняя граница напряжения, начиная с которой происходит поляризация нанопленок – +3 В, а также обнаружено увеличение контрастности поверхностного потенциала с ростом напряжения записи. Получена запись поляризованных областей и при отрицательности напряжения и с наложением обеих полярностей.

1. А.П. Кузьменко, И.В. Чухаева, П.В. Абакумов, ЖТФ, 89(8), 1238 (2019).
2. T. Kojic, J. Vukmirovic, D. Tripkovic, et.al., IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 108, 012046 (2016).

Отрицательная фотопроводимость на интерфейсе гетероструктуры $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$

А.В. Леонтьев¹, Д.К. Жарков¹, Д.П. Павлов¹, Т.М. Салихов¹, В.В. Кабанов^{1,2}, Р.Ф. Мамин¹

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420029, Казань, Россия
tamin@kfti.knc.ru

²Департамент по комплексным вопросам, Институт Юзефа Стефана, 1000, Любляна, Словения

Исследованы температурные зависимости электросопротивления гетероструктуры $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$. В диапазоне 80-200К при включении воздействия импульсного лазерного излучения на длине волны 514 нм сопротивление обратимо возрастает с характерным временем ~ 12 с.

Negative photoconductivity at the interface of $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$ heterostructure

A.V. Leontyev¹, D.K. Zharkov¹, D.P. Pavlov¹, T.M. Salikhov¹, V.V. Kabanov^{1,2}, R.F. Mamin¹

¹Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS, 420029, Kazan, Russia
tamin@kfti.knc.ru

²Department for Complex Matter, Jozef Stefan Institute, 1000, Ljubljana, Slovenia

Dependencies of the electrical resistance on temperature were studied for $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$ heterostructure. Green (514 nm) pulsed light induces transient resistance component. In 80-200 K range this transient component is positive and $\sim 15\%$ of the steady-state resistance, the time constant associated with the transient component is ~ 12 s.

В работе получены зависимости темнового электросопротивления, а также сопротивления системы $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$ при облучении фемтосекундным импульсным лазерным излучением на длине волны 514 нм и 257 нм от времени в диапазоне температур 77-300К. Измерения производились четырехконтактным методом.

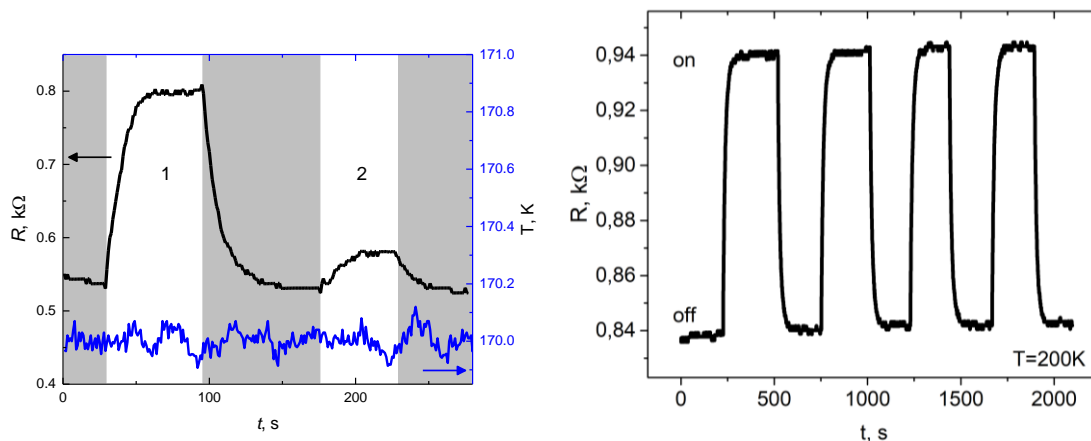


Рисунок 1. Временная зависимость электросопротивления гетероструктуры при зеленом (1) и УФ (2) освещении (слева). Переключение между on и off световыми состояниями (справа).

Было показано, что сопротивление гетероструктуры увеличивается при освещении при температурах ниже 200К, при этом при воздействии света сопротивление возрастает на 10-15% (Рис. 1). Изменение сопротивления пропорционально интенсивности света и происходит с характерным временем ~ 12 с в ответ как на включение, так и выключение светового воздействия, после этого состояние восстанавливается полностью.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (грант № 18-12-0260).

Диэлектрические и переполаризационные свойства сегнетоэлектрических сверхрешеток $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$

А.С. Сидоркин¹, Л.П. Нестеренко¹, У. Гагоу², П. Сент-Грегуар³, А.Ю. Пахомов¹,
Н.Г. Поправко¹

¹*Воронежский государственный университет, 394018, Воронеж, Россия*
sidorkin@phys.vsu.ru

²*Universite de Picardie Jules Verne, 80039 Amiens Cedex, France*

³*ICGM, C2M, 34095 Montpellier Cedex, France*

Исследованы сегнетоэлектрические сверхрешетки $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ с периодом 13,32 нм на подложке из монокристаллического MgO . Синтезированные сверхрешетки демонстрируют сегнетоэлектрический фазовый переход при температуре ~393°C, которая намного выше, чем точка Кюри в объемных образцах и пленках титаната бария.

Dielectric and repolarization properties of $\text{BaZrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ ferroelectric superlattices

A.S. Sidorkin¹, L.P. Nesterenko¹, Y. Gagou², P. Saint-Gregoire³, A.Yu. Pakhomov¹,
N.G. Popravko¹

¹*Voronezh State University, 394018, Voronezh, Russia*
sidorkin@phys.vsu.ru

²*Universite de Picardie Jules Verne, 80039 Amiens Cedex, France*

³*ICGM, C2M, 34095 Montpellier Cedex, France*

This work is devoted to the investigation of $\text{BaZrO}_3/\text{BaTiO}_3$ superlattices with a period of 13.32 nm on the a monocrystal magnesium oxide (MgO) substrate. Synthesized superlattices demonstrated the ferroelectric phase transition at the temperature of about 393°C, that which is far higher than the Curie temperature of BaTiO_3 thin films and bulk samples.

Сегнетоэлектрические сверхрешетки, состоящие из многочисленных чередующихся слоев, могут проявлять лучшие функциональные параметры, чем однокомпонентные тонкие пленки, или обладать новыми свойствами, которые не наблюдаются в индивидуальных слоях. В настоящее время проводятся экспериментальные и теоретические исследования сегнетоэлектрических сверхрешеток с различными комбинациями оксидных материалов, которые являются очень актуальными. Особый интерес представляют сверхрешетки на основе титаната бария BaTiO_3 благодаря его уникальным электрическим характеристикам, перспективным для практического применения в устройствах функциональной электроники.

В представленной работе были проведены исследования многослойной структуры, состоящей из 32 чередующихся пар эпитаксиальных слоев $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ на монокристаллической подложке MgO с подслоем из проводящего соединения LSCO ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$), полученной методом импульсного лазерного осаждения. Качество поверхности напыляемых слоев контролировалось с помощью методики дифракции быстрых электронов, которая показала формирование совершенной эпитаксиальной структуры. Результаты рентгенофазовых исследований, полученные на дифрактометре ДРОН-4 (CoK α -излучение), показали структурное совершенство сверхрешеток без наличия примесных фаз. По данным РФА определен параметр элементарной ячейки в направлении по нормали к плоскости подложки: $a = 4.084 \text{ \AA}$.

Температурные измерения основных диэлектрических параметров, таких как поляризация, коэрцитивное поле и диэлектрическая проницаемость, показали существование в указанной структуре сегнетоэлектрического фазового перехода при

температуре 393 °С, значение которой намного больше, чем для входящего в ее состав сегнетоэлектрического BaTiO₃.

Установлено, что исследуемая сверхрешетка ведет себя как материал с фазовым переходом второго рода в отличие от входящего в ее состав BaTiO₃, в котором реализуется фазовый переход первого рода. Это подтверждается выполнением закона Кюри – Вейсса, закона «двойки» (отношение тангенсов углов наклона прямых зависимостей $1/\varepsilon$ как функций температуры выше и ниже точки Кюри отличается в два раза), отсутствием температурного гистерезиса точки Кюри при нагревании и охлаждении, плавным уменьшением поляризации и коэрцитивного поля до нуля при приближении к температуре перехода в неполярную фазу.

При изучении процессов переполяризации образцов с помощью токов переключения был использован стимулирующий переключение сигнал прямоугольной формы с амплитудой от 50 мВ до 8 В на частоте 10 кГц, который подавался на сегнетоконденсатор с образцом, соединенный последовательно с эталонным сопротивлением равным 50 Ом. Исследование переключения поляризации по петлям диэлектрического гистерезиса и по токам переключения с помощью методики Мерца показали относительно большую переключаемую при комнатной температуре величину поляризации 22 мКл/см² по сравнению с поляризацией для однослойных перовскито подобных сегнетоэлектрических пленок.

Исследование токов переключения выявило в исследуемых структурах характерные для сегнетоэлектриков области слабых и сильных полей, в которых существуют соответственно - активационный («переползание») и безактивационный (скольжение) режимы переключения. Величина порогового поля, разделяющего указанные области, соответствует коэрцитивному полю и уменьшается при приближении к точке Кюри. Наличие активационной стадии переключения и численные оценки показывают, что с высокой вероятностью процессы переключения в исследуемой сверхрешетке осуществляются путем движения доменных границ.

Изучение токов переключения в слабых полях показало также, что интегральные характеристики переключения, а, следовательно, и скорость движения доменных границ не подчиняются строго экспоненциальной зависимости от напряженности поля. Это приводит к появлению динамического показателя μ для степенной зависимости тока переключения (скорости движения доменных границ) от напряженности электрического поля, величина которого меньше единицы и незначительно меняется при приближении к точке фазового перехода.

Проведенные исследования показывают, что образцы синтезированных сверхрешеток обладают внутренним полем смещения, которое определяется по смещению петли диэлектрического гистерезиса и по точке пересечения зависимостей $i_{\max}(E)$ с полевой осью. Результаты его определения по двум указанным методикам примерно совпадают и показывают, что при комнатной температуре 20°С оно равно 32 кВ/см и уменьшается при увеличении температуры. Внутреннее поле смещения направлено от сверхрешетки к подложке. Направление внутреннего поля объясняется флексоэлектрическим эффектом.

Для области сильных полей на основании времени переключения рассчитана подвижность доменных границ при различных температурах. Показано, что с увеличением температуры время переключения увеличивается, что означает уменьшение подвижности доменных границ, которое предположительно связано с критическим замедлением времени релаксации поляризации вблизи точки Кюри.

Структурные характеристики тонких пленок ниобата бария стронция

А.В. Павленко^{1,2}, Д.В. Стрюков¹, С.П. Зинченко¹, А.П. Ковтун¹, Л.И. Ивлева³, П.А. Лыков³

¹Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, 344006, Ростов-на-Дону, Россия
Antvpr@mail.ru

²НИИ физики Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

³Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, г. Москва, Россия

Методом RF-катодного распыления в атмосфере кислорода получены тонкие пленки двух составов системы твердых растворов ниобата бария-стронция $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ толщинами от 30 до 630 нм на подложке $\text{MgO}(001)$. Исследованы их структурные и диэлектрические характеристики.

Structural characteristics of strontium barium niobate thin films

A.V. Pavlenko^{1,2}, D.V. Stryukov¹, S.P. Zinchenko¹, A.P. Kovtun¹, L.I. Ivleva³, P.A. Lykov³

¹Federal Research Centre The Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences (SSC RAS), 344006, Rostov-on-Don, Russia
Antvpr@mail.ru

²Research Institute of Physics, South Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia

³Prokhorov Institute of General Physics, Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russia

Thin films of two compositions of barium-strontium niobate solid solutions $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ and $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ with a thickness of 30 to 630 nm on an $\text{MgO}(001)$ substrate were fabricated by RF cathode sputtering in an oxygen atmosphere. Their structural and dielectric characteristics are investigated.

Твердые растворы (ТР) $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN:x) – представители класса одноосных сегнетоэлектриков-релаксоров со структурой незаполненной тетрагональной калий-вольфрамовой бронзы (ТКВБ), являются перспективными материалами для применения в МЭМС, электрооптических и оптико-акустических элементах, пироэлектрических датчиках. Интерес к ним обусловлен высокими электрооптическими коэффициентами ($r_{33}=1340$ пм/В для SBN:75, $r_{33}=235$ пм/В для SBN:61), во много раз превышающими электрооптические коэффициенты кристаллов группы дигидрофосфата калия и ниобата лития, высокими пироэлектрическими коэффициентами (0.28 мкКл/(см² К) для SBN:75; 0.065 мкКл/(см² К) для SBN:61) [1]. Учитывая стремление к миниатюризации изделий современной функциональной электроники, в последние десятилетия в физическом материаловедении стало уделяться большое внимание теоретико-экспериментальным исследованиям свойств тонких пленок SBN_x, выращенных на диэлектрических (MgO , Al_2O_3 , SrTiO_3) и полупроводниковых подложках (Si n- и p-типа). К настоящему времени монокристаллические тонкие пленки SBN_x успешно получены различными методами [2-5]. Однако в литературе практически отсутствуют результаты исследований зависимостей параметров структуры для пленок SBN_x от толщины важных как с теоретической (изучение проявления размерных эффектов в структурах ТКВБ), так и с практической (в зависимости от области применения необходимы пленки различной толщины) точек зрения. В настоящей работе представлены результаты исследования структуры и свойств тонких пленок двух составов SBN-61 и SBN-50 толщинами от 30 до 630 нм, выращенных на подложках MgO ориентации (001).

Напыление пленок SBN-50 и SBN-61 различной толщины на монокристаллические подложки (001) MgO производилось по технологии газоразрядного RF-напыления (подробно описанной нами в [5]) на установке «Плазма 50-СЭ» ЦКП НИИ физики ЮФУ. Для проведения измерений диэлектрических характеристик тонких пленок в качестве

нижнего электрода напылялся тонкий слой эпитаксиального SrRuO₃(001), а сверху на поверхность пленки осаждались через маску Al электроды с подслоем Cr методом термического испарения в вакууме. Кроме того, для пленок SBN-50 исследовалось влияние in-situ внешнего полевого, приложенного к подложке, в процессе напыления на структурные характеристики пленок.

Методом рентгенодифракционного анализа установлено, что в пленки растут эпитаксиально и в них отсутствуют примесные фазы. Для всех пленок вертикальная разориентация не превышает 1°, а азимутальная разориентация меньше 3°. Не зависимо от состава установлено наличие двух ориентационных доменов в пленках кристаллографические оси [001] которых развернуты симметрично относительно оси [001] подложки на углы +18.4° и -18.4°. Из полученных рентгенограмм определены параметры решетки для пленок различной толщины. На Рисунке 1 приведена толщинная зависимость для пленок SBN-61.

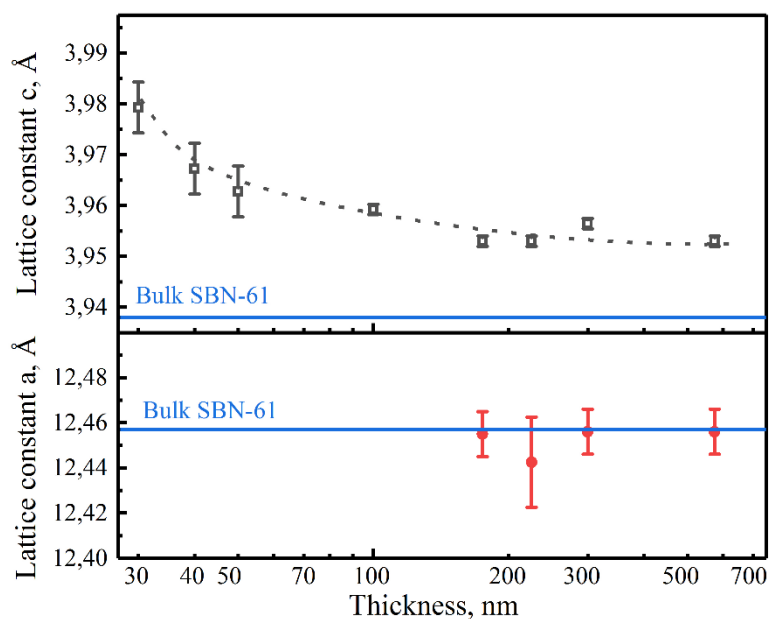


Рисунок 1. Зависимость параметров элементарной ячейки пленок SBN-61 от толщины.

Анализируя полученные зависимости для пленок SBN-61 выявлено наличие критической толщины 190 нм. В пленках с $h > 190$ нм кристаллическая структура практически не деформирована в плоскости сопряжения и растянута вдоль полярной «с» оси, деформация элементарной ячейки не превышает 0.4 %. В пленках с $h < 190$ нм по мере уменьшения толщины деформация в направлении нормали к плоскости подложки увеличивается и достигает $\approx 1\%$ для пленки толщиной 30 нм.

Методом диэлектрической спектроскопии установлено, что зависимости емкости от приложенного напряжения имеют форму «бабочки», свойственной СЭ структурам, характеризуется наличием слабого гистерезиса и достаточно высокой управляемостью.

Работа выполнена в рамках реализации госзадания ЮНЦ РАН (тема № госрегистрации 01201354247) и гранта Президента РФ № МК-678.2020.2.

1. Ю.С. Кузьминов, Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982. 400 с.
2. P.R. Willmott, R. Herger, B.D. Patterson, R. Windiks, *Phys. Rev. B* **71**, 144114 (2005).
3. M. Cuniot-Ponsard, J.M. Desvignes, B. Ea-Kim, E. Leroy, *J. Appl. Phys.*, **93**, 1718 (2003).
4. Y.B. Yao, W.C. Liu, C.L. Mak, K.H. Wong, H.L. Tam, K.W. Cheah, *Thin Solid Films*, **519**, 52 (2010)
5. А.В. Павленко, Л.И. Ивлева, Д.В. Стрюков, А.П. Ковтун, А.С. Анохин, П.А. Лыков *ФТТ*, **61**, 376 (2019).

Синтез, структура и свойства тонких пленок ниобата натрия, полученных методом RF-катодного распыления

А.В. Павленко^{1,2}, Д.В. Стрюков¹, Н.В. Тер-Оганесян²

¹Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, 344006, Ростов-на-Дону, Россия
Antvpr@mail.ru

²НИИ физики Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

Впервые с использованием метода RF-катодного распыления в атмосфере кислорода выращены тонкие пленки NaNbO_3 на подложке $\text{SrRuO}_3/\text{MgO}(001)$. Установлено, что пленки являются однофазными, монокристаллическими и находятся в сегнетоэлектрическом состоянии.

Synthesis, structure, and properties of sodium niobate thin films obtained by RF cathode sputtering

A.V. Pavlenko^{1,2}, D.V. Stryukov¹, N.V. Ter-Oganessian²

¹Federal Research Center The Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, 344006, Rostov-on-Don, Russia
Antvpr@mail.ru

²Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia

For the first time, thin films of NaNbO_3 were grown on a $\text{SrRuO}_3/\text{MgO}(001)$ substrate using the RF cathode sputtering method in oxygen atmosphere. It is established that the films are single-phase, single-crystalline, and are in the ferroelectric state.

Антисегнетоэлектрические (АСЭ) материалы, обладающие структурой типа перовскита, в настоящее время привлекают к себе значительное внимание в физическом материаловедении, что обусловлено перспективами их использования в устройствах хранения и накопления энергии [1] или в качестве катализаторов. Ниобат натрия (NaNbO_3) - представитель данной группы материалов. Особенностью NaNbO_3 является наличие у него достаточно большого для оксидов семейства перовскита числа структурных фазовых превращений, природа которых полностью не выяснена. В полученном в виде тонких пленок NaNbO_3 за счет проявления эффектов деформационной инженерии может реализовываться как АСЭ, так и сегнетоэлектрические (СЭ) состояния с величиной электрической поляризации $P \sim 50$ мкКл/см² [2]. Данная работа посвящена получению методом RF-катодного распыления гетероэпитаксиальных тонких пленок NaNbO_3 и исследованию их свойств.

Напыление пленок NaNbO_3 и SrRuO_3 , используемого в качестве нижнего электрода при диэлектрических измерениях, осуществлялось методом высокочастотного распыления на установке «Плазма 50 СЭ». В качестве подложки использовался монокристаллический MgO среза (001) толщиной 0.5 мм. Рентгендифракционные исследования осуществлялись на дифрактометре «ДРОН-4-07» ($\text{CuK}\alpha$ - излучение). Измерения вольт-фарадных характеристик $C(U)$ осуществлялись на анализаторе TF Analyzer 2000. Продольный пьезомодуль d_{33} измерялся квазистатическим методом на частоте 800 Hz.

На Рисунке 1 представлены результаты рентгендифракционного анализа двухслойной гетероструктуры $\text{NaNbO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{MgO}(001)$. Примесных фаз в гетероструктуре не выявлено. Эпитаксиальный рост слоёв был доказан ф-сканированием отражений (103) слоев NaNbO_3 и SrRuO_3 (слои гетероструктуры $\text{NaNbO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{MgO}$ получены в соотношении полной параллельной ориентации с подложкой).

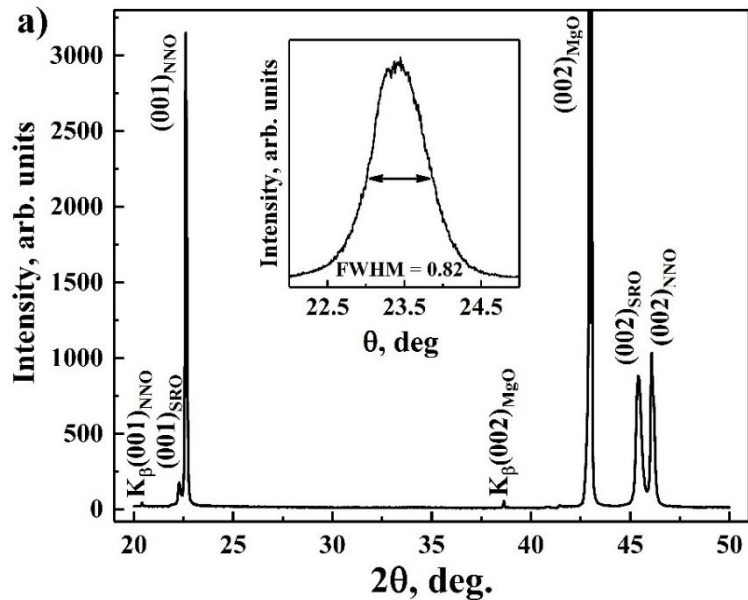


Рисунок 1. θ - 2θ рентгенограмма пленки $\text{NaNbO}_3(300 \text{ nm})/\text{SrRuO}_3(200 \text{ nm})/\text{MgO}$, на вставке кривая качания рефлекса (002) слоя NaNbO_3 .

Анализ полученных данных для обоих слоев гетероструктуры показал, что параметры элементарной ячейки a и b примерно равны между собой, а угол между ними равен $\gamma = 90^\circ$, при этом $c_{\text{NaNbO}_3} = 0.3940(1) \text{ нм}$, $a_{\text{NaNbO}_3} = 0.389(1) \text{ нм}$; $c_{\text{SrRuO}_3} = 0.4004(1) \text{ нм}$, $a_{\text{SrRuO}_3} = 0.392(3) \text{ нм}$. Сравнение полученных параметров элементарной ячейки NaNbO_3 с параметрами используемой в качестве катода для напыления пленок керамики NaNbO_3 ($a = c = 0.3914 \text{ нм}$; $b = 0.3881 \text{ нм}$) позволяет определить деформации элементарной ячейки $\epsilon_{33} = (c_{\text{film}} - c_{\text{bulk}})/c_{\text{bulk}} = 0.007$, $\epsilon_{11} = 0.002$. При толщинах пленки ниобата натрия от 100 нм до 900 нм существенных изменений деформации не фиксировалось.

Для проведения диэлектрических и пьезоэлектрических измерений гетероструктуры $\text{NaNbO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{MgO}$ на поверхность пленки NaNbO_3 через маску с отверстиями диаметром $\sim 180\text{-}200 \text{ мкм}$ осаждались электроды Al с подслоем Cr методом термического испарения в вакууме. В качестве второго электрода выступал SrRuO_3 . Полученные зависимости $C(U)$ для пленок NaNbO_3 имели свойственную СЭ структурам форму «бабочки», характеризовались наличием гистерезиса и высокой управляемостью ($\sim 50\%$ при $U = 100 \text{ кВ/см}$). При проведении измерений величины d_{33} установлено, что пленки характеризуются естественной униполярностью с величиной $d_{33} = -8.5 \text{ пКл}\cdot\text{н}^{-1}$. При циклическом воздействии внешнего электрического поля треугольной формы с $U = \pm 100 \text{ кВ/см}$ и периодом 50 с фиксировалась свойственная СЭ петля, которая, как и зависимость $C(U)$, имела незначительную асимметрию, связанную, вероятнее всего, с наличием в объекте внутреннего поля.

Таким образом, результаты исследования свидетельствуют о том, что полученные нами тонкие пленки ниобата натрия на подложке $\text{MgO}(001)$ за счет воздействия эпитаксиальной деформации несоответствия из-за разницы в параметрах элементарных ячеек пленки и подложки находятся в сегнетоэлектрической фазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-12-00205.

1. Z. Lui, T. Lu, J. Ye, G. Wang, X. Dong, R. Withers, Y. Liu, *Adv. Mater. Technol.* **3**, 1800111 (2018).
2. S. Yamazoe, A. Kohori, H. Sakurai, Y. Kitanaka, Y. Noguchi, M. Miyayama, T. Wada, *J. Appl. Phys.* **112**, 052007 (2012).

Свойства интерфейса гетероструктур $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$

Д.П. Павлов¹, Н.Н. Гаригьянов¹, М.И. Банников^{1,2}, Т.М. Салихов¹, В.М. Мухортов³,
Р.Ф. Мамин^{1,4}, В.В. Кабанов^{1,5}

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420029, Казань, Россия
dmitry.p.pavlov@gmail.com

²Физический институт им. Лебедева, 119991 Москва, Россия

³Южный научный центр РАН, 344006, Ростов-на-Дону, Россия

⁴Институт физики, Казанский федеральный университет, 420008, Казань, Россия

⁵Отдел по комплексным системам, Институт им. Йозефа Стефана, 1000, Любляна, Словения

Проводящие и магнитные свойства гетероструктур на основе сегнетоэлектрических и диэлектриков оксидов типа $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$ были исследованы различными методами. Обнаружено, что в гетероструктуре $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$ электрическое сопротивление значительно уменьшается с температурой при низких температурах. Кроме того, состояние высокопроводящей границы раздела может включаться под действием однородного электрического поля на сегнетоэлектрической пленке.

Properties of the interface of $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$ heterostructure

D.P. Pavlov¹, N.N. Garig'yanov¹, M.I. Bannikov^{1,2}, T.M. Salikhov¹, V.M. Mukhortov³,
R.F. Mamin^{1,4}, V.V. Kabanov^{1,5}

¹Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS, 420029 Kazan, Russia
dmitry.p.pavlov@gmail.com

²P.N. Lebedev Physical Institute, 119991 Moscow, Russia

³Southern Scientific Center, Russian Academy of Sciences, 344006 Rostov-on-Don, Russia

⁴Institute of Physics, Kazan Federal University, 420008 Kazan, Russia

⁵Department for Complex Matter, Jozef Stefan Institute, 1000, Ljubljana, Slovenia

Electronic and magnetic properties of heterostructure of ferroelectric/dielectric oxides: $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$ were investigated by different methods. It was found that, in the $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$ heterostructure the interface electrical resistance decreases significantly with temperature at low temperatures. Besides, the high conducting interface state can be turned on under the influence of a uniform electric field on the ferroelectric film.

Электронный газ высокой подвижности был обнаружен на интерфейсе между LaAlO_3 и SrTiO_3 в 2004 году Охтомо и Хвангом [1]. Впоследствии было найдено, что эта гетероструктура обладает ферромагнитными свойствами [2] и переходит в сверхпроводящее состояние при температурах ниже 300 мК [3].

В рамках настоящей работы мы исследовали гетероструктуры на основе сегнетоэлектрических и диэлектриков оксидов типа $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$ и $\text{BaTiO}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4$. С помощью расчётов из первых принципов были промоделированы электронные и магнитные свойства этих гетероструктур. Детали метода и результатов моделирования для гетероструктуры $\text{BaTiO}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4$ можно найти в работе [4]. Были получены образцы гетероструктур $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$ и $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4$ и экспериментально измерены сопротивление образцов четырех контактным методом и их магнитные свойства. Было обнаружено, что в гетероструктуре $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$ электрическое сопротивление значительно уменьшается с температурой при температурах ниже 160 К. Проведенные оценки и моделирование указывает на металлический характер поведения проводимости интерфейса этой гетероструктуры. На такое поведение сильно влияет приложение внешнего магнитного поля. При измерении сопротивления интерфейса гетероструктуры $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4$ было обнаружено сверхпроводящее поведение с

температурой перехода T_c в сверхпроводящее состояние около 30 К. Возникновение сверхпроводящего состояния было подтверждено обнаружением диамагнитных свойств в области температур наблюдения сверхпроводимости.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-12-0260).

1. Ohtomo, H. Ywang, *Nature* **427**, 6973 (2004).
2. S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl et al., *Science* **313**, 5759 (2006).
3. N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, et al., *Science* **317**, 1196 (2007).
4. V.V. Kabanov, I.I. Piyanzina, D.A. Tayurskii et al., *PRB* **98**, 094522 (2018).

Исследование пленок титаната бария-стронция на кремниевой подложке

Д.П. Павлов¹, Р.И. Баталов¹, А.В. Леонтьев¹, Д.К. Жарков¹, С.А. Мигачев¹, И.В. Лунев²,
Т.С. Шапошникова¹, Р.Ф. Мамин^{1,2}

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420029, Казань, Россия
dmitry.p.pavlov@gmail.com

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Казань, Россия

Исследованы свойства пленок титаната бария-стронция на кремниевой подложке и возможность их модификации. Исследована фотопроводимость границы раздела гетероструктур и возможность модификации свойств пленок титаната бария-стронция методом лазерного отжига и методом ионной имплантации. Выявлено влияние модификации на фотопроводящие свойства пленок.

Investigation of the barium strontium titanate films on the silicon substrate

D.P. Pavlov¹, R.I. Batalov¹, A.V. Leontyev¹, D.K. Zharkov¹, S.A. Migachev¹, I.V. Lunev²,
T.S. Shaposhnikova¹, R.F. Mamin^{1,2}

¹Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS, 420029, Kazan, Russia
dmitry.p.pavlov@gmail.com

²Institute of Physics, Kazan Federal University, Kremlevskaya 16, Kazan 420008, Russia

The properties of barium-strontium titanate films on a silicon substrate and the possibility of their modification are investigated. The photoconductivity of the heterostructure interface and the possibility of modifying the properties of barium-strontium titanate films by the laser annealing method and the ion implantation method are studied. The effect of modification on photoconductive properties of the films was revealed.

Для улучшения свойств солнечных элементов, прежде всего для увеличения поглощающей способности солнечных элементов в более широкой области светового спектра [1], на их поверхность наносятся различные пленки. Также в последнее время часто используется фотоэлектрический эффект [2], который является прямым преобразованием света в электричество и считается одним из самых надежных и распространенных источников возобновляемой и чистой энергии. Электронный газ с высокой подвижностью наблюдался в 2004 году [3]. Для эффективного захвата солнечного света предпочтительными являются материалы с шириной запрещенной зоны в видимом диапазоне спектра, а также имеющие высокую плотность состояний на интерфейсах. В этом плане титанат бария стронция (BST), являющийся сегнетоэлектриком с температурой Кюри близкой к комнатной, и имеющий ширину запрещенной зоны $E_g = 3.7$ эВ (фотоклик проявляется при энергии свыше 2.5 эВ [4]) может рассматриваться как потенциальный материал для использования как в солнечной энергетике, так и для детектирования УФ-света [5] при нанесении на Si подложку.

Мы исследовали гетероструктуры в виде тонкой поликристаллической пленки титаната бария стронция (BST) состава $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ на кремниевой (Si) подложке p-типа проводимости, которые были получены методом магнетронного распыления. Были получены пленки различной толщиной от 200 нм до 400 нм. Исследована возможность модификации полученной гетероструктуры BST/p-Si как облучением фемтосекундным лазером на длине волны $\lambda = 800$ нм, так и низкодозным облучением ионами хрома (Cr^+) с энергией $E = 40$ кэВ. Исследование оптических, электрических и фотоэлектрических свойств гетероструктуры BST/p-Si проводилось путем измерения спектров отражения, частотных зависимостей емкости и проводимости, а также ее фотопроводимости (ФП) в УФ и видимой области. Измерения спектра отражения исходного образца BST/p-Si показали

наличие минимума при $\lambda \sim 410$ нм (3 эВ), который соответствует интенсивному максимуму в спектре поглощения наряду с менее выраженным выступом при 2.6 эВ. Измерения частотных зависимостей емкости и проводимости исходной гетероструктуры BST/p-Si показали двукратное падение емкости при существенном возрастании проводимости с повышением частоты от 10 Гц до 1 МГц. Проводимость возростала на 4 порядка величины. Исследования спектров ФП исходного и имплантированного образцов показали рост сигнала ФП с понижением длины волны света в УФ область и значительное (на порядок величины) его возрастание при легировании верхнего слоя пленки BST ионами хрома. Обсуждается возможность увеличения концентрации носителей таким способом при возбуждении кремниевого p/n перехода для использования в качестве рабочего элемента в солнечных батареях.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 18-42-160005). Работа сотрудников КФУ выполнена за счёт средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

1. Ch.S. Solankii, H.K. Singh, *Anti-refraction and Light Trapping in c-Si Solar Cells*, Singapore, Springer. 2: 186 (2017).
2. S.Y. Yang, J. Seidel, S.J. Byrnes, P. Shafer, C.-H. Yang, M.D. Rossell, P. Yu, Y.-H. Chu, J.F. Scott, J.W. Ager III, L.W. Martin, R. Ramesh, Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices. *Nature Nanotechnology* **5**, 143–147 (2010).
3. A. Ohtomo, and H. Hwang, *Nature* **427**, 6973 (2004).
4. Irzaman, I.R. Putra, Aminullah, H. Syafutra, H. Alatas, *Procedia Environ, Sci.* **33**, 607-614 (2016).
5. S. Sharma, M. Tomar, N.K. Puri, V. Gupta, Ultraviolet radiation detection by barium titanate thin films grown by sol–gel hydrothermal method, *Sensors and Actuators A: Phys.* **230**, 175-181 (2015).

Диэлектрические свойства тонких пленок CoFe_2O_4 полученных методом низкотемпературного пиролиза

В.В. Петров¹, Ю.Н. Варзарев¹, В.Ю. Стороженко², Е.М. Баян²

¹*Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Южный федеральный университет, Таганрог, 347922, Россия*
vvp2005@inbox.ru

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

Тонкие пленки феррита кобальта были получены низкотемпературным пиролизом. По данным рентгенофазового анализа была выявлена структура шпинели (CoFe_2O_4). Исследованы диэлектрические свойства пленок. Из вольт-фарадных характеристик рассчитаны значения встроенного заряда в диэлектрике, поляризации при гистерезисе и диэлектрической проницаемости пленки CoFe_2O_4 .

Dielectric characteristics of CoFe_2O_4 thin films obtained by low temperature pyrolysis

V.V. Petrov¹, Yu.N. Varzarev¹, V.Yu. Storozhenko², E.M. Bayan²

¹*Institute of Nanotechnologies, Electronics, and Equipment Engineering, Southern Federal University, 347922, Taganrog, Russia*
vvp2005@inbox.ru

²*Department of Chemistry, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia*

Thin films of cobalt ferrite were obtained by low-temperature pyrolysis. According to X-ray phase analysis, the structure of CoFe_2O_4 was identified. The dielectric characteristics of the films are investigated. From the capacitance-voltage characteristics, the values of the built-in charge in the dielectric, polarization during hysteresis, and dielectric constant of the CoFe_2O_4 film were calculated.

Одним из интересных функциональных материалов является феррит кобальта, мультиферроик, имеющий высокую коэрцитивность, химическую и механическую стойкость [1]. Феррит кобальта широко применяется в электронике, спинтронике, электротехнике, медицине и пр. [2-3]. В последние десятилетия возрос интерес к тонкопленочным материалам в связи с обнаружением у них уникальных электрофизических свойств [4].

В данной работе изучены электрофизические свойства пленок, полученных методом низкотемпературного пиролиза. В качестве прекурсоров для получения тонких пленок феррита кобальта использовались ацетат кобальта $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, нитрат железа (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. На первой стадии получали органические соли кобальта (II) и железа (III). Раствор органических соединений кобальта (II) и железа (III), взятых в мольном соотношении $\text{Co}:\text{Fe} = 1:2$ наносили на заранее подготовленные подложки кремниевые подложки р-типа проводимости, высушивали при комнатной температуре, затем при 100°C . Для формирования пленок заданной толщины нанесение и высушивание повторяли трехкратно. Термическую обработку образцов проводили при нагревании со скоростью 10 град/мин с выдержкой в течение 2 ч при 550°C . После отжига пленки медленно охлаждались до комнатной температуры. Ориентировочная толщина пленки после термообработки составляла 100 - 200 нм.

Полученные материалы были исследованы методом рентгенофазового анализа (ARLXTRA, Thermo ARL, $\text{CuK}\alpha$). На Рисунке 1а представлена дифрактограмма синтезированного материала. Основные пики соответствуют ферриту кобальта (CoFe_2O_4 , COD ID 1533163 [5]) в модификации шпинели. Уширение отражений и небольшое отношение пиков сигнал/фон указывает на малый размер кристаллитов, формирующих пленку. Размер областей когерентного рассеивания

рентгеновского излучения от кристаллитов CoFe_2O_4 оцененный с помощью уравнения Шерера показал, что средний размер кристаллитов составляет 37 нм.

Далее методом вакуумного термического напыления на поверхности пленки были сформированы никелевые контакты диаметром 200 мкм. На обратной стороне кремниевой подложки с помощью индиевого припоя был сформирован омический контакт, позволивший сформировать МДП-структуру. С помощью программно-аппаратного стенда для автоматизированных измерений электрофизических параметров тонких пленок [6] были измерены вольт-фарадные характеристики (ВФХ) сформированной МДП структуры (Рис. 1б).

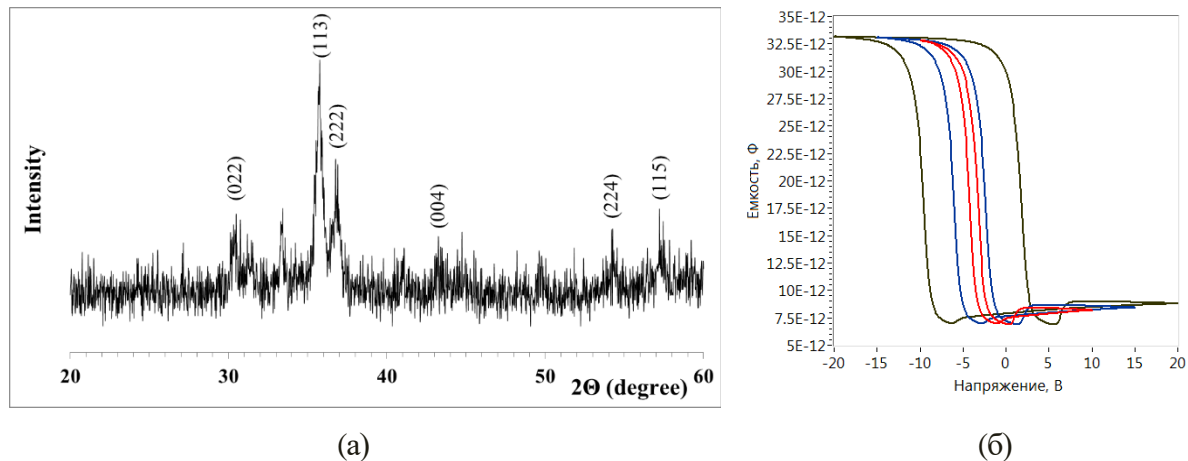


Рисунок 1. (а) Рентгенограмма сформированной пленки CoFe_2O_4 и (б) вольт-фарадные характеристики структуры $\text{Ni-CoFe}_2\text{O}_4\text{-Si}$

Измерения проводились при развертках напряжения ± 10 В, ± 15 В и ± 20 В. Видно, что ВФХ обладают гистерезисом, который увеличивается по мере увеличения развертки напряжения (рис.1б). Ширина петли гистерезиса, определенная на уровне емкости плоских зон ($C_{\text{FB}}=23,5$ пФ), составила 0.9 В, 3.5 В и 11.3 В для напряжений развертки ± 10 В, ± 15 В и ± 20 В соответственно. Смещение характеристик в область отрицательных напряжений свидетельствует о наличии в диэлектрике встроенного положительного заряда. По оценке величина этого заряда в отсутствие поляризации составляет $1.4 \cdot 10^{-10}$ Кл. Изменение напряжения, прикладываемого к структуре, приводит к поляризации пленки и соответственно к увеличению или уменьшению встроенного заряда, что приводит к гистерезису ВФХ. Величина поляризации, определенная из ВФХ, составила 0.05 мкКл/см², 0.18 мкКл/см² и 0.59 мкКл/см² для напряжений развертки ± 10 В, ± 15 В и ± 20 В, соответственно.

Кроме того, на всех кривых в области начала перехода от обеднения приповерхностных слоев кремния к обогащению наблюдается скачкообразное уменьшение емкости на 1-2 пФ, что можно связать с перезарядкой существующих на границе раздела диэлектрик-полупроводник быстрых поверхностных состояний [7]. Диэлектрическая проницаемость пленки CoFe_2O_4 , определенная по ВФХ, составила 23.7.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения подобных структур в устройствах энергонезависимой памяти и различных сенсорах.

1. T. Nygil, P.V. Jithin, V.D. Sudheesh, S. Varkey, *Ceramics International* **43**, 9 (2017).
2. K. Kombaiyah, J. Vijaya, J.L. Kennedy, et al., *Materials Chemistry and Physics* **204** (2018).
3. F.R. Mariosi, et al. *Ceramics International* **46(3)**, (2020).
4. V.V. Petrov, Y.N. Varzarev, E.M. Bayan, V.Yu. Storozhenko, A.A. Rozhko *Proceedings of the 2019 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics* **8906834**, (2019)
5. T.A.S. Ferreira, J.C. Waerenborgh, M.H.R.M. Mendonca, F.M. Costa, M.R. Nunes *Solid State Sciences* **5**, (2003).
6. V.V. Petrov, Yu.N. Varzarev, A.S. Kamentsev, A.A. Rozhko, O.A. Pakhomova *PZT Nano Hybrids and Composites* **28** (2020).
7. В.А. Гуртов *Твердотельная электроника*. (Москва, Техносфера), 511 (2008).

Исследование электрофизических свойств пленок ЦТС, сформированных на высоколегированных кремниевых подложках

В.В. Петров, Ю.Н. Варзарев

*Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Южный федеральный университет, Таганрог, 347922, Россия
vvp2005@inbox.ru*

Исследовано формирование тонких сегнетоэлектрических пленок цирконата титаната свинца (ЦТС) с соотношением Zr:Ti равном 1:2 методом плазменного высокочастотного реактивного напыления. Полученные пленки сразу после напыления имеют перовскитовую нанокристаллическую структуру. Определены диэлектрические характеристики пленок.

Research of the electrophysical properties of PZT films formed on highly doped silicon substrates

V.V. Petrov, Yu.N. Varzarev

*Institute of Nanotechnologies, Electronics, and Equipment Engineering, Southern Federal University, 347922, Taganrog, Russia
vvp2005@inbox.ru*

The formation of thin ferroelectric films of lead titanate zirconate (PZT) with a Zr:Ti ratio of 1:2 by the method of plasma high-frequency reactive spraying was studied. The films obtained immediately after sputtering have a perovskite nanocrystalline structure. The dielectric characteristics of the films are determined.

Пленки ЦТС толщиной $1,0 \pm 0,1$ мкм были сформированы на кремниевой высоколегированной подложке КЭС-0,01. Далее методом вакуумного термического напыления на поверхности пленки были сформированы никелевые контакты диаметром 200 мкм. На обратной стороне кремниевой подложки с помощью индиевого припоя был сформирован омический контакт. С помощью аппаратно-программного комплекса для автоматизированных измерений электрофизических параметров тонких пленок [1] были измерены вольт-фарадные характеристики (ВФХ) сформированной МДП структуры (Рис. 1).

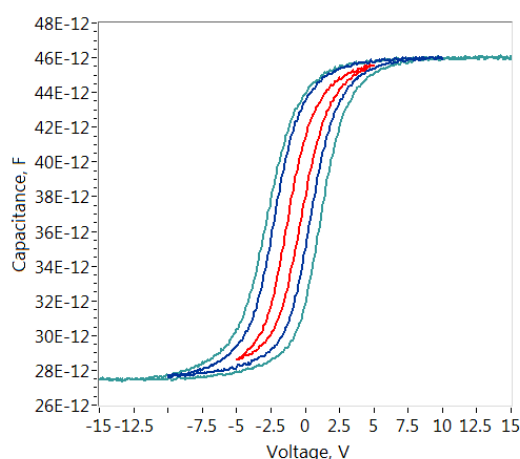


Рисунок 1. Вольт-фарадные характеристики структуры Ni/ЦТС/Si.

Измерения проводились при развертках напряжения ± 5 В, ± 10 В и ± 15 В. Видно, что ВФХ обладают гистерезисом, который увеличивается по мере увеличения развертки напряжения (Рис. 1). Ширина петли гистерезиса, определенная на уровне емкости плоских зон ($C_{FB}=46$ пФ), составила 2.6 В и 3.7 В для напряжений развертки ± 10 В и ± 15 В соответственно. Величина заряда, возникающего в пленке при поляризации, была

рассчитана по методике [2] и составила $1.6 \cdot 10^{-10}$ Кл. Соответствующая ему величина поляризации составила $2.7 \cdot 10^{-7}$ Кл/см² (для напряжения развертки ± 15 В). Значение диэлектрической постоянной пленки ЦТС, определенное из ВФХ равно 165.

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

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-11019 мк.

1. V.V. Petrov, Yu.N. Varzarev, A.S. Kamentsev, A.A. Rozhko, O.A. Pakhomova, *PZT Nano Hybrids and Composites* **28** (2020).
2. С. Зи, *Физика полупроводниковых приборов* (Москва, Мир), **456** (1984).

Исследование рекристаллизации фазы перовскита тонких пленок PZT с использованием растровой электронной микроскопии и нелинейно-оптической диагностики

С.В. Сенкевич¹, А.С. Елшин², И.П. Пронин¹, Е.Ю. Каптелов¹, Е.Д. Мишина²

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

²Российский технологический университет – МИРЭА, 119454, Москва, Россия

В работе показаны возможности сканирующей электронной микроскопии и нелинейно-оптической диагностики для контроля рекристаллизации тонких пленок PZT, микроструктура которых представляет собой совокупность сферолитовых блоков радиально-лучистого и (или) радиально-ступенчатого типа.

Perovskite phase recrystallization study of thin PZT films by scanning electron microscopy and nonlinear optical diagnostics

S.V. Senkevich¹, A.S. Elshin², I.P. Pronin¹, E.Yu. Kaptelov¹, E.D. Mishina²

¹Ioffe Institute, 194021, St.-Petersburg, Russia
Petrovich@mail.ioffe.ru

²Russian Technological University – MIREA, 119454, Moscow, Russia

The paper shows the capabilities of scanning electron microscopy and nonlinear optical diagnostics for monitoring the recrystallization of thin PZT films, the microstructure of which is a combination of spherulitic blocks with a radially ray and (or) radially step growth type.

Формирование тонких поликристаллических пленок PZT на практически важных подложках обычно происходит в несколько стадий, независимо от использования физических или химических методов их приготовления. После формирования перовскитовой фазы тонкого слоя в результате ex-situ или in-situ роста пленок, в завершение проводится дополнительный отжиг структуры при высокой температуре, в результате чего происходит уплотнение перовскитового слоя, снятие механических напряжений, укрупнение кристаллических зерен, т.е., рекристаллизация микроструктуры. Эта процедура приводит к существенному улучшению электрофизических характеристик.

В работе тонкие пленки формировались двухстадийным методом высокочастотного магнетронного осаждения на платинированные кремниевые подложки. Введение в распылительную систему углеродного испарителя позволяло изменять плотность получаемых пленок. Температура отжига пленок составляла 550-600 °С, состав пленок соответствовал области морфотропной фазовой границы, где электромеханические параметры достигают максимальных значений.

Для контроля за состоянием микроструктуры тонких пленок использовались:

- сканирующая электронная микроскопия (SEM), позволяющая не только диагностировать приповерхностный объем тонких пленок, но и определять элементный состав. Для этого использовался электронный микроскоп EVO-40 (Carl Zeiss), оснащенный энергодисперсионной приставкой INCA;

- микроскопия второй оптической гармоники (SHG), которая является удобным методом для исследования фазовых переходов с изменением кристаллографической симметрии, кристаллографической ориентации, а также доменных структур. С помощью модифицированного конфокального микроскопа WITec alpha 300S получены нелинейно-оптические изображения (SHG) поверхности образцов. В качестве излучения накачки использовался фемтосекундный лазер на кристалле Ti-sapphire с длиной волны 800 нм, частотой повторения 80 МГц и длительностью 100 fs. Поворот плоскости поляризации

падающего и отражённого лучей осуществлялся полуволновой пластинкой перед образцом и призмой Глана после образца, соответственно. Изображения были получены в геометрии «на отражение». Использовался объектив Zeiss N-achroplan 40X, обеспечивающий пятно на образце диаметром 0.9 мкм, при использовании оптического волокна диаметром 25 мкм пространственное разрешение составляло 300 нм.

Исследовалась кристаллизация и рекристаллизация перовскитовой фазы в пленках с низкой концентрацией центров зародышеобразования при двух вариантах роста фазы – радиально-ступенчатом и радиально-лучевом. Причины и характер роста подобных сферолитовых структур в тонких сегнетоэлектрических пленках до настоящего времени остаются практически не изученными.

На Рисунке 1 представлено SEM-изображение перовскитового островка, в котором рост фазы перовскита (Pe-1) из фазы пирохлора (Py) осуществляется радиально-ступенчатым способом. Эксперименты показали, что границы между Pe-1 – Py и Pe-1 – Pe-2 фазами обычно являются пористыми и сильно размыты в радиальном направлении. Повторный отжиг приводил к фиксации межфазных границ, а содержание избыточного свинца в фазах скачками снижается на межфазных границах при движении к центру островков (Рис. 1).

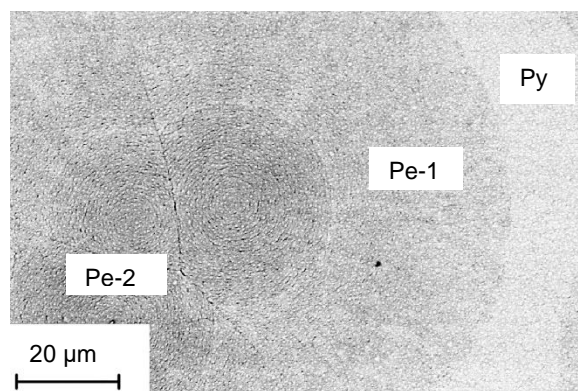


Рисунок 1. SEM изображение сферолитового островка в процессе рекристаллизации фазы перовскита.

Рисунок 2 отражает характер радиально-лучевой структуры островков в процессе формирования перовскитовых островков. Сравнение SEM (а) и SHG (б) изображений и исследование неоднородного радиального распределения сигнала SHG выявило особенности процесса кристаллизации и рекристаллизации фазы в подобных структурах.

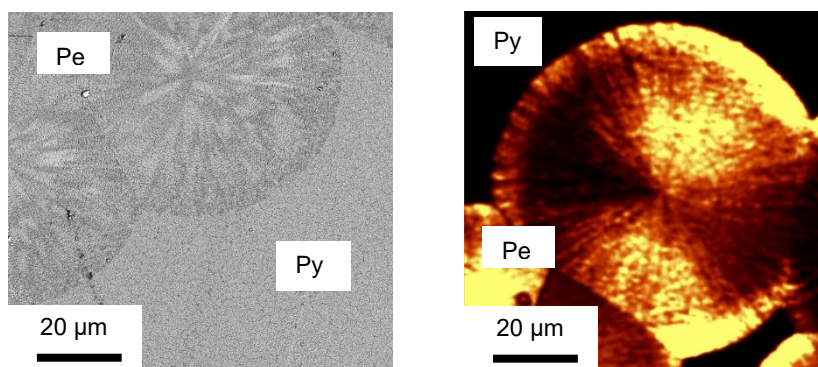


Рисунок 2. SEM (а) и SHG (б) изображения сферолитовых радиально-лучистых перовскитовых островков в процессе рекристаллизации.

Было обнаружено, что с ростом температуры в пленках могут сосуществовать оба типа упомянутых выше сферолитовых образований с изменением в соотношении занимаемых ими объемов. В работе обсуждаются причины наблюдавшихся эффектов.

Кинетика переключения поляризации тонких сегнетоэлектрических пленок

В.Н. Нечаев, А.В. Шуба

*Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», 394064, Воронеж, Россия
shandvit@rambler.ru*

С помощью теории Ландау-Гинзбурга определены форма зародыша обратного домена в сверхтонкой сегнетоэлектрической пленке в слабом электрическом поле и зависимости критического размера обратного домена от толщины пленки, свойств ее поверхности, напряженности внешнего электрического поля, температуры.

Kinetics of polarization switching in thin ferroelectric films

V.N. Nechaev, A.V. Shuba

*Military Educational and Scientific Centre of the Air Force N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy, 394064, Voronezh, Russia
shandvit@rambler.ru*

Using the Landau-Ginzburg theory the shape of the inverse domain nucleus in an ultrathin ferroelectric film in a weak electric field and the dependences of the critical size of the inverse domain on film thickness, film surface properties, strength of external electric field and temperature are determined.

Исследование переключения поляризации в тонких сегнетоэлектрических пленках (СЭП) является важнейшей задачей, определяющей развитие наноэлектроники на основе сегнетоэлектриков [1]. Известно [2,3], что в ультратонких монокристаллических пленках, находящихся в однодоменном состоянии, возможны как образование энергетически выгодных (по полю) доменов и их дальнейший рост, так и бездоменный механизм переполяризации (однородное переключение). В настоящее время остаются открытыми вопросы о критическом размере зародыша, способного к дальнейшему росту в случае неоднородного переключения, а также о существовании критической толщины пленки, ответственной за смену механизма переключения в сверхтонких СЭП.

Целью настоящего сообщения является определение критического размера обратного домена для ультратонкой СЭП как функции толщины l пленки, свойств ее поверхности, температуры и напряженности E_{ext} внешнего электрического поля.

Расположим тонкую СЭП толщиной l в плоскости xOz с вектором поляризации $\vec{P}(0,0,-P(x,z))$. Для определения формы обратного домена размера L в слабом электрическом поле $\vec{E}_{ext}(0,0,E_{ext})$ варьируем функционал свободной энергии и получаем уравнение равновесия с граничными условиями

$$\frac{\partial^2 \tilde{P}}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 \tilde{P}}{\partial \tilde{z}^2} + \alpha (\tilde{P} - \tilde{P}^3) - \tilde{E}_{ext} = 0 \quad (1)$$

$$\left. \frac{\partial \tilde{P}}{\partial \tilde{z}} \pm \tilde{\alpha}_s \tilde{P} \right|_{\tilde{z}=\pm \frac{\tilde{l}}{2}} = 0; \quad \left. \frac{\partial \tilde{P}}{\partial \tilde{x}} \right|_{\tilde{x}=\pm \infty} = 0, \quad \tilde{P} \Big|_{\tilde{x}=\pm \infty} = -\tilde{P}(\tilde{z}), \quad (2)$$

где введены безразмерные переменные: $\tilde{x} = x/a$, $\tilde{z} = z/a$, $\tilde{l} = l/a$, $\tilde{L} = L/a$, $\tilde{\alpha}_s = \alpha_s/a$, $\tilde{P}(x,z) = P(x,z)/P_0$, $\tilde{E}_{ext} = E_{ext}/P_0$, где P_0 – спонтанное значение поляризации объемного кристалла, a – параметр кристаллической решетки, α_s – параметр, пропорциональный степени закрепления поляризации на границе пленки, $\alpha = \alpha_0(T_C - T)$ – коэффициент,

пропорциональный отклонению температуры T от температуры T_C фазового перехода второго рода. В случае $E_{ext} = 0$ решение уравнения (1) дает распределение поляризации внутри СЭП:

$$\tilde{P}(\tilde{x}, \tilde{z}) = -Z(\tilde{z}) \left(\operatorname{th} \left(\sqrt{\frac{\alpha}{2}} Z(\tilde{z}) \left(\tilde{x} + \frac{\tilde{L}}{2} \right) \right) - \operatorname{th} \left(\sqrt{\frac{\alpha}{2}} Z(\tilde{z}) \left(\tilde{x} - \frac{\tilde{L}}{2} \right) \right) - 1 \right), \quad (3)$$

где $Z(\tilde{z}) = \sqrt{1 + \sqrt{1 - C_1}} \operatorname{sn} \left(\sqrt{\frac{\alpha}{2}} \frac{C_1}{1 + \sqrt{1 - C_1}} \tilde{z} + C_2, k \right)$, C_1 и C_2 – константы интегрирования, определяемые численно из первой пары граничных условий (2). Функция (3) представлена на рис. 1 для пленки триглицинсульфата (ТГС) с параметрами $T_C = 322$ К, $\alpha_0 = 3.92 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ [4].

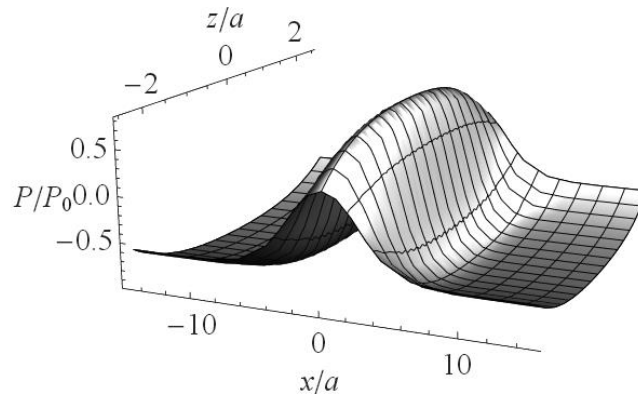


Рисунок 1. Распределение поляризации вблизи зародыша обратного домена в тонкой сегнетоэлектрической пленке.

С увеличением размера L зародыша обратного домена рост энергии доменных границ конкурирует со снижением энергии $2E_{ext}P$ в поле E_{ext} , изначально малой в связи с низким значением поляризации P зародыша. Рост свободной энергии F продолжается до достижения зародышем размера $L=L_{cr}$, выше которого F будет снижаться и начнется процесс переполяризации всей пленки. Подставляя функцию (3) в свободную энергию F , из условия $F_{max} = F(L_{cr})$ были найдены значения L_{cr} в зависимости от толщины l пленки, параметра α_s на ее плоскостях, температуры и напряженности внешнего электрического поля. Установлено, что с ростом параметра α_s добавка от энергии поверхности пленки к энергии границ обратного домена понижает величину энергетического барьера F_{max} , за счет чего значение L_{cr} уменьшается. При этом величина барьера F_{max} снижается вплоть до его исчезновения при некотором значении α_s^{cr} , когда зародыши начинают возникать спонтанно и переключение поляризации происходит однородно по всей пленке – наведенная поверхностью однородная переполяризация.

Отметим, что все расчеты в данной работе проводились в приближении слабого внешнего электрического поля $E_{ext} \ll P_0/3$, когда его влиянием на профиль поляризации по толщине пленки можно было пренебречь.

1. В.–Е. Park, Н. Ishiwara, М. Okuyama, S. Sakai, S.–М. Yoon, *Ferroelectric–gate field effect transistor memories: Device physics and applications* (Springer, Netherlands), 347 (2016).
2. S. Ducharme, V.M. Fridkin, A.V. Bune, S.P. Palto, L.M. Blinov, N.N. Petukhova, and S.G. Yudin, *Phys. Rev. Lett.* **84**(1), 175 (2000).
3. R. Gaynutdinov, М. Minnekaev, S. Mitko, А. Tolstikhina, А. Zenkevich, S. Ducharme, and V. Fridkin, *Physica B* **424**, 8 (2013).
4. Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур, *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики* (Наука, Ленинград), 476 (1971).

Электрооптические свойства пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$

К.А. Брехов, С.Д. Лавров

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет", 119454, Москва, Россия
brekhov_ka@mail.ru*

Представлены результаты исследования электрооптических характеристик пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$. Определено значение линейного электрооптического коэффициента $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, которое позволяет сделать вывод о возможности реализации на основе данной пленки высокоэффективного электрооптического модулятора.

Electro-optic properties of $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ film

K.A. Brekhov, S.D. Lavrov

*MIREA - Russian Technological University, 119454 Moscow, Russia
brekhov_ka@mail.ru*

The investigation results of $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ thin films electro-optical properties are presented. The value of $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ linear electro-optical coefficient is determined. The result allows to conclude that it is possible to build a highly effective electro-optical modulator based on this film.

В настоящее время сегнетоэлектрические материалы применяются при создании большого числа различных устройств нано- и оптоэлектроники благодаря тому, что являются радиационно стойкими, энергоэффективными, обладают малыми временами переключения, а также стабильными характеристиками в широком диапазоне температур и высокими диэлектрическими характеристиками [1].

Одним из наиболее широких применений сегнетоэлектрических тонких пленок является создание на их основе электрооптических модуляторов, использование которых позволяет осуществлять передачу информации с помощью оптического излучения. Принцип действия таких устройств основан на электрооптическом эффекте Поккельса.

Важную роль для применения в интегральной оптике играют электрооптические модуляторы на основе тонких сегнетоэлектрических пленок с планарной топологией электродов. Такая топология обуславливает наиболее эффективное по сравнению с функциональными элементами, работающими в «z-геометрии», взаимодействие электромагнитной волны и сегнетоэлектрической поляризации. Использование планарной топологии позволяет реализовывать наиболее эффективные электрооптические модуляторы.

Одним из наиболее подходящих для создания электрооптических модуляторов материалов являются тонкие пленки титаната бария-стронция ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$), которые благодаря высоким диэлектрическим характеристикам, а также малому времени переключения обширно применяются при создании различных устройств нано- и оптоэлектроники [2]. Существует ряд работ, в которых представлены электрооптические модуляторы на основе тонких пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ с планарной топологией электродов. [3,4].

Основным критерием, определяющим выбор сегнетоэлектрика для реализации на его основе электрооптических модуляторов, является величина его электрооптических коэффициентов. Наиболее эффективные устройства реализуются на основе материалов, обладающих высоким значением линейного электрооптического коэффициента (коэффициента Поккельса), что позволяет достичь максимальной глубины модуляции при минимальном значении приложенного поля.

Однако известно, что изменение соотношения Ba/Sr в составе сегнетоэлектрической пленки $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ способно существенно изменить ее электрооптические свойства. Таким

образом, подбор оптимального соотношения Ва/Sr, а также толщины пленки и подложки способен значительно повысить эффективность модуляторов.

Существует ряд работ, в которых представлена оценка коэффициента Погкельса для пленок $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ различной толщины, состава и подложки [5,6]. Однако работ, в которых оценивался бы коэффициент Погкельса для пленки титаната бария-стронция морфологического состава $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ до сих пор нет.

В данной работе представлены результаты исследования электрооптических свойств пленки титаната бария-стронция $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ толщиной 1 мкм, осажденной на подложке MgO (001) методом высокочастотного распыления. Для приложения электрического поля на поверхности образцов методом термического напыления были сформированы планарные хромовые электроды с зазором в 35 мкм. Особенность эксперимента заключалась в том, что для регистрации электроиндуцированного двулучепреломления в пленке $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ использовался балансный фотодиод, который позволяет непосредственно детектировать направление и величину угла поворота плоскости поляризации лазерного излучения после его взаимодействия с сегнетоэлектрической пленкой.

В результате проведенных исследований было установлено, что зависимость угла поворота поляризации лазерного излучения от приложенного напряжения для исследуемой пленки имеет ярко выраженный линейный характер, что соответствует параэлектрическому состоянию. Результаты эксперимента были подтверждены численным моделированием. Однако известно, что пленка титаната бария-стронция морфологического состава $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ при комнатной температуре находится в сегнетоэлектрической фазе [7]. Для установления причин наблюдаемого характера экспериментальных зависимостей был проведен дополнительный анализ дифрактограмм исследуемого образца, который показал, что пленка $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ представляет собой гетероэпитаксиальную трехслойную структуру с различным параметром c элементарной ячейки. Причем значения этого параметра соответствуют параэлектрической фазе, что объясняет наблюдение линейных зависимостей угла поворота поляризации от приложенного поля вместо петель гистерезиса. Полученную слоистую структуру пленки можно объяснить недостаточным давлением кислорода в процессе осаждения.

На основе полученных экспериментальных значений величины угла поворота поляризации света от приложенного напряжения для указанной пленки был рассчитан линейный электрооптический коэффициент Погкельса. Полученное значение коэффициента Погкельса существенно превышает величину аналогичного параметра других сегнетоэлектрических материалов, что позволяет сделать вывод о возможности реализации на основе указанной пленки высокоэффективного электрооптического модулятора.

1. В.Б. Широков, С.В. Бирюков, В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк, *ЖТФ* **81**, 115 (2011).
2. V.M. Mukhortov, S.I. Masychev, Y.I. Golovko, A.V. Chub, V.M. Mukhortov, *Tech. Phys.* **51**, 1359 (2006).
3. P. Castera, A.M. Gutierrez, D. Tulli, S. Cueff, R. Orobitchouk, P. Rojo Romeo, G. Saint-Girons, P. Sanchis, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **28**, 990 (2016).
4. Z. Xu, M. Suzuki, Y. Tanushi, S. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 161107 (2006).
5. D.Y. Wang, S. Li, H.L.W. Chan, C.L. Choy, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 061905 (2010).
6. D.Y. Wang, J. Wang, H.L.W. Chan, C.L. Choy, *J. Appl. Phys.* **101**, 043515 (2007).
7. C. L. Chen, J. Shen, S. Y. Chen, G. P. Luo, C. W. Chu, F. A. Miranda, F. W. Van Keuls, J. C. Jiang, E. I. Meletis, and H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 652 (2001).

Влияние заряженных дефектов на время хранения в устройствах памяти на основе $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$

Е. Кондратюк, В. Михеев, А. Чуприк

Московский физико-технический институт, 141700, Долгопрудный, Россия
ekaterina.v.kondratyuk@phystech.edu

На примере стека W (10 нм) / HZO (10 нм) / TiN (20 нм) показано, что заряженные дефекты в слое сегнетоэлектрика могут оказывать влияние на результат считывания информации из ячейки памяти в течение длительного времени после записи.

Role of charged defects traps on the retention of $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ -based memory devices

E. Kondratyuk, V. Mikheev, A. Chuprik

Moscow Institute of Physics and Technology, 141700, Dolgoprudny, Russia
ekaterina.v.kondratyuk@phystech.edu

Using the W (10 nm) / HZO (10 nm) / TiN (20 nm) stack as an example, it is shown that charged defects in the ferroelectric layer can affect the result of reading the state of the memory cell for a long time after writing.

В настоящее время одной из наиболее перспективных концепций энергонезависимой памяти являются устройства 1Т-1С на основе сегнетоэлектрических пленок HFO_2 (1), поскольку они превосходят устройства, доступные на современном рынке, с точки зрения рабочих параметров: скорости записи, энергопотребления и предельного числа циклов перезаписи. Так как информация, хранящаяся в этих устройствах, определяется поляризацией сегнетоэлектрического конденсатора, одной из проблем, присущих этому типу памяти, является изменение коэрцитивного напряжения во времени (2), которое может влиять на принимаемое состояние ячейки. Одной из причин этого процесса может быть генерация заряженных кислородных вакансий на интерфейсах электродов, типичных для конденсаторов на основе HfO_2 (3)(4) и влияющих на внутренние поля смещения посредством захвата и релаксации носителей заряда.

Исследования проводились на конденсаторах металл-оксид-металл размером 120×120 мкм², состоящих из стеков W (10 нм) / HZO (10 нм) / TiN (20 нм), нанесенных на кремниевую подложку. Устройства были быстро отожжены в течение 30 с при 500 °С в Ar для кристаллизации HZO. Перед основными измерениями образцы предварительно выдерживали при 150 °С в течение 24 часов, чтобы стимулировать возможные процессы образования кислородных вакансий.

Изменение емкости во времени позволяет оценить время релаксации захваченных носителей. Было показано, что процесс занимает более 30 минут даже при высоких температурах (при тех же условиях эффект отсутствует для аналогичных устройств с несегнетоэлектрическим слоем HZO). Поскольку значение информации, хранящейся в таких устройствах, определяется откликом на импульс чтения, нестабильность полного сопротивления структуры в течение такого длительного времени после переключения структуры неизбежно повлияет на результат считывания состояния ячейки памяти.

1. T. S. Böске, J. Müller, D. Brauhaus, U. Schröder, U. Böttger, Appl. Phys. Lett., **99**, (2011).
2. Yu. A. Genenko, Ju. Glaum, M.J. Hoffmann, K. Albe, Materials Science and Engineering B **192**, 52-58 (2015).
3. Y. S. Lin, F. Zeng, S. G. Tang, H. Y. Liu, C. Chen, S. Gao, Y. G. Wang, F. Pan, J. Appl. Phys. **113**, (2013).
4. A. Markeev, A. Chouprik, K. Egorov, Y. Lebedinskii, A. Zenkevich, O. Orlov, Microelectron. Eng. **109**, 342 (2013).

Пироэлектрический дрейф интегрально-оптических LiNbO₃ модуляторов

С.М. Кострицкий¹, А.В. Яценко², Ю.Н. Коркишко¹, В.А. Федоров¹

¹ООО НПК Оптолинк, Зеленоград, Москва
skostritskii@optolink.ru

²Физико-технический институт, Симферополь

Проведены измерения пироэлектрического дрейфа, появляющегося у модуляторов на пластинах X-среза ниобата лития. Этот паразитный дрейф был уменьшен с помощью дополнительных электродов, обеспечивающих компенсацию пироэлектрических зарядов.

Pyroelectric drift of integrated-optical LiNbO₃ modulators

S.M. Kostritskii¹, A.V. Yatsenko², Yu.N. Korkishko¹, V.A. Fedorov¹

¹Optolink Ltd, Zelenograd, Moscow, Russia
skostritskii@optolink.ru

²Physics and Technology Institute, Simferopol, Russia.

The pyroelectric drift has been studied for modulators utilizing x-cut LiNbO₃. This parasitic drift was significantly reduced with the aid of extra electrodes providing the partial compensation of the pyroelectric charges.

Кристалл ниобата лития (НЛ) обладает пироэлектрическим эффектом, поэтому быстрое изменение температуры вызывает появление большого электрического поля из-за долгого времени характерного для компенсации пироэлектрических зарядов в кристаллах НЛ [1]. У интегрально-оптических модуляторов (ИОМ), выполненных на основе кристалла НЛ X-среза, заряды накапливаются на боковых гранях чипа, которые находятся дальше от области волноводов и электродов, чем в случае с модуляторами Z-среза, поэтому данный эффект слабее влияет на стабильность работы модуляторов на X-срезе. Однако, напряженность поля на поверхности X-среза достигает 0,5 кВ/см при изменении температуры на 1 К [1]. Поэтому целью работы является экспериментальное исследование влияния пироэлектрического эффекта на работу электрооптических ИОМ.

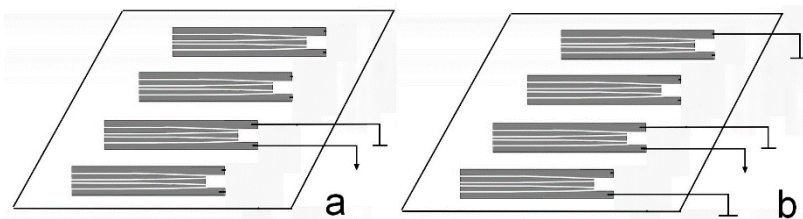


Рисунок 1. Схема измерения пироэлектрического напряжения, возникающего на основных электродах ИОМ в случае электрически не замкнутых (а) и замкнутых (б) дополнительных электродов чипа с ИОМ. Стрелкой указано соединение одного из основных электродов со входом электрометрического усилителя. Эквивалентное сопротивление R входной цепи усилителя равно 1,06 ГОм.

Для измерения электрического отклика чипа ИОМ, электроды ИОМ подключались к входу электрометра. ИОМ был изготовлен на пластинах ниобата лития X-среза и содержал каналные протонообменные волноводы и копланарные Au/Cr-электроды (Рис. 1). При изменении температуры наблюдаются две компоненты пироэлектрического отклика: 1 – медленно меняющаяся компонента; 2 – мощные короткие ($\leq 0,11$ мсек) импульсы [1].

Установлено, что амплитуды обеих компонент и частота появления импульсов пропорциональны скорости изменения температуры V и зависят от межэлектродной ёмкости C для копланарных электродов ИОМ [1]. Величина напряжения U , измеряемая

электрометром в случае электрически не замкнутых дополнительных электродов чипа, будет определяться уравнением: $U = I_0 \times K \times R$, где K - коэффициент усиления ($K=5$) электрометрического усилителя с эквивалентным сопротивлением R . I_0 – пирозлектрический ток, генерируемый кристаллом при изменении его температуры со скоростью $V = dT/dt$, т.е. $I_0 = \gamma \times S \times V$, где S – площадь полярного ($\pm C$) торца чипа, γ – пирозлектрический коэффициент. Получим, что максимальное значение пирозлектрического напряжения U_{\max} должно быть равно 235 мВ, а заметно меньшая величина экспериментально наблюдаемого значения U_{\max} (≈ 170 мВ, Рис. 2(a)) может быть обусловлена импульсным стеканием (пробоями) заряда по поверхности чипа.

Соединение между собой дополнительных электродов, нанесённых на поверхность X-среза ИОМ, значительно уменьшает медленную компоненту, Рис. 2(b). Подобный метод полного подавления пирозлектрического поля, использующий дополнительные электроды, нанесённые на поверхность чипа вблизи основных электродов ИОМ, предлагался ранее авторами патента [2]. Однако полученные нами данные показывают, что этот метод не позволяет достичь полного подавления паразитного пирозлектрического отклика. Неподавленные компоненты пирозлектрического отклика обусловлены, по нашему мнению, влиянием электродов, основные границы которых нормальны к оси Z, на динамику распределения зарядов (в том числе пирозлектрических [3]) в приповерхностном слое чипа.

Медленно меняющаяся компонента вызывает появление зависящего от времени изменения модулирующего напряжения и, как следствие, появление дрейфа параметров ИОМ при быстром изменении температуры. Однако дрейф в ИОМ с частично подавленным пирозлектрическим откликом не превышает уровня, допустимого для многих практических применений.

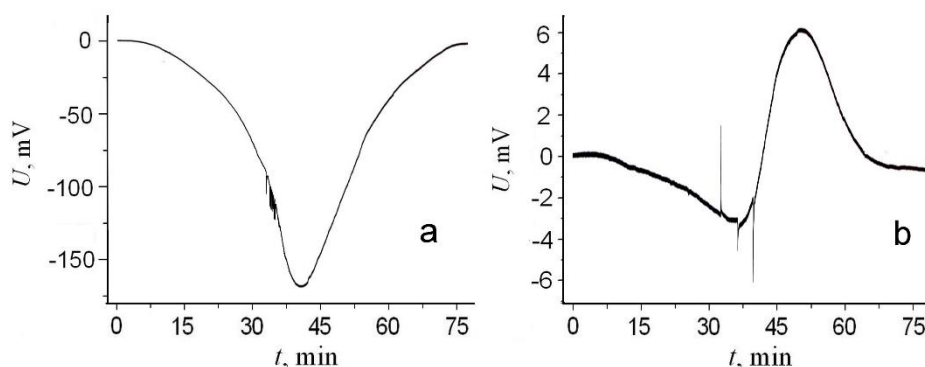


Рисунок 2. Зависимость пирозлектрического напряжения U от времени нагрева t , возникающего на основных электродах ИОМ в случае электрически не замкнутых (a) и замкнутых (b) дополнительных электродов чипа с ИОМ. Временной алгоритм разогрева одинаков в обоих случаях и соответствует алгоритму, использованному нами в [1]. Максимальная скорость нагрева $V \approx 2,5$ К/мин достигается в интервале от 35 до 45 минут.

Таким образом, паразитный пирозлектрический дрейф ИОМ был уменьшен нами до величин, приемлемых для применений в волоконно-оптических гироскопах [4], с помощью дополнительных электродов, обеспечивающих быструю компенсацию пирозлектрических зарядов.

1. S.M. Kostritskii et al, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **699**, 012021 (2019).
2. L.L. Gampp et al, *US patent* 6128424 (2000).
3. P. Skeath et al, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1221 (1986).
4. Ran Bi et al, *Opt. Eng.* **58**, 067104 (2019).

Оптическое ограничение лазерных пучков малой мощности, обусловленные нелинейным рассеянием в кристаллах Zr:LiNbO_3

С.М. Кострицкий¹, О.Г. Севостьянов², М. Айлерие³, Э. Коканян⁴

¹НПК Оптолинк, Зеленоград, 124489 Москва, Россия
skostritskii@optolink.ru

²Институт фундаментальных наук, 650000, Кемерово, Россия

³ЛМОПС, Университет Лотарингии и Супелек, 57000, Мец, Франция

⁴Институт физических исследований, 0203, Аштарак, Армения

Детальное исследование нелинейного рассеяния света и оптического ограничения мощности проведено нами методом Z-сканирования в чистых и легированных цирконием кристаллах LiNbO_3 . Нами установлено, что Zr:LiNbO_3 кристаллы являются эффективными оптическими ограничителями для непрерывного лазерного излучения.

Optical limiting of low power laser beams using nonlinear scattering in photorefractive Zr:LiNbO_3 crystals

S. Kostritskii¹, O. Sevostyanov², M. Aillerie³, E. Kokanyan⁴

¹Optolink Ltd, Zelenograd, 124489 Moscow, Russia
skostritskii@optolink.ru

²Institute of basic sciences, 650000 Kemerovo, Russia

³LMOPS, University of Lorraine and Supélec, 57000 Metz, France

⁴Institute for Physical Research, 0203 Ashtarak, Armenia

The detailed study of nonlinear scattering and optical limiting in the undoped LiNbO_3 and Zr:LiNbO_3 crystals was performed by Z-scan method. Based on the direct measurements of output power dependence on input power, we have establish that Zr:LiNbO_3 crystals behaved as effective optical limiters for the continuous wave laser beams with a low power.

Одним из интересных нелинейно-оптических явлений является оптическое ограничение мощности (ОМ) [1]. Механизмом, ответственными за ОМ, может быть нелинейное рассеяние (НЛР). В экспериментах ОМ наблюдают по уменьшению коэффициента пропускания среды по мере увеличения мощности падающего излучения. ОМ представляет интерес для создания ограничителей мощности, защищающих фотоприёмные устройства от разрушения мощными световыми потоками [2]. Результаты проведённого исследования показали, что НЛР, обусловленное фоторефрактивным эффектом, вносит доминирующий вклад в нелинейное ослабление пропускания непрерывного лазерного излучения в легированных цирконием кристаллах ниобата лития (Zr:LiNbO_3). Особый интерес представляет то, что эффекты пространственного самовоздействия световых пучков, вызывающие фотоиндуцированное рассеяние света (ФИРС), т.е. специфическое НЛР, могут наблюдаться даже при милливаттных световых мощностях в этих кристаллах [3].

Детальное исследование ФИРС и ОМ проведено нами методом Z-сканирования в схеме с открытой апертурой в чистых и легированных цирконием кристаллах LiNbO_3 . Излучение Ar^+ -лазера с $\lambda = 514,5$ нм фокусировалось с помощью линзы с $f = 200$ мм. При измерениях кристалл фиксировался в определённой позиции z относительно фокуса этой линзы ($z = 0$), а мощность лазерного пучка P_{in} пошагово изменялась в широком диапазоне. Нами установлено, что эффект ОМ зависит от z и концентрации циркония $[\text{Zr}]$ немонотонным образом (Рис. 1). Наиболее сильный эффект ОМ наблюдается для кристаллов с $0,88 \leq [\text{Zr}] \leq 1,25$ мол%. В кристаллах с $[\text{Zr}] = 0$ и $[\text{Zr}] \geq 2,0$ мол% слабый эффект ОМ наблюдается только при $P_{\text{in}} \geq 500$ мВт.

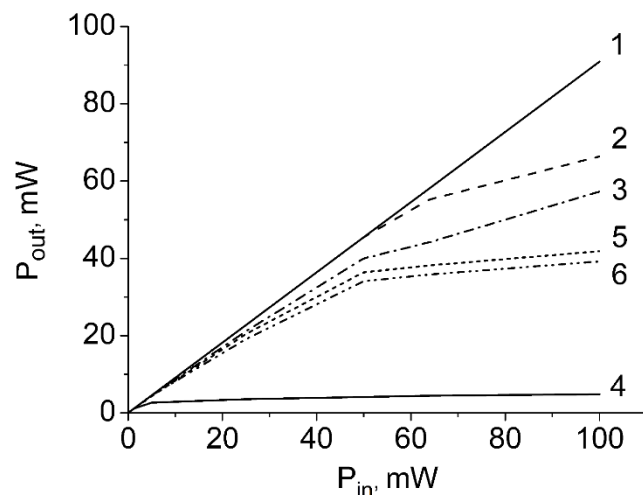


Рисунок 1. ООМ измеренное в кристаллах Zr:LiNbO_3 при $z = +4$ мм: (1) - $[\text{Zr}] = 0$ и $[\text{Zr}] \geq 2,0$ мол%; (2) - $[\text{Zr}] = 1,5$ мол%; (3) - $[\text{Zr}] = 0,625$ мол%; (4) - $[\text{Zr}] = 1,0$ мол%; (5) - $[\text{Zr}] = 1,25$ мол%; (6) - $[\text{Zr}] = 0,88$ мол%. P_{in} и P_{out} мощности лазерного излучения на входе и выходе из кристалла.

Таким образом, нами установлено, что Zr:LiNbO_3 кристаллы с умеренным уровнем легирования ($0,88 \leq [\text{Zr}] \leq 1,25$ мол%) являются эффективными оптическими ограничителями для непрерывного лазерного излучения малой мощности. Пороговое значение P_{in} для ООМ может регулироваться плавным изменением z и выбором уровня легирования кристалла.

1. G. Cook et al, *Proc. SPIE* **3798**, 2 (1999).
2. L.W. Tutt, and T. F. Boggess, *Prog. Quantum Electron.* **17**, 299 (1993).
3. S.M. Kostritskii et al, *Opt. Quant. Electron.* **52(2)**:92 (2020).

Силовой ультразвуковой излучатель с изменяемыми частотными характеристиками на основе горячепрессованной сегнетопьезокерамики ПКР-78

А.Н. Резниченко, Д.И. Макарьев, И.А. Швецов, С.А. Щербинин

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
reznichenkoan@yahoo.com*

Разработаны и изготовлены опытные образцы линейки силовых ультразвуковых излучателей с вариативными амплитудно-частотными характеристиками, предназначенные для ультразвукового облучения образцов высокомолекулярных углеводородов с целью изменения их реологических свойств. Представлены спектральные характеристики данных преобразователей, а также результаты исследования реологических характеристик высокомолекулярных углеводородов.

High intensity ultrasonic transducer with variable frequency characteristics based on hot-pressed ferroelectric ceramics PCR-78

A.N. Reznichenko, D.I. Makarev, I.A. Shvetsov, S.A. Shcherbinin

*Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia
reznichenkoan@yahoo.com*

Prototypes of a line of high intensity ultrasonic transducers with variable amplitude-frequency characteristics were developed and manufactured. These transducers were intended for ultrasonic irradiation of samples of high-molecular hydrocarbons in order to affect their rheological properties. Spectral characteristics of these transducers, as well as the results of the study of rheological characteristics of high molecular hydrocarbons were presented.

Данная работа является частью исследования влияния высокоинтенсивного ультразвукового воздействия на реологические свойства высокомолекулярных углеводородов. В рамках данного исследования требовалось, прежде всего, создать источники ультразвука, отвечающие ряду специфических требований: акустическое согласование с исследуемыми образцами при одновременном электрическом согласовании с генератором в широкой полосе частот, отсутствие паразитных мод колебаний, соразмерная излучающая способность во всем необходимом диапазоне.

Перекрыть весь диапазон низких ультразвуковых частот (20 - 100 кГц), используя один излучатель, не представляется возможным ввиду того, что для эффективной работы излучателя необходимо, чтобы он обладал высокой механической добротностью. Это сужает частотный диапазон отдельного излучателя. Поэтому целью данной работы было создание линейки ультразвуковых излучателей в диапазоне низких ультразвуковых частот, которая обеспечила бы высокоинтенсивное ультразвуковое воздействие на объекты во всем указанном диапазоне частот.

Линейка состоит из 7 излучателей с рабочими частотами 20, 30, 40, 60, 70, 80 и 90 кГц. Подстройка частоты осуществлялась путем изменения степени сжатия пьезоэлементов накладками и добавления утяжелителей. Работоспособность проверялась путем снятия амплитудно - частотных характеристик и непосредственной работой в устройстве. Проведенные испытания показали, что данная линейка излучателей полностью соответствует предъявляемым требованиям и позволяет решить поставленную задачу.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности, Южный федеральный университет), тема № БАЗ0110/20-3-07ИФ.

Генерация второй гармоники в периодически поляризованном кристалле MgO:LN с периодом 2 мкм, полученном облучением электронным пучком

Е.Д. Савельев^{1,2}, А.Р. Ахматханов¹, Д.С. Чезганов¹, Е.О. Власов¹, Е.А. Пашнина¹,
В.Я. Шур¹, Н. Tronche², F. Doutre², T. Lunghi², P. Baldi²

¹*Институт Естественных Наук и Математики, Уральский федеральный университет, 620000, Екатеринбург, Россия*
evgeny.savelyev@urfu.ru

²*Institut de Physique de Nice – UMR 7010, Université de Nice Sophia Antipolis, 06108 Nice Cedex 2, France*

Регулярная доменная структура (РДС) с периодом 2 мкм создана облучением электронным пучком в кристалле легированного магнием ниобата лития толщиной 1 мм. Исследованы особенности генерации второй гармоники в РДС в диапазоне длин волн накачки от 730 до 760 нм для температур от комнатной до 80°C.

Second harmonic generation in periodically poled MgO:LN crystal with 2 μm period created by e-beam irradiation

E.D. Savelyev^{1,2}, A.R. Akhmatkhanov¹, D.S. Chezganov¹, E.O. Vlasov¹, E.A. Pashnina¹,
V.Ya. Shur¹, H. Tronche², F. Doutre², T. Lunghi², P. Baldi²

¹*School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia*
evgeny.savelyev@urfu.ru

²*Institut de Physique de Nice – UMR 7010, Université de Nice Sophia Antipolis, 06108 Nice Cedex 2, France*

The periodical domain structure with period 2 μm was created in 1-mm-thick MgO doped lithium niobate single crystals by e-beam irradiation. The second harmonic generation was studied within the pump wavelength range from 730 to 760 nm and temperature range from room temperature to 80°C.

Кристаллы легированного магнием ниобата лития (MgO:LiNbO₃, MgOLN) с регулярными доменными структурами (РДС) являются одними из основных материалов нелинейной оптики, которые используются для создания элементов преобразования частоты лазерного излучения за счет генерации второй гармоники (ГВГ) и параметрической генерации света. Основным методом создания РДС является приложение неоднородного электрического поля системой периодических полосовых электродов. В настоящее время слияние соседних полосовых доменов не позволяет получить этим методом РДС с периодом 2 мкм и глубиной более 200 мкм [1-3]. Ранее было показано, что РДС можно создавать сфокусированным электронным пучком [4]. При этом глубина структур может достигать 1 мм [5]. В данной работе представлено исследование ГВГ на длине волны около 340 нм в кристаллах MgO:LN толщиной 1 мм с РДС с периодом 2 мкм, полученной облучением электронным пучком.

Для создания РДС использовались образцы MgOLN вырезанные перпендикулярно полярной оси толщиной 1 мм. Облучаемая Z-поверхность образца покрывалась слоем фоторезиста AZ nLOF 2020 (MicroChemicals, Германия) толщиной 2 мкм. Медный электрод, нанесенный на противоположную (Z+) сторону, заземлялся в процессе облучения. Для формирования РДС использовалась рабочая станция Auriga Crossbeam (Carl Zeiss NTS, Германия), оснащенная системой электронной лучевой литографии Elphy Multibeam (Raith GmbH, Германия). В результате были созданы РДС с периодом 2 мкм размером 0,5x1,5 мм² (Рис. 1). Входные и выходные торцы кристалла были отполированы до оптического качества. Просветляющее покрытие не наносилось. Измерение ГВГ

проводилось с использованием в качестве лазера накачки непрерывного перестраиваемого титан-сапфирового лазера MBR-110 (Coherent, США) мощностью до 500 мВт. Излучение накачки фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 30 мм. Сигнал второй гармоники отделялся от излучения накачки с помощью однополосного фильтра 375/110 nm BrightLine (Semrock, США) и измерялся с помощью фотодиода S130VC (Thorlabs, США).

Исследована зависимость мощности ГВГ от длины волны накачки. Показано, что максимум ГВГ соответствует длинам волн накачки от 747 до 745 нм. Нормированная эффективность генерации составила 0,05%/Вт. Исследование зависимости мощности ГВГ от положения пучка показало, что глубина РДС в кристалле достигает 300 мкм. Сопоставление доменной структуры на противоположных полярных поверхностях позволяет предположить, что на глубине около 300 мкм происходит значительное слияние соседних доменов.

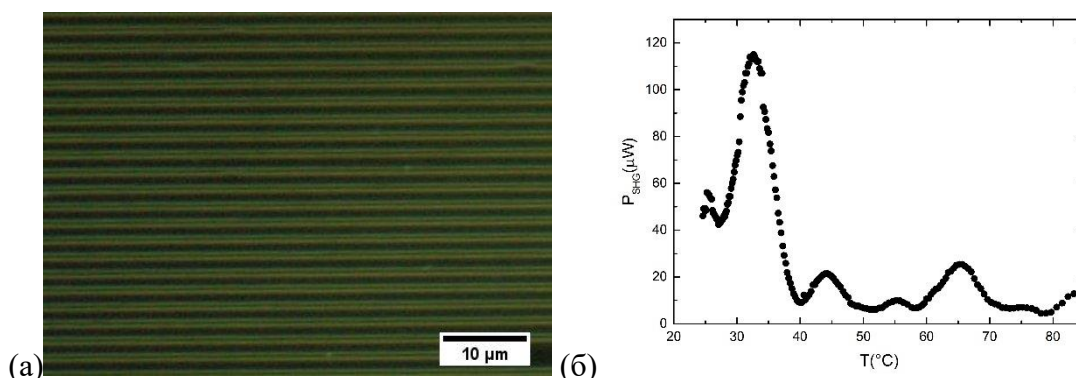


Рисунок 1. (а) Регулярная доменная структура, выявленная селективным химическим травлением. Оптическая микроскопия, темное поле. (б) Зависимость мощности ГВГ от температуры.

При измерении зависимости мощности ГВГ от угла поворота структуры показано, что она возрастает более чем в три раза при повороте структуры на угол 5° . Анализ температурной зависимости мощности ГВГ показал, что температура квази-синхронизма составляет 32°C .

Использовалось оборудование УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ. Измерение оптических характеристик структуры выполнялось при поддержке РФФИ (грант 18-29-20077 мк), создание РДС с периодом 2 мкм с помощью электронно-лучевого облучения выполнялось при поддержке РНФ (грант 17-72-10152).

1. K. Mizuuchi, A. Morikawa, T. Sugita, K. Yamamoto, *Journal of Applied Physics* **42**, L90 (2003).
2. J.-P. Meyn and M.M. Fejer, *Optics Letters* **22**, 1214 (1997).
3. V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, and I.S. Baturin, *Applied Physics Reviews* **2**, 040604 (2015).
4. H. Ito, C. Takyu, and H. Inaba, *Electronics Letters* **27**, 1221 (1991).
5. V. Ya. Shur, D. S. Chezganov, A. R. Akhmatkhanov, D. K. Kuznetsov, *Applied Physics Letters* **106**, 23 (2015).

Пьезоэлектрические биоразлагаемые 3Д скэффолды на основе поли-3-оксибутирата для инженерии костной ткани

Р.В. Чернозем^{1,2}, М.А. Сурменова¹, К.Н. Романюк³, А.Л. Холкин³, М. Эппле⁴, Т. Баумбах⁵, А.Г. Скиртач², Р.А. Сурменев¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634034, Томск, Россия
rsurmenev@mail.ru

²Гентский университет, 9000, Гент, Бельгия

³Университет Авейру, 1810-193, Авейру, Португалия

⁴Университет Дуйсбург-Эссен, 45141, Эссен, Германия

⁵Технологический институт Карлсруэ, 76131, Карлсруэ, Германия

Применение сканирующей зондовой микроскопии позволило установить наличие нормального пьезоэлектрического отклика в биоразлагаемых поли-3-оксибутиратовых (ПОБ) волокнах, обусловленного электроактивной β -фазой. Биологические тесты *in vitro* выявили влияние пьезоэлектрического отклика ПОБ скэффолдов на количество формируемой из растворов фазы CaCO_3 и отсутствие цитотоксичности.

Piezoelectric biodegradable 3D polyhydroxybutyrate-based scaffolds for bone tissue engineering

R.V. Chernozem^{1,2}, M.A. Surmeneva¹, K.N. Romanyuk³, A.L. Kholkin³, M. Epple⁴, T. Baumbach⁵, A.G. Skirtach², R.A. Surmenev¹

¹National Research Tomsk Polytechnic University, 634034, Tomsk, Russia
rsurmenev@mail.ru

²Ghent University, 9000, Ghent, Belgium

³University of Aveiro, 1810-193, Aveiro, Portugal

⁴University of Duisburg-Essen, 45141, Essen, Germany

⁵Karlsruhe Institute of Technology, 76131, Karlsruhe, Germany

Piezoelectric force microscopy allowed to reveal the out-of-plane response of biodegradable polyhydroxybutyrate (PHB) fibers due to the presence of electroactive β -phase. *In vitro* assays resulted in a non-toxic behavior of PHB scaffolds and their piezoelectric impact on the amount of CaCO_3 formed biomimetically under dynamic mechanical conditions.

Для снижения риска возникновения воспалительного процесса, исключения повторного хирургического вмешательства и обеспечения восстановления поврежденного участка костной ткани особое внимание получили микро- и наноструктурные биоразлагаемые пьезоэлектрические скэффолды, в особенности на основе полимеров [1]. Природный ПОБ один из немногих полимеров, который является биоразлагаемым и обладает пьезоэлектрическими свойствами. Впервые сдвиговый пьезоэлектрический отклик ПОБ, обусловленный наличием α -фазы, был обнаружен в 1986 г. [2]. Последние исследования продемонстрировали эффективный нормальный пьезоэлектрический отклик ПОБ скэффолдов [3]. Однако, кристаллическая структура ПОБ и ее пьезоэлектрические свойства слабо изучены. Таким образом, цель данной работы заключается в проведении исследований структуры и пьезоэлектрических свойств биоразлагаемых скэффолдов на основе ПОБ, а также их биологическое тестирование.

Волокнистые ПОБ скэффолды были получены методом электроформования. Их пьезоэлектрические свойства изучались с помощью пьезоэлектрической силовой микроскопии (ПСМ). Кристаллическая структура изучалась методом рентгенофазового анализа (РФА). Для изучения цитотоксичности скэффолдов использовали

остеобластоподобные клетки. Минерализация CaCO_3 *in vitro* в смеси растворов CaCl_2 (1М) и Na_2CO_3 (1М) исследовалась при ультразвуковом воздействии (35 кГц).

Анализ ПСМ-изображений показал, что ПОБ микроволоконна обладают вертикальным пьезоэлектрическим откликом (рисунок 1). На поверхности волокна обнаружено множество наноразмерных пьезоэлектрически активных участков с совпадающим амплитудным и фазовым контрастом, которые свидетельствуют о поликристаллической структуре ПОБ. Наблюдаемая линейная зависимость амплитуда-напряжение подтверждает наличие нормального пьезоэлектрического отклика в ПОБ микро волокнах, т.к. электрострикция имеет квадратичную зависимость деформации от величины прикладываемого внешнего поля [4]. Анализ рентгенограмм выявил наличие орторомбической α -фазы ($\text{P}2_12_12_1$) и тригональной β -фазы ($\text{P}321$) в структуре ПОБ скэффолдов, которые сдвиговым и нормальным пьезоэлектрическим откликом, соответственно [3, 5].

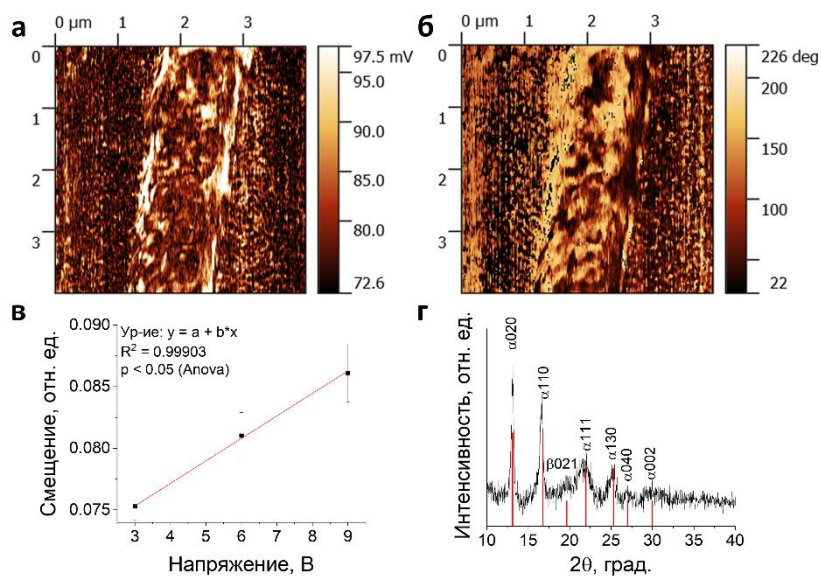


Рисунок 1. ПСМ-изображения вертикальной (а) амплитуды и (б) фазы ПОБ микроволоконна при напряжении 9 В; (в) зависимость амплитуда-напряжение; (г) рентгенограмма ПОБ скэффолда.

В рамках данной работы было установлено отсутствие цитотоксического действия ПОБ скэффолдов на остеобластоподобные клетки. Кроме того, в динамических механических условиях на поверхности ПОБ скэффолдов формируется в 2 раза большее количество фазы CaCO_3 из растворов по сравнению с ПОБ-3-оксидвалератом (ПОБВ), который обладает в несколько раз более низким эффективным пьезоэлектрическим откликом по сравнению с ПОБ [1].

Нетканые волокнистые ПОБ скэффолды обладают нормальным и сдвиговым пьезоэлектрическим откликом благодаря наличию β - и α -фазы, соответственно. Пьезоэлектрические свойства ПОБ позволяют увеличить количество сформированной фазы CaCO_3 на поверхности волокон скэффолдов.

Авторы выражают благодарность к.т.н. М. Сыртанову за помощь в проведение РФА. Исследование выполнено при финансовой поддержке VOF16/FJD/029 (Гентский университет), стипендии Президента для обучения за рубежом и Российского научного фонда №18-73-10050.

1. R.V. Chernozem, et al., *ACS Appl. Mater Interfaces* **11** (2019).
2. E. Fukada, Y. Ando, *Int. J. Biol. Macromol.* **8** (1986).
3. Z. Cai, et al., *Mater. Lett.*, 240 (2019).
4. G. da Cunha Rodrigues, *Nat. Commun.*, 6 (2015).
5. S. Phongtamrug, K. Tashiro, *Macromolecules*, 52 (2019).