



IV СЕМИНАР СОВРЕМЕННЫЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ

24–27 августа 2022

Уральский федеральный университет
Екатеринбург, Россия

Сборник тезисов

УДК 538.9
ББК 22.37
С-423

Сборник тезисов IV семинара «Современные нанотехнологии» (IWMN-2022)
(Екатеринбург, 24-27 августа 2022 г.) Екатеринбург, Уральский федеральный
университет, 2022 - 177 с.
ISBN 978-5-9500624-5-2

Организаторы

Министерство науки и высшего образования РФ
Научный совет РАН по физике конденсированных сред
Институт естественных наук и математики, ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого Президента
России Б.Н. Ельцина» (УрФУ), <http://www.urfu.ru>
Уральский центр коллективного пользования “Современные нанотехнологии” ИЕНиМ УрФУ
<http://nanocenter.urfu.ru>
ООО «Лабфер», <http://www.labfer.ru>
Лаборатория сегнетоэлектриков НИИ ФПМ ИЕНиМ УрФУ, <http://labfer.ins.urfu.ru>
Лаборатория наноразмерных сегнетоэлектрических материалов ИЕНиМ УрФУ

Локальный оргкомитет

Шур В.Я.	Пелегова Е.В.	Линкер Э.А.
Майорова Я.А.	Пелегов Д.В.	Пряхина В.И.
Ушаков А.Д.	Шишкина Е.В.	Шур А.Г.

Спонсоры

Группа компаний НТ-МДТ Спектрум Инструментс, <https://www.ntmdt-si.com>
ООО «ЭМТИОН», <https://www.mteon.ru/>

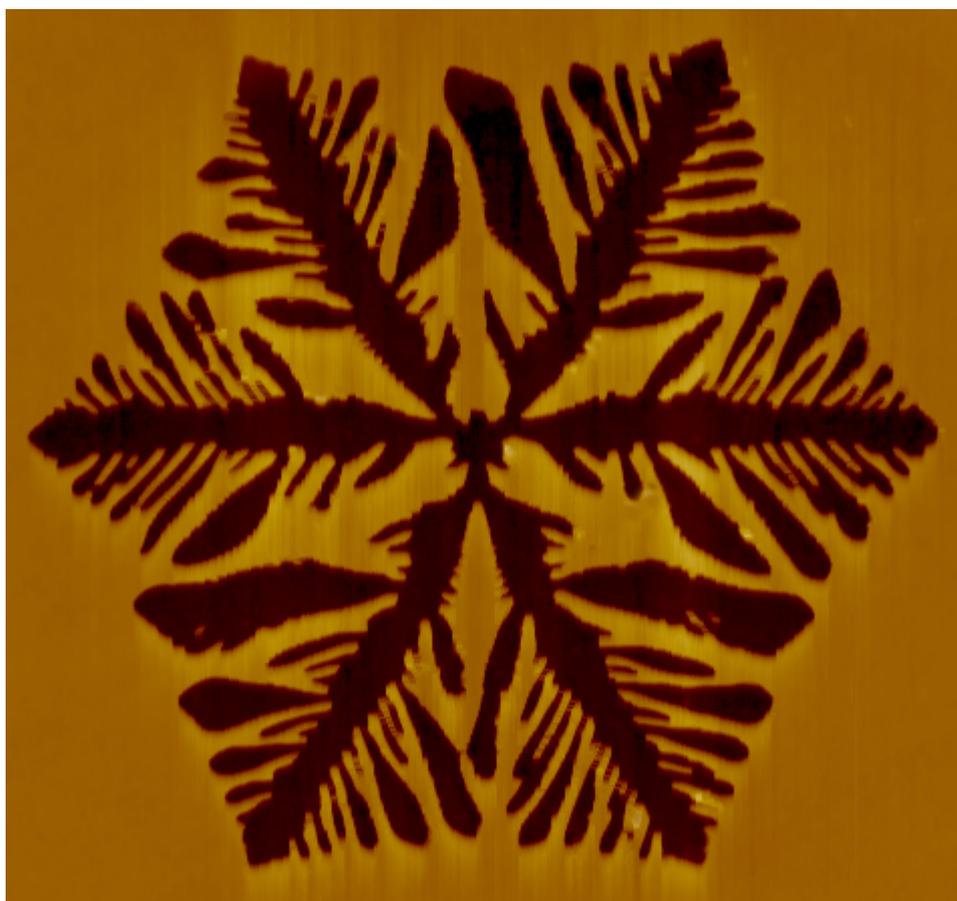
ISBN 978-5-9500624-5-2



ББК 22.37

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

ЛЕКЦИИ



Передовые возможности лазерного наноструктурирования в прозрачных средах

С.И. Кудряшов^{1,2}

¹*Физический институт им. П.Н. Лебедева, 119991, Москва, Россия
e-mail: kudryashovsi@lebedev.ru*

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

В лекции рассматриваются вопросы взаимодействия ультракоротких лазерных импульсов с прозрачными диэлектрическими материалами, реализующего режимы управляемого формирования в объеме последних нанопустот, нанорешеток и субмикронных областей уплотнения. Дается обзор микрооптических и микрофлюидных устройств, которые конструируются из данных наноэлементов.

Исследование наноматериалов методами конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния света и ИК спектроскопии

П.С. Зеленовский

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

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) и инфракрасная (ИК) спектроскопия являются неразрушающими и бесконтактными методами исследования структуры и различных свойств как органических, так и неорганических материалов. В основе КРС лежит неупругое рассеяние света на колебаниях молекул и/или кристаллической решетки, тогда как ИК спектроскопия основана на поглощении света этими колебаниями. Будучи комплементарными физическими явлениями, методы КРС и ИК поглощения органично дополняют друг друга. Современные конфокальные микроскопы КРС и нано-ИК спектрометры объединяют аналитические возможности традиционных спектрометров и высокое пространственное разрешение, обеспечиваемое конфокальным или атомно силовым микроскопами, открывая, таким образом, широкие возможности изучения наноматериалов и наноструктур различной природы.

Цель данного выступления – познакомить слушателей с физическими принципами КРС и ИК спектроскопии, устройством и методами работы современных микроскопов, а также продемонстрировать применение данных методов для исследования различных типов наноматериалов: наночастиц, углеродных наноматериалов и других низкоразмерных систем.

Квазидвумерная проводимость на интерфейсе гетероструктур сегнетоэлектрик/диэлектрик

Р.Ф. Мамин

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

В лекции будут рассмотрены общие вопросы возникновения квазидвумерного проводящего состояния вблизи интерфейсов. После того как в 2004 году был обнаружен электронный газ высокой подвижности в гетероструктуре на интерфейсе между LaAlO_3 и SrTiO_3 [1] начался шквал работ по исследованию этого и подобных объектов. Позже на гетероструктуре $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ было показано, что она обладает ферромагнитными свойствами [2] и, более того, проводимость на интерфейсе переходит в сверхпроводящее состояние при температурах ниже 300 мК [3].

Далее будут рассмотрены исследования на интерфейсе гетероструктур сегнетоэлектрик/диэлектрик. В частности, в наших работах проводятся исследования гетероструктур на основе сегнетоэлектрических и диэлектрических оксидов со структурой типа $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$ и $\text{BaTiO}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4$. Вначале, с помощью расчётов из первых принципов, были промоделированы электронные и магнитные свойства этих гетероструктур. Было показано, что в обеих гетероструктурах $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$ и $\text{BaTiO}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4$ в области интерфейса исчезает запрещенная зона и система переходит в состояние с ненулевой плотностью состояний на уровне Ферми. Моделирование гетероструктурах $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$ [4] указывает на металлический характер поведения проводимости интерфейса этой гетероструктуры. Показано, что в гетероструктурах $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$ возникает магнитное упорядочение ферромагнитного типа. В дальнейшем были получены образцы гетероструктур $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$, экспериментально измерены сопротивление образцов и показано возникновение квазидвумерной проводимости на интерфейсе гетероструктуры. При этом температура максимума температурной зависимости сопротивления меняется при многократном приложении внешнего магнитного поля, и она увеличивается от 160 К до 230 К при последовательном термоциклировании во внешнем магнитном поле. Также было экспериментально показано, что в гетероструктурах $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4$ возникает сверхпроводящее поведение при температурах ниже 30 К. Возникновение сверхпроводящего состояния было подтверждено обнаружением диамагнитных свойств в области температур наблюдения сверхпроводимости.

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

Спектроскопия неупругого рассеяния света и нелинейная оптика как инструмент для исследования свойств сегнетоэлектриков

А.М. Пугачев

Институт автоматизирующей и электротехники СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: apg@iae.nsk.su

Показано, что бесконтактные неразрушающие спектроскопические методы открывают новые возможности для изучения свойств сегнетоэлектриков. Приведены результаты исследования генерации второй оптической гармоники (ГВГ), комбинационного рассеяния света (КРС), рассеяния Манделъштама – Бриллюэна (РМБ) в кристаллах $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NbO}_6$ (SBN $-x$), BaTiO_3 , $x\text{PMN}-(1-x)\text{PSN}$. Продемонстрирована связь полученных экспериментальных данных с важнейшими свойствами изучаемых сегнетоэлектриков: температурной эволюцией дипольного момента, особенностями распространения упругих волн и связи их с локальными полярными областями, механическими напряжениями в керамике титаната бария. Полученные результаты сопоставлены с измерениями диэлектрической проницаемости, электрических и пьезоэлектрических измерений дипольного момента в кристаллах.

Метод ГВГ позволил не только описать температурную эволюцию спонтанной поляризации в сегнетоэлектрической фазе кристалла и керамике титаната бария, магнониобате свинца, твердых растворах $x\text{PMN}-(1-x)\text{PSN}$, ниобате бария стронция (SBN- x) с различным химическим составом ($x = 0.33, 0.50, 0.61, 0.75$), а также зарегистрировать локальные полярные области в параэлектрической фазе не только в релаксорах (PMN), но и в «обычных» сегнетоэлектриках (BaTiO_3), SBN-0.33, SBN-0.5.

В кристаллах BaTiO_3 , SBN- x ($x = 0.33, 0.50, 0.61, 0.75$) исследованы температурные зависимости модуля упругости. Эти экспериментальные результаты были получены при измерении дублета позиции и ширины линии РМБ. В результате проведенных исследований показано, что отклонения температурной зависимости модуля упругости от высокотемпературного приближения в параэлектрической фазе происходят в результате взаимодействия акустических волн с локальными электрическими полями.

При помощи спектроскопии КРС исследованы флуктуации параметра порядка, которые приводят к появлению центрального пика в спектре комбинационного рассеяния света в сегнетоэлектрической фазе. Наши эксперименты, проведенные в кристаллах типа смещения (LiNbO_3 , LiTaO_3 , BaTiO_3), порядок-беспорядок (KDP, DKDP) показали, что центральный пик достаточно интенсивен и в centrosymmetric фазе, что позволило утверждать, о наличии областей с нарушением симметрии в centrosymmetric фазе во всех исследованных сегнетоэлектриках.

При помощи спектроскопии КРС исследовано также влияние негидростатических механических напряжений на свойства сегнетоэлектрических порошков (на примере титаната бария). Показано, что негидростатическое прессование порошка титаната бария приводит к возникновению остаточных механических напряжений в объеме образца. Эти напряжения, в свою очередь, инициируют возникновение локальных электрических полей, ответственных за типичные релаксорные свойства, которые ранее не наблюдались в исходном кристаллическом порошке.

ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ



Заряженные доменные стенки в одноосных сегнетоэлектриках

В.Я. Шур

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

Рассмотрена история открытия и основные этапы изучения заряженных доменных стенок (ЗДС) в сегнетоэлектриках. Представлены первые наблюдения ЗДС в кристаллах сегнетоэлектриков, теоретические предсказания формирования электронных и дырочных ЗДС с металлической проводимостью [1,2] и первое экспериментальное подтверждение аномального увеличения проводимости в результате создания ЗДС в кристаллах SbSI [3,4].

Представлены результаты экспериментального изучения различных вариантов формирования заряженных доменных стенок. (1) При фазовом переходе в германате свинца $Pb_5Ge_3O_{11}$ со слоями роста [5], а также в ниобате лития $LiNbO_3$ и танталате лития $LiTaO_3$ с градиентом состава [6]. (2) При переключении поляризации в однородном поле в кристаллах $LiNbO_3$ [7] и при локальном переключении в монокристаллических тонких пленках $LiNbO_3$ на изолирующей подложке LNOI [8]. (3) При локальном переключении на неполярном срезе кристаллов $LiNbO_3$ [9] и монокристаллических тонких пленках LNOI [8].

Отмечается, что особый интерес к исследованию ЗДС был стимулирован публикацией [10], в которой была сформулирована возможность контролируемого создания и перемещения проводящих доменных стенок нанометровой толщины для новых устройств и технологий. На примере стехиометрического $LiNbO_3$ при измерениях в широком диапазоне температур было показано, что после образования ЗДС проводимость сначала увеличивается, а затем экспоненциально уменьшается [11,12]. Изучена перестройка ЗДС под действием пироэлектрического поля при охлаждении после фазового перехода и внешнего поля. Предложена модель формирования ЗДС с повышенной проводимостью в одноосных сегнетоэлектриках [13].

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ (рег.№ 2968), при финансовой поддержке министерства науки и высшего образования РФ (Проект 075-15-2021-677).

1. G.M. Guro, I.I. Ivanchik, N.F. Kovtonyuk, *Sov. Phys. Solid State* **11**, 1956 (1969).
2. B.M. Vul, G.M. Guro, I.I. Ivanchik, *Ferroelectrics* **6**, 29 (1973).
3. A.A. Adonin, A.A. Grekov, *Sov. Phys. Solid State* **16**, 566 (1974).
4. A.A. Grekov, A.A. Adonin, N.P. Protsenko, *Ferroelectrics* **13**, 483 (1976).
5. V.Ya. Shur, E.L. Rumyantsev, A.L. Subbotin, *Ferroelectrics* **140**, 305 (1993).
6. V.I. Pryakhina, D.O. Alikin, ..., V.Ya. Shur, *Ferroelectrics* **476**, 109 (2015).
7. V.Ya. Shur, E.L. Rumyantsev, E.V. Nikolaeva, et al., *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3636 (2000).
8. B.N. Slautin, A.P. Turygin, ..., V.Ya. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **116**, 152904 (2020).
9. V.Ya. Shur, E.V. Pelegova, A.P. Turygin, et al., *J. Appl. Phys.* **129**, 044103 (2021).
10. J. Seidel, L.W. Martin, Q. He, et al., *Nature Materials* **8**, 229 (2009).
11. V.Ya. Shur, I.S. Baturin, A.R. Akhmatkhanov, et al., *Appl. Phys. Lett.* **103**, 102905 (2013).
12. A.A. Esin, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin, V.Ya. Shur, *Ferroelectrics* **476**, 109 (2015).
13. E.A. Eliseev, A.N. Morozovska, ..., V.Ya. Shur, *Phys. Rev. B* **83**, 235313 (2011).

Особенности доменной инженерии электронным лучом при формировании регулярных структур на больших участках –Z среза ниобата лития

Л.С. Коханчик, Е.В. Емелин, В. В. Сироткин

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской Академии Наук (ИПТМ РАН), 142432, Черноголовка, Россия
e-mail: mlk@iptm.ru*

Запись сегнетоэлектрических доменов сфокусированным электронным лучом является одним из методов доменной инженерии. Электронно-лучевая запись доменов (ЭЛЗД) позволяет при перемещении электронного луча по поверхности сегнетоэлектриков формировать регулярные доменные структуры (РДС) разного типа и разных (1D и 2D) конфигураций бесконтактным способом, что привлекает внимание и является перспективным подходом [1]. Однако многие аспекты этого достаточно гибкого и многообещающего метода еще не ясны. В частности, не ясна связь управляемости записи регулярных доменов с особенностями электрического поля, возникающего при осуществлении множественных облучений, необходимых для формирования РДС на больших участках сегнетоэлектрика. До сих пор не ясна стратегия записи доменов субмикронных размеров в связи с формированием достаточно размытой области пространственного заряда вблизи зоны облучения сфокусированным электронным лучом.

В докладе будут представлены результаты по изучению ЭЛЗД на -Z срезах кристаллов конгруэнтного ниобата лития [2-4]. Ниобат лития (LiNbO_3 , НЛ) в качестве многофункционального диэлектрического и сегнетоэлектрического материала активно используется в акустических, оптических и оптоэлектронных устройствах и является базовым материалом интегральной оптики. В сочетании с РДС, как массивные кристаллы, так и пленки широко используются не только для оптических преобразований, но находят и другие применения [5]. В связи с этим, понимание связи записываемых электронным лучом доменов с условиями внедрения в образец электронных зарядов, и исследование особенностей распределения создаваемого при этом электрического поля, изучение морфологии электронно-лучевых доменов, а также изучение закономерностей формирования РДС является актуальной задачей.

Экспериментальные исследования записываемых при разных условиях облучения поверхности НЛ доменов и РДС сопровождалось соответствующими расчетами и моделированием формируемого электрического поля. В экспериментах использовался растровый электронный микроскоп (РЭМ, JSM-840A) и приставка для управления электронным лучом (NanoMeiker). Домены выявлялись с помощью химического травления (HF), и затем исследовались в оптическом интерференционном микроскопе (AxioPlan2) и в АСМ. В некоторых экспериментах использовались схемы записи доменов в образцах с тонкой алюминиевой пленкой, предварительно напыляемой на облучаемую поверхность (ЭЛЗД-Me) [4].

Распределение зарядов в облучаемом поверхностном слое НЛ при использовании разных ускоряющих напряжений РЭМ определялось методом Монте-Карло. Величина и распределение электрического поля в зависимости от использованных схем записи и режимов облучения рассчитывались с помощью компьютерного моделирования [2-4]. Были проанализированы особенности распределения электрического поля, связанные с изменением близости внедряемых зарядов в разных схемах записи, с разными размерами локально облучаемых зон, и при разных параметрах облучения (ускоряющем напряжении и дозе). В результате, было установлено, что от характера распределения поля существенно зависит регулярность записываемых доменных решеток и характеристики формирующихся доменов. Показано, что, основываясь на моделировании можно подбирать условия записи

для формирования РДС на достаточно больших участках поверхности и состоящих из микронных или субмикронных доменов [2,4].

При сравнении экспериментальных результатов записи регулярных структур, состоящих из субмикронных доменов, в некоторых случаях, были обнаружены явления распада РДС, связанные с обратным переключением значительной части доменов в течение некоторого времени после их записи. С помощью эксперимента и моделирования было выдвинуто предположение, что при формировании больших участков субмикронных доменов на устойчивость доменов к обратному переключению влияют конкурирующие друг с другом физические явления. А именно, электростатическое расталкивание доменных стенок соседних доменов [6] и эффект конвергенции пространственного заряда, приводящий к изменению формы распределения электрического поля в зоне формирования доменов, влияющий и на его величину [2-4]. В результате, были определены оптимальные условия записи РДС структур, состоящих из субмикронных доменов. Устойчивые к обратному переключению и равномерно распределенные 1D и 2D РДС с периодичностью в 1 или 1,5 мкм были записаны на поверхности кристаллов НЛ при использовании схемы ЭЛЗД-Ме [4].

Для двух схем, ЭЛЗД и ЭЛЗД-Ме, исследовалась форма доменов, зарождающихся в поверхностной области с неоднородно распределенными зарядами электронного луча и растущих вглубь образца. Это исследование выявило ряд отличий между доменами, сформированными при электронном облучении и доменами, полученными контактными методами [3,4].

Полученные результаты полезны для понимания условий зародышеобразования и особенностей взаимодействия доменов, создаваемыми электронным лучом. Результаты, связанные с обнаруженными особенностями и выявленными закономерностями в формировании больших массивов РДС, состоящих из микронных или субмикронных доменов, имеют значение для дальнейшего развития электронно-лучевой техники доменной инженерии.

1. E.D. Roede, A.B. Mosberg, D.M. Evans, et al., *APL Mater.* **9**, 021105 (2021).
2. L.S. Kokhanchik, E.V. Emelin, V.V. Sirotkin, A.A. Svintsov, *J. Appl. Phys.* **128**, 144101 (2020).
3. L. Kokhanchik, E. Emelin, V.V. Sirotkin, A. Svintsov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **55**, 195302 (2022).
4. L.S. Kokhanchik, E.V. Emelin, V.V. Sirotkin, *Optical Materials* **128**, 112405 (2022)
5. K. Chen, Y. Zhu, Z. Liu, D. Xue, *Molecules*. **26**, 7044 (2021).
6. A. Ofan, M. Lilienblum, O. Gaathon, et al., *Nanotechnology* **22**, 285309 (2011).

Обращение сегнетоэлектрических доменов при зарядовой компенсации: Роль проводимости доменных стенок

Б. Стурман, Е. Подивилов

Институт Автоматики и ЭлектрOMETрии, СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия

Кинетика сегнетоэлектрических доменов при переключении поляризации - обширная область исследований, относящаяся к фундаментальным исследованиям и приложениям, а также к макро- и нано-масштабам. Ключевым элементом здесь является мгновенная компенсация обычно огромных деполяризующих электрических полей. С другой стороны, проводимость доменных стенок (ДС), предсказанная более 50 лет назад, обнаружена сейчас уже во многих сегнетоэлектрических материалах. Будучи часто отделённой большими поверхностными энергетическими барьерами в макроскопических экспериментах, проводимость по ДС становится значительно доступнее в условиях атомно-силовой микроскопии (АСМ). Мы утверждаем, что проводимость ДС должна рассматриваться как важнейшая и общая составляющая кинетики доменов. Её значение заключается в обеспечении автоматической компенсации деполяризующих полей. Наличие проводимости доменных стенок существенно изменяет основы кинетики доменов, включая соотношения для энергий образования зародышей, скорости роста доменов и их формы. Теория кинетики доменов при использовании АСМ должна включать в себя модели инжекции заряда с нано- и микро-электродов. Мы представим конкретные предварительные результаты, отвечающие теории кинетики доменов, основанной на явлении проводимости ДС.

Моделирование анизотропного роста доменов в сегнетоэлектриках

П. Юдин^{1,2}, Е. Фомичов¹, А. Дейнека¹

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

²Институт Теплофизики им. С.С. Кутателадзе СОРАН, 630090, Новосибирск, Россия

Рост доменов при подаче импульса напряжения на проводящий зонд сканирующего зондового микроскопа (СЗМ), находящегося в контакте с поверхностью сегнетоэлектрика, лежит в основе многих фундаментальных исследований и технологических разработок. Форма домена в таких экспериментах варьируется от округлой до анизотропной с ярко выраженной огранкой, соответствующей симметрии сегнетоэлектрического кристалла. Состояние поверхности сегнетоэлектрика так же играет важную роль: при повышенной влажности воздуха рост доменов ускоряется [1].

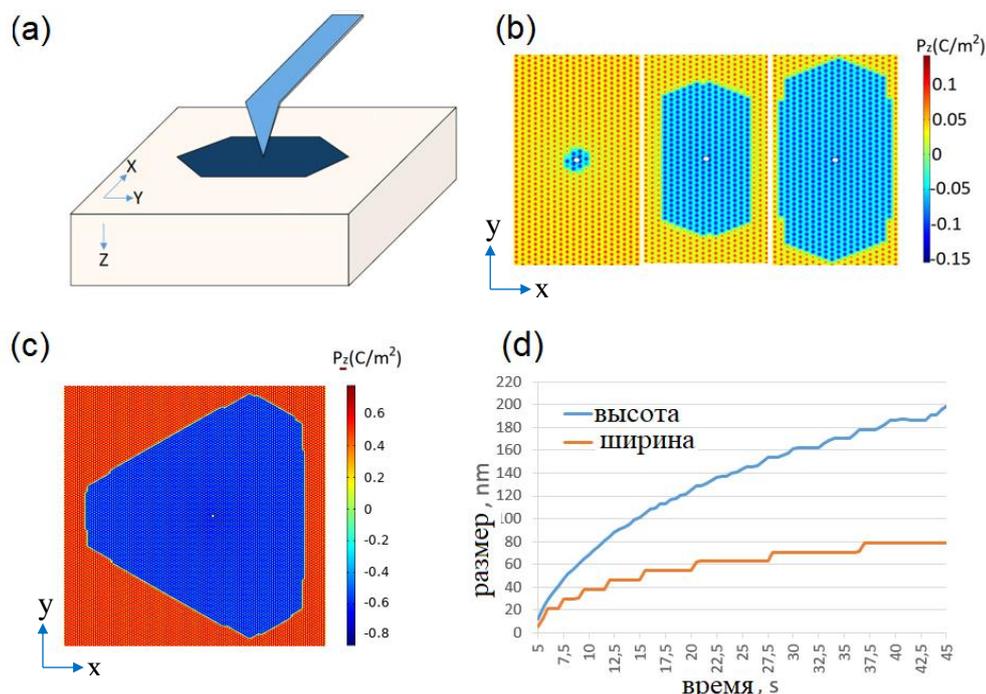


Рисунок 1. Рост домена при контакте с острием СЗМ. (а)-схема эксперимента (b,d)-рост доменов КТР (с)-форма домена LN. (b,c)-распределение поляризации в пространстве. (d)-зависимость ширины и высоты домена от времени.

В данной работе создана двумерная модель, описывающая рост домена в тонкой пленке или в тонком слое z -срезом кристаллов. Уравнение Ландау-Халатникова для z -компоненты поляризации решается в самосогласованной постановке с законом Ома для транспорта экранирующего заряда по поверхности сегнетоэлектрика. Анизотропия формы домена полностью описывается пиннингом доменных стенок на кристаллической решетке. Для этого вводится модуляция диэлектрической проницаемости периодической функцией координат, имитирующей решетку.

На Рисунке 1 представлены результаты расчета сопряженной задачи для поверхностной проводимости и переключения поляризации в сегнетоэлектрике для параметров калий титанил фосфата (КТР), симметрия C_{2v} , Рис. 1(a,b,d) и ниобата лития (LN), симметрия C_{3v} , Рис. 1(с). Проведены параметрические исследования роста доменов в зависимости от длительности импульса, величин приложенного напряжения и поверхностной проводимости. Результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

1. E.V. Shishkina et al., *ACS Appl. Electron. Mater.* **3**, 260 (2021)

Лазерная инженерия нано- и микроструктур в объеме диэлектриков

С.И. Кудряшов, П.А. Данилов, А.Е. Рупасов, М.С. Ковалев, Н.А. Смирнов, В.В. Кесаев

Физический институт им. П.Н. Лебедева, 119991, Москва, Россия
e-mail: kudryashovsi@lebedev.ru

Современные волоконные лазерные системы ультракоротких (фемто-пикосекундных) импульсов (УКИ) с высокой стабильностью и частотой повторения (до 1 ГГц), но при этом низкой (1-100 мкДж) энергией каждого импульса в совокупности с передовыми устройствами мультиплексирования и/или профилирования лазерных пучков, высокоскоростными системами их сканирования (до 1 км/с), и цифровыми технологиями управления позволили создать инструмент высокопроизводительной и прецизионной поточечной лазерной 3Д-печати мета-свойств различных материалов (металлов, полупроводников, диэлектриков) на микро- и нано-уровне. В лазерных технологиях это имело эффект, подобный изобретению печатного станка в средние века – в плане производительности (скорости, тиражирования) и качества печати. Приоритет в реализации этих важных достоинств лазерной 3Д-печати УКИ имеют российские ученые [1,2], и теперь проводятся фундаментальные исследования пространственно-иерархических физических процессов 3Д-формирования мета-свойств материалов на микро/нано-уровне и разработку/патентование/внедрение соответствующих технологий (например, технологии объемной фотолюминесцентной лазерной микромаркировки алмазов для ПАО АЛРОСА [3,4]).

В частности, высокопроизводительная лазерная 3Д-печать УКИ с гибким управлением длиной волны, длительностью, энергией и поляризацией импульсов позволила записывать в объемных изотропных прозрачных диэлектриках микро-оптические устройства высокоплотной «вечной» 5-мерной оптической памяти, поляризующие элементы, волновые фазовые пластинки, цветные микрофильтры [5], реализуемые на базе трехмерных высокоуровневых (иерархических) структур с наноструктурированным анизотропным мета-атомом (битом лазерной записи), несущим фазовый сдвиг и орбитальный момент, и сложных интерференционно-поляризационных взаимодействий света внутри них [6]. Хотя микро-оптические элементы в объемных и тонкопленочных диэлектриках уступают плазмонным или диэлектрическим метаповерхностям в плане компактности (при более высоких механических характеристиках), для них по-прежнему нет конкурентов в плане (нелинейно)оптических преобразований лазерных пучков высокой мощности или интенсивности.

Данные исследования поддержаны Российским научным фондом (проект № 21-79-33063).

1. S.I. Kudryashov et al., *Applied Surface Science* **484**, 948 (2019).
2. D. Pavlov et al., *Optics letters* **44**, 283 (2019).
3. https://youtu.be/X3Z_jcWowks
4. S. Kudryashov et al., *Applied Surface Science* **575**, 151736 (2022).
5. S. Kudryashov et al., *Laser Physics Letters* **19**, 065602 (2022).
6. S. Kudryashov et al., *Applied Surface Science* **568**, 150877 (2021).

Локальное переключение поляризации в монокристаллах ниобата бария-стронция

А.Р. Ахматханов¹, В.А. Шихова¹, А.С. Слаутина¹, Д.С. Чезганов¹, Е.А. Пашнина¹,
М.С. Небогатиков¹, А.П. Турыгин¹, Л.И. Ивлева², В.Я. Шур¹

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

e-mail: andrey.akhmatkhanov@urfu.ru

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

Исследовано локальное переключение поляризации в результате облучения пучком ионов средних энергий и в поле зонда сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) в монокристаллах ниобата бария-стронция (SBN), легированного 0,05 мас. % Ni_2O_3 . Переключение поляризации производилось как в образцах с полидоменной структурой, сформированной в результате термической деполяризации, так и в образцах, монодоменизированных пучком электронов средних энергий [1].

В результате точечного облучения ионным пучком в полидоменных кристаллах формировались изолированные домены круглой формы, окруженные широкой доменной границей (ШДГ). Изотропный рост доменов объяснен генерацией ступеней на доменной стенке в результате слияния с исходными изолированными нанодоменами. Получена линейная зависимость переключенного заряда от дозы облучения с тангенсом угла наклона, равным 0,58. Этот факт подтверждает определяющую роль инжектированных ионов в экранировании деполяризующего поля при росте изолированного домена.

Визуализация доменов в объеме кристалла показала, что до глубины 25 мкм радиус домена практически постоянен, а после этой глубины наблюдается уменьшение радиуса домена и увеличение ширины ШДГ. Показано, что глубина изолированного домена и ШДГ увеличивается пропорционально квадратному корню из дозы облучения.

Установлено, что точечное облучение монокристаллов образцов приводит к значительно большей (до 6 раз) глубине прорастания доменов по сравнению с полидоменным образцом. При этом соотношение сторон (отношение поперечного размера к глубине домена) изолированного домена, сформированного в изначально монокристаллическом образце, составляет до 90. Обнаруженное увеличение глубины прорастания изолированных доменов с глубиной в монокристаллах объяснено различным механизмом роста доменов в полидоменных и монокристаллических образцах.

Для объяснения изменения формы изолированных доменов с глубиной проведен расчет пространственного распределения полярной компоненты электрического поля, создаваемого инжектированным зарядом в объеме кристалла [2]. Показано, что величина полярной компоненты поля уменьшается при удалении от точки облучения, что качественно объясняет рост с глубиной ширины ШДГ.

При локальном переключении зондом СЗМ при малых значениях прикладываемого напряжения и влажности происходило формирование изолированных круглых доменов. Обнаружено, что при увеличении влажности радиус доменов значительно увеличивается, что можно объяснить образованием на поверхности образца тонкого слоя воды, который выступает в качестве высокоомного электрода [3]. При высоких напряжениях и влажностях было обнаружено формирование дополнительного домена, возникающего из-за водяного мениска между зондом и поверхностью образца. Были определены зависимости эффективного радиуса основного домена от длительности импульса, напряжения и влажности. Обнаружена линейная зависимость эффективного радиуса основного домена от логарифма длительности импульса для длительностей более 0,1 с. Показано, что размер основного домена линейно возрастал с величиной приложенного напряжения. Показано,

что размеры доменов, формирующихся в изначально монокристаллическом и поликристаллическом образцах, практически одинаковы.

Визуализация доменной структуры в объеме показала, что домены, сформированные в изначально монокристаллических образцах, представляют собой конусы с соотношением сторон около 25. Обнаружено, что с глубиной форма доменов меняется от круглой к близкой к квадратной, что соответствует симметрии кристалла (C_{4v}). Данный эффект объяснен переходом от стохастического к детерминированному механизму зародышеобразования.

Полученные результаты могут быть использованы для создания трехмерных доменных структур произвольной формы для создания управляемых дифракционных элементов типа «фазовый микрорельеф».

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

1. D.S. Chezganov, et al., *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectrics. Freq. Contr.* **67**, 191 (2020).
2. E.J. Mele, *Am. J. Phys.* **69**, 557 (2001).
3. A.V. Ievlev, et al., *Appl. Phys. Lett.* **104**, 092908 (2014).

Эффект Горского в сегнетоэлектриках

И.П. Пронин¹, С.А. Кукушкин²

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194026 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Petrovich@mail.ioffe.ru

²Институт проблем машиноведения РАН, 199178 Санкт-Петербург, Россия

Под эффектом Горского подразумевается явление диффузии атомов в твердом теле, находящемся под действием неравномерных изгибных упругих напряжений, когда атомы, имеющие больший размер, будут двигаться в сторону по направлению к растянутой области, а атомы, имеющие меньший размер, будут двигаться по направлению к сжатой области, чтобы, в полном соответствии с принципом Ле-Шателье, компенсировать действие приложенной к телу внешней сжимающей силы. Это явление, открытое в 1935 г., было применено к металлическим сплавам [1]. Более подробное описание эффекта Горского и его современная трактовка приведена в [2], где эффект был распространен на другие материалы и в процессах диффузии учитывалось движение вакансий.

На Рисунке 1 качественно изображена физическая суть эффекта Горского в применении к тонким пленкам, в которых изгибные напряжения возникают из-за различия в температурных коэффициентах линейного расширения пленки и подложки, а в случае эпитаксиального роста, также и из-за рассогласования параметров решеток. Если пленка изогнута выпуклостью вверх, то атомы большего размера будут “собираться” у поверхности пленки, а вакансии – в ее нижней части [3]. В применении к сегнетоэлектрическим тонким пленкам предполагается, что эффект Горского может быть одной из основных причин образования внутреннего электрического поля и самопроизвольной поляризации, как за счет направленного движения заряженных примесных атомов, так и заряженных вакансий. Более подробно в работе рассматривается ситуация с образованием внутреннего поля в тонких пленках цирконата-титаната свинца ЦТС, в которых, на основе проведенных исследований, приводится алгоритм расчета механических полей и параметров диффузионного процесса [4].

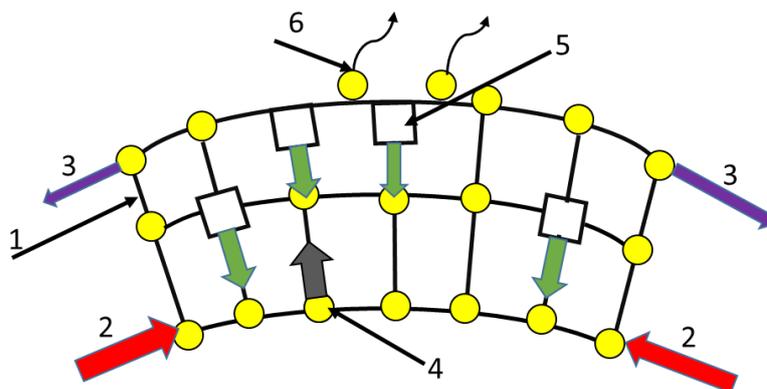


Рисунок 1. Схематическое изображение эффекта Горского. 1 - участок искривленного под действием упругих напряжений кристалла; 2 - приложенные упругие напряжения; 3 - направления растяжения кристалла; 4 - атомы и их направление движения под действием упругих напряжений; 5 - вакансии и их направление движения под действием упругих напряжений; 6 - испарение атомов с поверхности кристалла.

1. W.S. Gorsky, *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion* **8**, 457 (1935).
2. А.М. Косевич. *УФН* **114**, 509 (1974)
3. I.P. Pronin, S.A. Kukushkin, V.V. Spirin, et al., *Materials Physics and Mechanics* **30**, 20 (2017).
4. А.Р. Валеева, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич и др., *Письма в ЖТФ* (2022) в печати

Пьезоактивные керамоматричные композиты: микроструктурные особенности и электромеханические характеристики

А.Н. Рыбьянец

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

Широкое применение в автомобильной, аэрокосмической и энергетической отраслях промышленности находят конструкционные керамоматричные композиты (КМК) с улучшенными термическими и механическими свойствами. В отличие от конструкционных, КМК функциональные керамоматричные композиты исследованы в значительно меньшей степени, а их использование в электронной промышленности в настоящее время достаточно ограничено. Основной проблемой при создании пьезоактивных КМК является компромисс механических и пьезоэлектрических свойств, в частности, ухудшение таких важных параметров, как пьезомодуль и коэффициент электромеханической связи. На основе предложенной нами концепции микроструктурного конструирования поликристаллических материалов была разработана универсальная технология пьезоактивных КМК с различным составом, структурой и типом связности.

В настоящей работе рассмотрены характерные примеры разработанных КМК (Рис. 1), способы их получения, математические модели, а также результаты комплексных экспериментальных исследований, следующих керамоматричных композитов:

- пористые керамики с открытой, замкнутой и металлизированной пористостью;
- КМК керамика/керамика (ЦТС/ЦТС, ЦТС/PbTiO₃);
- КМК керамика/кристалл (ЦТС/ α -Al₂O₃, ЦТС/LiNbO₃, (Na,Li)NbO₃/LiNbO₃);
- КМК керамика/металл (ЦТС/W, ЦТС/Mo, ЦТС/Pt).

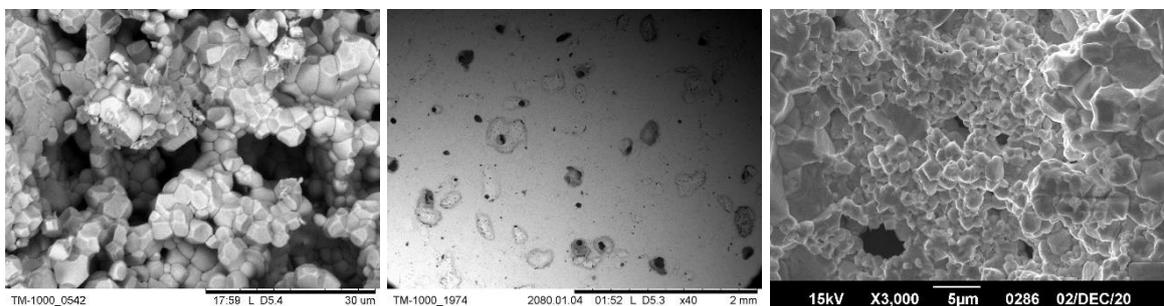


Рисунок 1. СЭМ микрофотографии пористой пьезокерамики и КМК керамика/кристалл и керамика/керамика.

На основании микроструктурных, электрофизических и ультразвуковых исследований, а также результатов конечно-элементного и конечно-разностного моделирования установлены корреляционные связи между микроструктурными особенностями и электрофизическими свойствами КМК различных типов. Показано, что разработанные способы получения КМК обеспечивают формирование макро однородных композиционных структур с равномерным распределением пор и/или частиц кристаллического и керамического наполнителя в микропористой пьезокерамической матрице без образования переходных областей и дополнительных кристаллических фаз. Обнаружены и исследованы диэлектрические, упругие и пьезоэлектрические перколяционные переходы в КМК керамика/кристалл, керамика/керамика и керамика/металл. Рассмотрены перспективные применения керамоматричных композитов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного № 22-11-00302, <https://rscf.ru/project/22-11-00302/> в Южном федеральном университете.

Проводимость и фотопроводимость гетероструктур $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$

Р.Ф. Мамин

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

В 2004 году был обнаружен электронный газ высокой подвижности на интерфейсе между LaAlO_3 и SrTiO_3 [1]. Позже было показано, что эта гетероструктура обладает ферромагнитными свойствами [2] и переходит в сверхпроводящее состояние при температурах ниже 300 мК [3]. Мы исследуем гетероструктуры на основе сегнетоэлектрических и диэлектриков оксидов со структурой типа $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$ и $\text{BaTiO}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4$. Ранее с помощью расчётов из первых принципов были промоделированы электронные и магнитные свойства этих гетероструктур. Было показано, что в обеих гетероструктурах $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$ и $\text{BaTiO}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4$ в области интерфейса исчезает запрещенная зона и система переходит в состояние с ненулевой плотностью состояний на уровне Ферми. Моделирование гетероструктурах $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$ [4] указывает на металлический характер поведения проводимости интерфейса этой гетероструктуры. Также показано, что в гетероструктурах $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$ возникает магнитное упорядочение ферромагнитного типа. В дальнейшем были получены образцы гетероструктур $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$, экспериментально измерены сопротивление образцов и показано возникновение квазидвумерной проводимости на интерфейсе гетероструктуры.

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

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

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

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

Структура и свойства бесвинцовых керамик на основе сегнетоэлектрика-релаксора титаната натрия-висмута

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

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия;

e-mail: politova@nifhi.ru

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

³Институт Кристаллографии, Федеральный Научно-Исследовательский Центр «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

⁴Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» Москва, Россия

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

Оксидные материалы со структурой перовскита на основе сегнетоэлектрика-релаксора титаната натрия-висмута ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT)) относятся к интенсивно исследуемым в последнее десятилетие как наиболее перспективные для замены широко используемых пьезоэлектрических, электрокалорических и других материалов, содержащих высокотоксичный оксид свинца.

При создании новых материалов используют модифицирование составов из области морфотропной фазовой границы. Формирование пьезоэлектрических и электрокалорических свойств определяется вкладами структурного фактора, переключения доменов, величинами спонтанной поляризации, коэрцитивного поля и электропроводности оксидов. Составы на основе NBT представляют большой интерес из-за присутствия полярных областей нанометрового размера (PNR), стимулирующих формирование широкого температурного диапазона электрокалорического эффекта.

Нами исследованы составы твердых растворов и композитов на основе перовскитов NBT, модифицированных донорными и акцепторными добавками в позициях А- и В-структуры перовскита. Образцы получали методом твердофазного синтеза двухстадийным обжигом керамики дополнительно модифицировали сверхстехиометрическими добавками (LiF , KCl , NaCl , ZnO , CuO , SiO_2 и MnO_2), способствующими улучшению плотности керамик.

Фазовый состав, параметры кристаллической структуры, микроструктура, диэлектрические, сегнетоэлектрические и локальные пьезоэлектрические свойства керамик изучали с использованием комплекса физико-химических методов: рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, диэлектрической спектроскопии, генерации второй гармоники лазерного излучения и силовой микроскопии пьезоотклика.

Установлены изменения параметров структуры и зависимость функциональных характеристик образцов от вида добавок и размера зерен керамик. Выявлены составы, способствующие релаксаторному поведению, характеризующемуся двойными петлями гистерезиса, составы, характеризующиеся повышенными значениями диэлектрической проницаемости и спонтанной поляризации при комнатной температуре, установлена оптимизация свойств композитных керамик релаксор - сегнетоэлектрик, свидетельствующая о перспективах создания новых перспективных пьезоэлектрических и электрокалорических материалов на основе модифицированных составов NBT.

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

Диэлектрические свойства нанокompозитов на основе тетрахлорцинка рубидия и оксида алюминия

Т.Н. Короткова¹, Л.С. Стекленева², Л.Н. Коротков³

¹Воронежский институт Министерства внутренних дел Российской Федерации, 394065, Воронеж, Россия

²ВУНЦ «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», 394064, Воронеж, Россия

³Воронежский государственный технический университет, 394006, Воронеж, Россия
e-mail: l_korotkov@mail.ru

Монокристалл тетрахлорцинка рубидия Rb_2ZnCl_4 является классическим сегнетоэлектриком с несоизмеримой фазой [1]. Переход из соизмеримой параэлектрической фазы в несоизмеримую происходит при температуре $T_i \approx 303$ К, ниже которой в кристалле появляются локальные смещения атомов решетки, реализующиеся таким образом, что формируется пространственная волна атомных смещений длиной λ , несоизмеримая параметру решетки a . С понижением температуры длина волны λ возрастает, достигая вблизи температуры перехода в соизмеримую сегнетоэлектрическую фазу $T_c \approx 192$ К величины, сопоставимой с размерами сегнетоэлектрических доменов [2].

В кристаллах нанометровых размеров возрастанию периода волны λ препятствуют размеры кристаллита, поэтому, очевидно, что физические свойства нанокристаллического Rb_2ZnCl_4 будут существенно отличаться от свойств, наблюдаемых для моно- или объемного поликристаллического тетрахлорцинка рубидия.

Целью данной работы стало изучение диэлектрического отклика в Rb_2ZnCl_4 в условиях ограниченной геометрии.

Образцы для эксперимента получали внедрением соли Rb_2ZnCl_4 в пористые матрицы оксида алюминия (Al_2O_3) со средним диаметром цилиндрических пор 30, 90 и 300 нм (РА-30, РА-90 и РА-300, соответственно).

Были экспериментально изучены диэлектрические свойства полученных композитов в интервале температур от 110 до 370 К. Обнаружено, что данные материалы характеризуются широким температурным гистерезисом диэлектрической проницаемости во всем доступном для эксперимента диапазоне температур. Наряду с этим установлено, что в частицах тетрахлорцинка рубидия в составе композита РА-300 реализуются как сегнетоэлектрическая, так и несоизмеримая фазы.

Для образцов РА-90 и РА-30 признаков возникновения сегнетоэлектрической фазы не выявлено. В частицах Rb_2ZnCl_4 в составе композитов РА-90 и РА-300 около 300 К происходит переход из несоизмеримой в соизмеримую параэлектрическую фазу, при этом данный переход приобретает черты фазового перехода первого рода.

В композите РА-30 в условиях эксперимента не обнаружено четко выраженной аномалии диэлектрического отклика, ассоциирующейся с фазовым переходом из параэлектрической в несоизмеримую фазу.

1. H.Z. Cummins, *Physics reports (Review Section of Physics Letters)* **185**, 211 (1990).

2. Б.Ш. Багаутдинов, В.Ш. Шехтман, *ФТТ* **41**, 1084 (1999).

Спектроскопические исследования кристаллов и пленок ниобата бария стронция

А.М. Пугачев

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук (ИАиЭ СО РАН), 630090, Новосибирск, Россия
e-mail: apg@iae.nsk.su*

Исследована температурная эволюция дипольного момента в кристаллах и пленках ниобата бария стронция ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{NbO}_6$ далее – SBN-х) различного химического состава В низкотемпературной сегнетоэлектрической фазе суммарный дипольный момент представлен в виде спонтанной поляризации, а в centrosymmetric параэлектрической фазе действуют электрические поля в локальных полярных областях (“polar nanoregions”). При охлаждении вплоть до фазового перехода меняется их размер и концентрация.

Особое внимание уделено применимости спектроскопических методик для описания дипольного момента. На примере кристаллов SBN-х различного химического состава показано, что генерация второй оптической гармоники описывает дипольный момент как в сегнетоэлектрической, так и в параэлектрической фазе в кристалле, а отклонение позиции линии Манделъштама – Бриллюэна от линейной зависимости в параэлектрической фазе описывает температурную зависимость величины суммарного момента в локальных асимметричных центрах. При этом взаимодействие релаксационной моды, максимальной в окрестности фазового перехода, и акустических колебаний приводит к уширению линии рассеяния Манделъштама – Бриллюэна.

Спектроскопический подход также применен к анализу дипольного момента в пленках SBN-х, что позволяет изучить влияние толщины, локальных механических напряжений, типа подложки и способа роста на сегнетоэлектрические свойства пленок. Кроме того, с помощью оптических методов исследованы важные характеристики пленок: температурная зависимость дипольного момента при сегнетоэлектрическом фазовом переходе, скорости звука вдоль и поперек плоскости пленки (рассеяние Манделъштама - Бриллюэна), толщина пленки (ИК спектроскопия). Развита методика измерения пироэлектрического отклика при возбуждении короткими лазерными импульсами. Применение этой методики позволяет независимо измерить температурную зависимость поляризации и эволюцию доменной структуры по временной зависимости пироэлектрического отклика

Non-classical electrostriction in ionic conductors: microscopic origin and prospects of practical application

I. Lubomirsky

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

e-mail: Igor.Lubomirsky@weizmann.ac.il

Electrostriction is a second order electromechanical response observable in all solid dielectrics. According to the scaling law presented more than two decades ago by Prof. R. Newnham (Penn State), the electrostriction polarization coefficient (Q) for a wide range of classical electrostrictors scales with the ratio of the elastic compliance to the material dielectric constant. This phenomenological theory successfully described many classes of materials from polymers, generating large strain and small stress, to relaxor ferroelectrics that generate small strain and large stress.

In 2012, Gd-doped ceria, one of the most technologically important, moderate temperature ion conductors, was reported to exhibit an unusually large electrostrictive response. This first report was followed by reports on non-classical electrostriction in other aliovalent-doped ceria, on (Nb,Y)-stabilized bismuth oxide and acceptor-doped, hydrated barium zirconate, suggesting that strong electrostriction may be an inherent property of superionics. Some composition of ceria with aliovalent lanthanide dopants have the longitudinal electrostriction coefficient $|M_{33}| \approx 10^{-17} \text{ m}^2/\text{V}^2$, at 100Hz, making these compositions promising for practical applications.

Acceptor-doped $\text{BaZr}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_{3-x/2+\delta}\text{H}_{2\delta}$ proton-conducting ceramics, where $X = \text{Ga, Sc, In, Y}$ or Eu , and $0.05 \leq x \leq 0.2$, exhibit non-classical electrostrictive strain for all dopants in both the dry and hydrated states: $|M_{33}| = (1-7) \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ below, and $\approx 10^{-18}-10^{-17} \text{ m}^2/\text{V}^2$ above, the Debye-type relaxation frequency.

According to our current understanding, non-classical electrostriction emerges from electric field-induced rearrangement of highly polarizable elastic dipoles induced by point defects: oxygen vacancies or proton interstitials. In this model, elastic and dielectric properties are largely defined by the host lattice, while electrostrictive strain is controlled by the strength of the elastic dipoles.

Возможности сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии для исследования и модификации наноструктур

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

¹НТ-МДТ Спектрум Инструментс, Москва, Россия

²МФТИ, Долгопрудный, Россия

В работе изложены современные возможности сканирующих зондовых микроскопов для исследования свойств и метрологического контроля поверхностей и наноструктур, в том числе, изделий микро и нанoeлектроники и наноструктур для диагностики и изучения свойств живых клеток и вирусов для медицинской диагностики.

К настоящему времени сканирующая зондовая микроскопия вошла в состав классических методов исследования наноструктур и широко используется для качественной оценки физико-химических, геометрических, электрических, магнитных параметров поверхностей, биологических объектов, в том числе, живых клеток и их реакцию на состав и параметры окружающей среды.

Кроме топографии высокого пространственного разрешения, сканирующие зондовые микроскопы позволяют измерять целый ряд физических свойств поверхностных структур:

- распределение сил трения между зондом и поверхностью в процессе сканирования;
- распределение поверхностного электрического потенциала (Кельвин-мода);
- распределение поверхностной проводимости;
- распределение электрической емкости системы зонд-поверхность $C(x,y)$, а также dC/dz , dC/dV ;
- распределение магнитных сил в системе зонд с заданной намагниченностью – поверхность;
- распределение пьезоэлектрических свойств;
- распределение теплопроводности;
- распределение механических свойств (модуля Юнга, твердости);
- распределение адгезионных свойств;
- электрические свойства поверхностей, плотность поверхностных состояний;
- строение и свойства приповерхностных двойных слоев на границе – изучаемый объект, адсорбированный на твердой подложке – проводящая жидкость.
- изучать и диагностировать живые клетки и образцы тканей, изучать взаимодействия вирусов и лекарственных препаратов с клетками конкретного организма.
- изучать с разрешением, значительно превышающим дифракционный предел оптические свойства поверхностей.
- проводить исследования в режимах Рамановской, инфракрасной, терагерцовой спектроскопии поверхностей с пространственным разрешением до 10 нм.
- производить модификацию поверхности, замещать химические функциональные группы в режимах СЗМ литографии.

Для этого интенсивно развиваются так называемые комбинированные методы, позволяющие одновременно работать в режимах атомно силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (Рамановскую), люминесцентной спектроскопии, безапертурной ближнепольной микроскопии с возможностью визуализации распределения модулированного вибрирующим зондом рассеянного излучения в видимом, ИК и терагерцовом диапазонах длин волн с разрешением до 10 нм.

В результате интенсивного развития микроэлектроники, появились новые, мощные микропроцессоры, программируемые логические интегральные схемы, появляются схемы адаптивной логики, позволяющие создавать приборы с элементами искусственного интеллекта, что существенно снижает требования к уровню пользователя приборов. Уже в

настоящее время в функциях приборов введена возможность быстрого, автоматического подбора параметров сканирования в «Теппинг» моде, что делает атомно-силовые микроскопы нашей компании доступными для технологов, материаловедов и, даже, школьников, дает возможность получать высококачественное изображение топографии поверхности.

Механические и магнитные свойства Ni-Mg гидросиликатных наносвитков как объектов исследования в атомно-силовом микроскопе

А.В. Анкудинов¹, Н.А. Бельская¹, Д.А. Козлов², А.А. Красилин¹, Т.С. Кункель³,
М.М. Халисов⁴, Е.К. Храпова¹

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт Петербург, Россия

²МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³МФТИ, Долгопрудный, Россия

⁴ИФ им. И.П. Павлова, Санкт-Петербург, Россия

У гидросиликатов со структурой хризотила, пекораита, галлуазита упругие напряжения из-за рассогласования кристаллических решеток противоположных сторон гидросиликатного слоя (металлоокислородной, октаэдрической, и кремнекислородной, тетраэдрической) компенсируются сворачиванием слоя в наносвитки. Возможность варьировать состав, особенности структуры и морфологии делают наносвитки гидросиликатов перспективными адсорбентами и капсулами, катализаторами и армирующими компонентами композиционных материалов. Например, для потенциальных применений в качестве адсорбентов с магнитным управлением и катализаторов в состав наносвитков включаются ферромагнитные химические элементы. Как следствие, нужны данные по устройству, механическим и магнитным свойствам отдельных наносвитков. В докладе обсуждаются особенности применения методов атомно-силовой микроскопии для получения таких данных.

Анализ размерных эффектов металлоорганических каркасных соединений методами колебательной спектроскопии

А.С. Крылов¹, И.Д. Юшина², С.Н. Крылова¹, I. Senkovska³, А.Н. Втюрин^{1,4}

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

²Южно-уральский государственный университет, Челябинск, Россия

³Technische Universität Dresden, Dresden, Germany

⁴Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

Переключаемые металлоорганические каркасные структуры (MOF) или мягкие пористые кристаллы являются уникальными материалами, которые могут преобразовывать свою кристаллическую структуру из плотного непористого в высокопористое открытое состояние и обратно в ответ на различные внешние воздействия. Это бистабильные или мультистабильные кристаллические материалы с дальним структурным упорядочением, обратимой транспортируемостью между кристаллическими фазами и постоянной пористостью [1]. Здесь пористость означает, что по крайней мере одна кристаллическая фаза обладает пространством, которое может быть занято гостевыми молекулами, и каркас демонстрирует воспроизводимую адсорбцию гостевых молекул. MOF имеют высокий потенциал для практических приложений. Возможно их применение как перспективных адсорбентов для хранения газа, материалов для разделения газов и сенсорных технологий. Однако механизм переключения и размерные факторы, влияющие на переключаемость и адсорбционные свойства, еще не до конца понятны и продолжают изучаться.

Представлены результаты исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света переключаемого металлоорганического каркасного соединения DUT-8, относящегося к классу MOF со столбчатым слоем [2] и изоретикулярные MOF семейства UiO-66, представляющий собой архетипический металлоорганический каркас с очень большой площадью поверхности, а также высокой стабильностью. В докладе представлены результаты исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света переключаемого металлоорганического каркаса DUT-8 с различными атомами в узлах решетки (Ni, Co, Cu) с исходными фазами с открытыми и закрытыми порами, а также в переключаемой и не переключаемой формах [3, 4]. Показано, что изучения низкочастотного колебательного спектра терагерцового диапазона могут стать основой для экспресс-методики, основанной на спектроскопии комбинационного рассеяния света, для определения различных переключаемых фаз MOF, а также для *in situ* анализа по спектральному профилю [5].

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

1. A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, et al., *Chem. Soc. Rev.* **43**, 6062 (2014).
2. N. Kavoosi, V. Bon, I. Senkovska, et al., *Dalton Trans.* **46**, 4685 (2017).
3. A. Krylov, A. Vtyurin, P. Petkov, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 32099 (2017).
4. S. Ehrling, I. Senkovska, V. Bon, et al., *Mater. Chem. A*, **7**, 21459 (2019).
5. A. Krylov, I. Yushina, E. Slyusareva, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 3778 (2022).

Интеллектуальный анализ кристаллографических данных и пьезоэлектрические свойства наноструктур дифенилаланина

П.С. Зеленовский^{1,2}, В.С. Быстров³, А.Л. Холкин⁴

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

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

³Институт математических проблем биологии, Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша, РАН, 142290, Пущино, Московская область, Россия

⁴Департамент физики и CICECO – Институт материаловедения Авейру, Университет Авейру, 3810-193, Авейру, Португалия

Пьезоэлектрические свойства органических и биоорганических материалов определяются дипольными моментами индивидуальных молекул и их пространственной упаковкой. С другой стороны, упаковка молекул и их полярные свойства тесно связаны с конформацией молекул. Поэтому, несмотря на то что биомолекулы в основном обладают ненулевыми дипольными моментами, суммарная поляризация их кристаллической ячейки может быть существенно подавлена из-за неподходящей конформации молекул.

В данной работе изучены взаимосвязи между конформацией и полярными свойствами индивидуальных молекул дифенилаланина (ДФА) и пьезоэлектрическими свойствами различных кристаллических наноструктур на их основе. Интеллектуальный анализ кристаллографических данных (data mining), доступных в Кембриджской Структурной Базе Данных (CSD), выявил три типичные конформации молекул ДФА, наблюдающиеся в кристаллических структурах: *цис*-, *транс*- и *линейная* (не рассматривается в данной работе). С помощью квантово-химических вычислений построены карты потенциальной энергии и дипольного момента отдельной молекулы ДФА и проведено сравнение с конформациями молекул, выделенных из кристаллографических данных. Обнаружено, что ароматическое взаимодействие между фенильными кольцами в молекуле ДФА делает *цис*-конформацию менее стабильной, чем *транс*-. Однако в некоторых случаях, соответствующих локальным минимумам потенциальной энергии, *цис*-конформации остаются стабильными. Этим конформациям соответствуют нанотрубки ДФА. С другой стороны, дипольные моменты *транс*-конформаций ДФА в целом на 15-20% больше, чем у *цис*-.

Анализ пространственной упаковки молекул ДФА проводился на базе алгоритма машинного обучения, реализованного в CSD. Определены наиболее вероятные направления межмолекулярных взаимодействий, которые существенно различаются для молекул *цис*- и *транс*-конформаций. В водном растворе молекулы *цис*-ДФА образуют мицеллы, которые впоследствии либо остаются в виде наносфер, либо сливаются и формируют нанотрубки. Молекулы *транс*-ДФА образуют преимущественно неполярные centrosymmetric кристаллы, состоящие, однако, из индивидуальных слоев, обладающих заметной поляризацией, направление которой меняется от строго нормального к слою (out-of-plane) до почти горизонтального (in-plane). Такие слои могут быть отделены от кристалла при помощи химических или механических методов и использоваться в качестве двумерных пьезоэлектрических материалов в различных электромеханических устройствах.

Работа выполнена при поддержке CICECO – Институт материаловедения Авейру (UIDB/50011/2020, UIDP/50011/2020 & LA/P/0006/2020), финансируемого национальными фондами и Фондом науки и технологии Португалии (FCT). П.З. и А.Х. благодарят проект FCT PTDC/СТМ-СТМ/4044/2020.

Синтез материалов на основе магнитных наночастиц для диагностики и терапии онкологических заболеваний

А.М. Дёмин, В.П. Краснов

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 620108, Екатеринбург, Россия
e-mail: amd2002@mail.ru

В настоящее время магнитные наночастицы (МНЧ) используются в дизайне материалов, усиливающих контраст при проведении исследований методом магнито-резонансной томографии (МРТ) (в частности, при проведении диагностики рака), средств доставки цитостатических препаратов для лечения онкологических заболеваний и многих других медицинских и биологических целях.

В докладе описаны подходы к синтезу диагностических или терапевтических наноматериалов на основе МНЧ Fe_3O_4 (Рис. 1), содержащих в своём составе биологически активные молекулы. Так, была продемонстрирована возможность использования в качестве векторной молекулы рН-зависимого встраивающегося пептида (pHLIP), способной специфично связываться с клетками в среде с рН ниже 7.4 и, соответственно, обеспечить специфическое накопление наноконъюгата с МНЧ в опухолевых тканях, рН которых может достигать 5.4. Данный эффект подтверждён как в опытах *in vitro*, так и *in vivo* (данными просвечивающей микроскопии, гистологии и МРТ) [1,2].

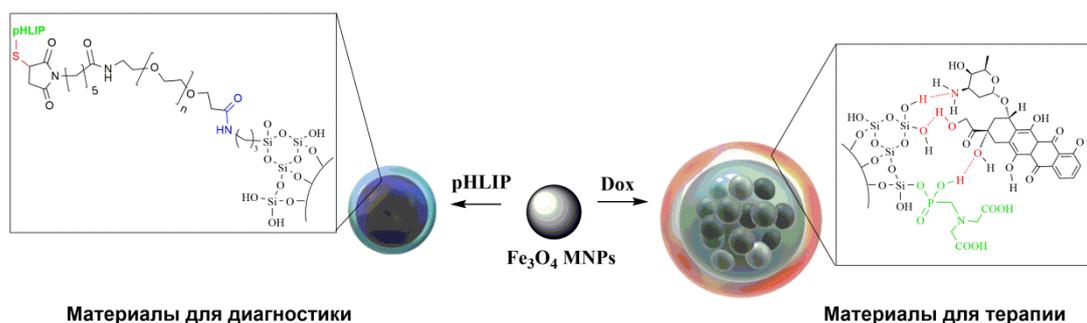


Рисунок 1. Схематичное изображение синтезированных наноматериалов для диагностики и терапии онкологических заболеваний.

Оптимизация условий нанесения на МНЧ SiO_2 -покрытия позволила получить наноконъюгаты с уровнем загрузки цитостатического препарата доксорубицина (Dox) [3], превышающем большинство известных в научной литературе материалов на основе мезопористого SiO_2 или МНЧ с SiO_2 -оболочкой, содержащих противоопухолевые препараты. Для синтезированных материалов изучен токсический эффект на клетки различных опухолевых линий, а также эффект высвобождения препарата под воздействием магнитного поля, приводящего к усилению цитотоксического эффекта. Мы полагаем, что полученные материалы могут быть использованы в дальнейшем для разработки диагностических или магнито-восприимчивых материалов для направленной химиотерапии рака.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (075-15-2020-777).

1. А.М. Demin, А.Г. Pershina, А.С. Minin, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 36800 (2021).
2. А.Г. Pershina, О.Ya. Brikunova, А.М. Demin, et al., *Nanomedicine: NBM* **32**, 102317 (2021).
3. А.М. Дёмин, А.В. Вахрушев, М.С. Валова и др., *Изв. АН. Сер. хим.* **5**, 987 (2021).

Роль беспорядка в динамике фазовых превращений релаксоров-мультиферроиков.

С.Г. Лушников

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

В работе представлены результаты исследований упорядочения 1:1 и 1:2 в группе релаксоров мультиферроиков из семейства разупорядоченных перовскитов с общей формулой $AB'B''O_3$ с 3d магнитными ионами в В подрешетке. В эту группу соединений входят частично разупорядоченные $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PFN), $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ (PFT), $PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$ (PFW) и $PbCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PCN). Интерес к этой группе кристаллов обусловлен многообразием физических явлений в них, как магнитных, так и сегнетоэлектрических, а также их сосуществованием.

Кристаллы PFN и PFT с упорядочением 1:1 изучены достаточно хорошо. Хорошо известно, что в них реализуется последовательность сегнетоэлектрических и антиферромагнитного фазовых переходов [1]. Детальный анализ магнитных свойств этих кристаллов позволил установить существование состояния спинового стекла в низкотемпературной антиферромагнитной фазе [2]. Детальные исследования позволили установить факт сосуществование ближнего порядка спинового стекла и дальнего антиферромагнитного порядка в этих соединениях [3]. В этой же работе была предложена модель спиновых состояний в этих кристаллах.

Кристаллы PCN с упорядочением 1:2 долгое время рассматривались как возможные кандидаты в релаксоры мультиферроики, пока детальный анализ их магнитных свойств не показал отсутствие магнитного порядка в низкотемпературной фазе [4]. Детальные исследования диэлектрических свойств, проводимости и петель диэлектрического гистерезиса этого соединения показали, что в динамике кристаллической решетке наблюдаются только релаксорные сегнетоэлектрические свойства, обусловленные зарядовым расслоением на полярные области с преимущественным содержанием ионов Co^{2+} и Co^{3+} [5].

Примером соединений с упорядочением 2:1 являются соединения PFW. При комнатной температуре структура PFW – кубическая. Исследования динамики кристаллической решетки и поведения магнитной подсистемы показали существование антиферромагнитного высокотемпературного перехода и сегнетоэлектрического упорядочения в низкотемпературной фазе [1]. Открытым оставался вопрос о состоянии спинового стекла при температурах ниже 7 К. Детальный анализ магнитных свойств этого соединения в различных режимах приложенного магнитного поля, дифракции нейтронов и мессбауэровской спектроскопии показали, что ниже 7 К сосуществуют антиферромагнитный дальний порядок и слабые ферромагнитные примеси [4].

В работе на предложенных примерах обсуждается роль беспорядка в формировании новых состояний в разупорядоченных перовскитах.

1. Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис, *УФН* **137**, 415 (1982).
2. A. Kumar, R.S. Katiyar, C. Rinaldi, et al., *APL*, **93**, 232902 (2008).
3. S. Chillia, S.N. Gvasaliya, A. Zheludev, et al., *Phys.Rev.B* **89**, 174418 (2014).
4. S. Chillia *Microscopic coexistence of antiferromagnetic and spin glass states in disordered perovskites* PhD Thesis (ETH Zurich), 153 (2015).
5. Б.Х. Ханнанов, В.Г. Залесский, Е.И. Головенчиц и др., *ЖЭТФ* **157**, 253 (2020).

Фазовые переходы в мультиферроиках со структурой хантита, содержащих ионы редкоземельных элементов – комбинационное рассеяние света

А.С. Крылов¹, Е.М. Мошкина¹, И.А. Гудим¹, С.Н. Крылова¹, А.Н. Втюрин^{1,2}

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

²Сибирский федеральный университет, Красноярск, 660072, Россия
e-mail: vtyurin@iph.krasn.ru

Кристаллы семейства $ReFe_3(BO_3)_4$ (где Re – редкоземельный ион) со структурой хантита обладают свойствами мультиферроиков, демонстрируя как структурные переходы между пьезоэлектрическими фазами, так и магнитные переходы между разнообразными магнитно-упорядоченными структурами [1–3]. Температуры этих фазовых переходов могут варьироваться в широких пределах частичным либо полным замещением редкоземельного или магнитного. Понижение симметрии структуры при структурном фазовом переходе сопровождается восстановлением мягкой фононной моды, тогда как магнитное упорядочение сопровождается появлением магнитных возбуждений; те и другие достаточно ярко проявляются в спектрах комбинационного рассеяния, что позволяет уверенно фиксировать температуры и давления фазовых переходов в этих кристаллах этим методом. В докладе сообщается о результатах таких исследований в монокристаллах и твердых растворах составов $(Ho-Nd)Fe_3(BO_3)_4$, $(Sm-La)Fe_3(BO_3)_4$, $Ho(Fe-Ga)_3(BO_3)_4$, $Tb(Fe-Ga)_3(BO_3)_4$ и $Nb(Fe-Ga)_3(BO_3)_4$.

Температурные исследования спектров комбинационного рассеяния проводились в диапазоне 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 флуктуациями структурного и магнитного параметров порядка при соответствующих фазовых переходах, проявляющиеся в спектрах комбинационного рассеяния света. На основании этих данных выполнено построение фазовых p - T диаграмм [4–6].

Анализ колебательных спектров и их численное моделирование в рамках первопринципного подхода показывают, что структурные фазовые переходы связаны, главным образом, с разворотами BO_3 групп, тогда как возрастающие при дальнейшем понижении температуры смещения ионов кислорода в этих группах приводят к усилению магнитоупругих взаимодействий и последующему магнитному упорядочению ниже температуры Нееля. Так, например, в твердых растворах $Sm-La$ ниже температуры Нееля 32 К обнаружены аномалии, соответствующие температурам магнитных фазовых переходов [5], и связанные с двухмагнитным рассеянием. Для составов $Ho(Fe-Ga)_3(BO_3)_4$ и $Tb(Fe-Ga)_3(BO_3)_4$ получены фазовые диаграммы Состав-Температура. В твердых растворах $Tb(Fe-Ga)_3(BO_3)_4$ найдены составы, в которых температуры магнитных и структурных фазовых переходов очень близки [6]; очевидно, было бы интересно выполнить исследования взаимодействия структурного и магнитного параметров порядка в такой системе и другими методами.

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, P.H.M. 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. Krylov, S. Krylova, I. Gudim, A. Vtyurin, *Ferroelectrics* **556**, 16 (2020).
5. E. Moshkina, A. Krylov, S. Sofronova, et al., *Cryst. Growth Des.* **16**, 6915 (2016).
6. E. Moshkina, S. Krylova, I. Gudim, et al., *Cryst. Growth Des.* **20**, 1158 (2020).

**Мессбауэровские и импеданс-спектроскопические исследования
тройных перовскитов $PbV'_{1/2}V''_{1/2}O_3$ и твердых растворов на их основе,
полученных методами синтеза под высоким давлением
и высокоэнергетического механосинтеза**

И.П. Раевский¹, С.П. Кубрин¹, А.В. Пушкарев², Н.М. Олехнович², Ю.В. Радюш²,
А.А. Гусев³, Н.С. Шевченко³, С.И. Раевская¹, В.В. Титов¹, П.А. Шишкина¹,
С.И. Колосов¹, М.А. Малицкая¹

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

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

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

В сложных перовскитах $PbV'_{1/2}V''_{1/2}O_3$, а также в твердых растворах, ионы V' и V'' могут располагаться по узлам решетки как хаотично, так и более или менее упорядоченно. Такое упорядочение обычно называют композиционным или химическим [1, 2]. Кроме того, возможно локальное упорядочение ионов V' и V'' , так называемый ближний порядок в их распределении по эквивалентным узлам решетки, который рентгенографически не фиксируется. Композиционное упорядочение ионов в железосодержащих перовскитах - мультиферроиках, в том числе локальное, существенно влияет на температуру магнитного фазового перехода T_N так как она определяется количеством цепочек $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$, а упорядочение уменьшает число магнитных соседей вокруг каждого иона Fe^{3+} [3-5].

Для управления степенью композиционного порядка перовскитов $PbV'_{1/2}V''_{1/2}O_3$ помимо традиционных методов, таких как длительный отжиг при высоких температурах, спекание керамики в присутствии жидкой фазы, выбор соответствующих условий роста кристаллов [1, 2, 6], в последние годы все более широко применяется синтез под высоким давлением и высокоэнергетический механосинтез [7-12].

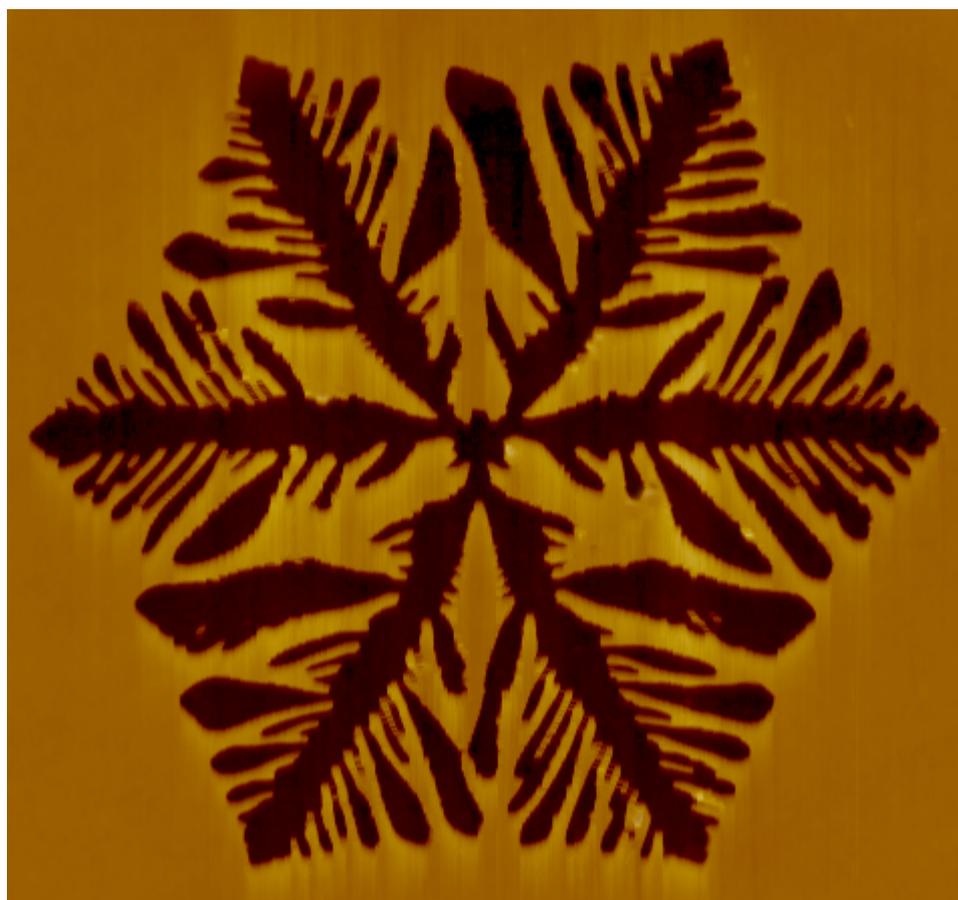
Рассмотрено влияние условий высокоэнергетического механосинтеза и синтеза под высоким давлением на степень упорядочения, температуры и размытие магнитных и сегнетоэлектрических фазовых переходов ряда тройных перовскитов и твердых растворов.

Методами импеданс-спектроскопии определены механизмы диэлектрической релаксации и проводимости, составов, обладающих повышенной проводимостью, в том числе - гигантскими значениями диэлектрической проницаемости на низких частотах.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проекты 20-03-00920_а и 20-52-00045_Бел_а) и Белорусского Республиканского Фонда Фундаментальных Исследований (проект Т20R-169).

1. C.G.F. Stenger, F.L. Scholten, A.J. Burggraaf, *Solid State Commun.* **32**, 989 (1979).
2. A.A. Bokov, I.P. Rayevsky, *Ferroelectrics* **190**(1-4), 125 (1989).
3. M.A. Gilleo, *J. Phys. Chem. Solid.* **13**, 33 (1960).
4. G. A. Smolenskii, V. M. Yudin, *Sov. Phys.-Solid St.* **6**, 2936 (1965).
5. N. Kalanda et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **500**, 166386 (2020).
6. I.P. Raevski, V.Y. Shonov, M.A. Malitskaya et al., *Ferroelectrics* **235**, 205(1999).
7. I.P. Raevski, A.V. Pushkarev, S.I. Raevskaya, et al., *Ferroelectrics* **501**, 154 (2016).
8. X. Gao, J. Xue, J. Wang, *Mater. Sci. Eng. B* **99**, 63 (2003).
9. I.P. Raevski, A.A. Gusev, V.P. Isupov, et al., *Ferroelectrics* **525**, 54 (2018).
10. A.A. Gusev, S.I. Raevskaya, V.V. Titov, et al., *Ferroelectrics* **496**, 231 (2016).
11. S.I. Raevskaya, A.A. Gusev, V.P. Isupov, et al., *Ferroelectrics* **542**, 28 (2019).
12. S.I. Raevskaya, A.A. Gusev, V.P. Isupov, et al., *Ferroelectrics* **525**, 37 (2018).

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ



Анизотропный рост доменов при локальном переключении в полидоменном монокристалле триглицинсульфата

А.П. Турыгин¹, В.А. Шихова¹, М.С. Кособоков¹,
А.Р. Ахматханов¹, О.Н. Сергеева², В.Я. Шур¹

¹Институт Естественных Наук и Математики, Уральский Федеральный Университет, 620000, Екатеринбург, Россия
e-mail: anton.turygin@urfu.ru

²Тверской Государственный Университет, 170000 Тверь, Россия.

Триглицинсульфат $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (ТГС) является классическим сегнетоэлектрическим материалом, широко используемым для создания высокочувствительных инфракрасных приемников и детекторов, благодаря высоким пьезоэлектрическим свойствам [1,2]. Для стабилизации и улучшения свойств проводится легирование кристаллов ТГС [3]. В частности, дейтерирование ТГС приводит к повышению температуры Кюри и улучшению пьезоэлектрических свойств [4,5]. Одной из актуальных задач доменной инженерии в сегнетоэлектрических монокристаллах является переключение из исходного полидоменного состояния. Рост доменов в полидоменном кристалле ТГС под действием локального электрического поля, создаваемого зондом СЗМ, до сих пор не был детально исследован.

В работе исследовались образцы дейтерированного триглицинсульфата (ДТГС) со степенью дейтерирования около 90% и температурой сегнетоэлектрического фазового перехода $T_c \approx 60^\circ\text{C}$. Исследуемые образцы изготавливались раскалыванием кристаллов по плоскости спайности (010), перпендикулярной полярной оси. Толщина образцов составляла около 1,5 мм. Локальное переключение поляризации и визуализация доменной структуры методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) производились при помощи сканирующего зондового микроскопа Asylum MFP-3D. Перед исследованием локального переключения образцы выдерживались в параэлектрической фазе в течение часа при температуре 75°C . Переключение производилось при 30°C в атмосфере сухого азота сразу после охлаждения образца.

Исходная доменная структура, возникающая в результате отжига и охлаждения до 30°C , состояла из полосовых доменов шириной около 2 мкм (Рис. 1а). Приложение прямоугольных переключающих импульсов приводило к формированию доменов, вытянутых в кристаллографическом направлении c (Рис. 1б,с). Рост домена происходил за счет бокового движения доменных стенок в исходной структуре и последующего разрыва полосовых доменов. Был исследован режим движения стенок, ограниченный током, обусловленный анизотропией объемного экранирования при локальном переключении поляризации в кристаллах ДТГС. Показано, что этот режим реализуется при переключении в сухой атмосфере и приводит к образованию переключенной области, сильно вытянутой в кристаллографическом направлении c , что согласуется с более высокой объемной проводимостью вдоль этого направления [6]. Формирование круглой переключенной области при повышенной влажности отнесено за счет перехода доминирующего механизма экранирования от анизотропного объемного к изотропному внешнему за счет тока через слой адсорбированной воды. Расчет пространственного распределения приложенного внешнего поля показал возможность смещения доменных стенок на расстоянии до сотен микрон от точки приложения поля.

Следует отметить, что после выключения внешнего поля наблюдалось обратное движение доменных стенок под действием остаточного деполяризующего поля. Таким образом, стабилизация доменных стенок возможна только в областях с достаточно эффективным экранированием деполяризующего поля. Показано, что увеличение размера переключенной области от длительности приложенного импульса подчиняется тем же выражениям движения стенки с ограничением по току, которые были получены ранее для

роста доменов при локальном переключении с использованием слабо проводящего электрода (highly-resistive electrode) [7,8]. Также было показано, что переключение при повышенных температурах вплоть до точки фазового перехода приводит к существенному увеличению размера переключенной области за счет уменьшения величины деполаризующего поля.

Полученные результаты демонстрируют существенную роль процессов экранирования при создании периодических доменных структур и открывают путь к дальнейшему совершенствованию методов доменной инженерии.

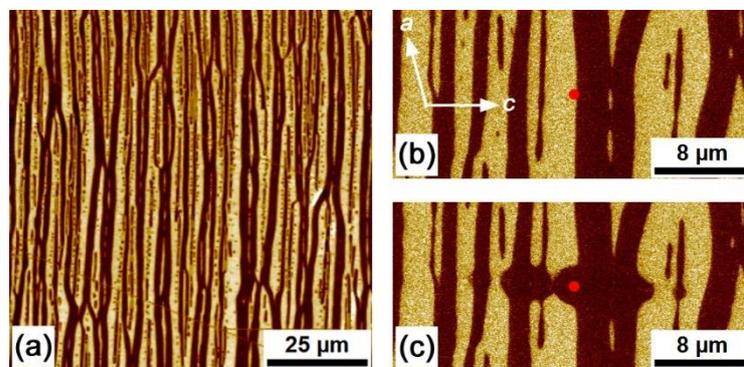


Рисунок 1. (а) Исходная доменная структура сразу после термической деполаризации. (б) Доменная структура до приложения напряжения, (в) доменная структура после переключющего импульса с $U_{sw} = 120$ В и $t_{sw} = 10$ с. Температура 30°C , сухая атмосфера. Точка приложения напряжения отмечена красной точкой.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ (рег.№ 2968), при финансовой поддержке министерства науки и высшего образования РФ (Проект 075-15-2021-677). Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант 21-72-10160).

1. R.B. Lal, A.K. Batra, *Ferroelectrics* **142**, 51 (1993).
2. P.J. Lock, *Appl. Phys. Lett.* **19**, 390 (1971).
3. A.K. Batra, P. Guggilla, D. Cunningham et al., *Physica B* **371**, 210 (2006).
4. P. Felix, P. Gamot, P. Lacheau et al., *Ferroelectrics* **17**, 543 (1977).
5. H. He, X. Liu, E. Hanc et al., *J. Mater. Chem. C* **8**, 1494 (2020).
6. W. Osak, *Z. Naturforsch. A*, **52**, 621 (1997).
7. P.V. Yudin, M.Y. Hrebtov, A. Dejneka, L.J. McGilly, *Phys. Rev. Appl.* **13**, 014006 (2020).
8. E.V. Shishkina et al., *ACS Appl. Electron. Mater.*, **3**, 260 (2021).

Кинетика изолированных нанодоменов в танталате лития и ниобате лития в результате облучения ИК лазером

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

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

Ниобат лития (LiNbO_3) и танталат лития (LiTaO_3) представляют собой многофункциональные кристаллы с сочетанием ряда выдающихся свойств, таких как широкий спектр пропускания, большие электрооптические и нелинейные коэффициенты, а также отличные акустооптические, упругооптические, пироэлектрические, пьезоэлектрические, фоторефрактивные и сегнетоэлектрические эффекты. Управление сегнетоэлектрической поляризацией и связанными с ней доменами лежат в основе применений сегнетоэлектриков. Переключение поляризации обычно достигается с помощью статического или импульсного электрического поля, которое, однако, имеет ограничения, связанные с требованием наличия сложного оборудования и большим временем переключения. Чтобы обойти вышеупомянутые ограничения, значительные усилия направляются на оптический контроль сегнетоэлектрической поляризации, который имеет огромный потенциал для разработки сегнетоэлектрических устройств с большей свободой управления переключением поляризации [1,2]. В работе исследовалось формирование доменных структур при облучении полярной поверхности монодоменных пластин ниобата и танталата лития конгруэнтного состава. Для облучения использовалась лазерная установка VLS3.50, Universal Laser System ($\lambda = 10.6$ мкм, 40 Вт). Для визуализации статической доменной структуры применялось химическое травление в HF кислоте. Поверхностный рельеф, соответствующий доменной структуре, был визуализирован оптическим микроскопом и сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) Auriga CrossBeam Workstation. В работе представлены доменные структуры полученные различными методами облучения Z+ полярной поверхности кристаллов. Изучена эволюция самоорганизованных доменных структур с увеличением количества облучений. Выявлены 3 уникальных эффекта самоорганизации доменных структур: 1) появление и распространение регулярной волны на плоской доменной стенке с последующим ростом пальцев [3], 2) 1D – 2D топологический переход, представляющий собой разбиение доменного луча на регулярную цепь изолированных нанодоменов [4], 3) самоупорядочение изолированных круглых нанодоменов. Методом конечных элементов проведено компьютерное моделирование зависимости от времени пространственного распределения температуры и пироэлектрического поля. Проведена компьютерная симуляция движения доменной стенки для трёх эффектов самоорганизации доменной структуры. Все эффекты объяснены в рамках кинетического подхода и зависимости от времени пространственного распределения пироэлектрических полей, возникающих в результате запаздывания экранирования. Полученные результаты представляют значительный интерес для дальнейшего развития методов доменной инженерии в кристаллах ниобата лития и танталата лития.

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

1. J. Guo, W. Chen, H. Chen, Y. Zhao, F. Dong, W. Liu, Y. Zhang, *Adv. Opt. Mater.* **9**, 2002146 (2021).
2. B. Zhang, L. Wang, F. Chen, *Laser Photonics Rev.* **14**, 1900407 (2020).
3. V.Y. Shur, E.A. Mingaliev, M.S. Kosobokov, M.S. Nebogatikov, A.I. Lobov, A.V. Makaev, *J. Appl. Phys.* **127**, 094103 (2020).
4. V.Ya. Shur, M.S. Kosobokov, A.V. Makaev, D.K. Kuznetsov, M.S. Nebogatikov, D.S. Chezganov, E.A. Mingaliev, *Acta Materialia*, **219**, 117270 (2021).

Управление доменной структурой планарных никелевых микрочастиц при помощи термоиндуцированного магнитоупругого эффекта

Н.И. Нургазизов¹, Д.А. Бизяев¹, А.А. Бухараев¹, А.П. Чукланов¹,
В.Я. Шур², А.Р. Ахматханов²

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420029, Казань, Россия
e-mail: niagn@mail.ru

²Институт естественных наук и математики, УрФУ, 620000, Екатеринбург, Россия

Магнитной структурой планарных ферромагнитных микрочастиц можно управлять при помощи магнитоупругого эффекта. При этом можно управлять размерами доменов или изменять направление намагниченности микрочастицы без использования внешнего магнитного поля. Проблеме переключения намагниченности в последнее время уделяется все больше внимания, что связано с возможностью создания на основе таких микрочастиц новых микроэлектронных устройств для хранения и обработки информации с высокой энергоэффективностью [1, 2]. Для создания одноосных механических напряжений в микрочастицах можно использовать разные способы. Например, такие напряжения можно создавать в микрочастицах, расположенных на монокристаллических подложках за счет изменения температуры образца при условии, что термические коэффициенты расширения подложки сильно отличаются для разных кристаллографических осей. В данной работе исследовалось изменение доменной структуры Ni микрочастиц, сформированных на поверхности конгруэнтного ниобата лития LiNbO₃ (далее CLN), в зависимости от изменения температуры образца.

Для проведения измерений Ni микрочастицы были изготовлены методом зондовой литографии. С помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) в слое PMMA (полиметилметакрилата), нанесенном на поверхность CLN были сформированы квадратные области, через которые потом напылялся металл. При этом стороны квадрата были ориентированы вдоль кристаллографических осей подложки для того, чтобы наводимые термоиндуцированные механические напряжения были направлены вдоль этих сторон.

Напыление никеля проводилось в условиях сверхвысокого вакуума методом распыления твердотельной мишени электронным лучом. Микрочастицы напылялись на поверхность CLN разогретой до температуры 65 °С. После напыления слой PMMA и излишки металла смывались в ультразвуковой ванне в растворе хлорбензола. Полученные микрочастицы имели латеральные размеры 4×4 мкм² и немного искаженную форму, что связано с нелинейностью использованного для создания масок прибора. Высота микрочастиц составляла 0.03 мкм. АСМ изображение полученных микрочастиц представлено на Рисунке 1а.

За счет того, что микрочастицы формировались при температуре 65 °С, изменяя температуру образца от комнатной до 95 °С можно было изменять направление наводимой анизотропии. Коэффициенты термического расширения CLN подложек по двум осям входящим в плоскость, на которой формировались микрочастицы, составляли для оси «а» - $\alpha_1 = 15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, для оси «с» - $\alpha_2 = 7.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Соответственно одноосная деформация наводимая в микрочастицах составляла $\alpha = 7.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Исходя из модуля упругости Ni (210 МПа), можно определить величину наводимого одноосного напряжения при изменении температуры образца как 1.58 МПа/К. Исходя из коэффициента термического расширения Ni равный $13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, который для поликристаллических микрочастиц одинаков во всех направлениях, в диапазоне температур от комнатной до 65 °С будет происходить растяжение микрочастиц вдоль оси «с» подложки. За счет отрицательного знака магнестрикции никеля это приведет к формированию магнитоупругой анизотропии в направлении перпендикулярном этой оси. МСМ изображения микрочастиц, полученные

при температурах 27 и 50 °С, приведены на Рисунке 1б, в. На изображении видно, что намагниченность доменов, увеличившихся в размерах, перпендикулярна оси «с» подложки. Несимметричность размеров доменов, представленных на Рисунке 1б, в, по всей видимости, связана с неидеальной геометрической формой сформированных микрочастиц. При температурах образца выше 65 °С будет происходить сжатие микрочастиц вдоль оси «с» и магнитоупругая анизотропия будет направлена вдоль этой оси (рис. 1г, д). При температуре 95 °С увеличены в размерах домены направление намагниченности, которых параллельно оси «с».

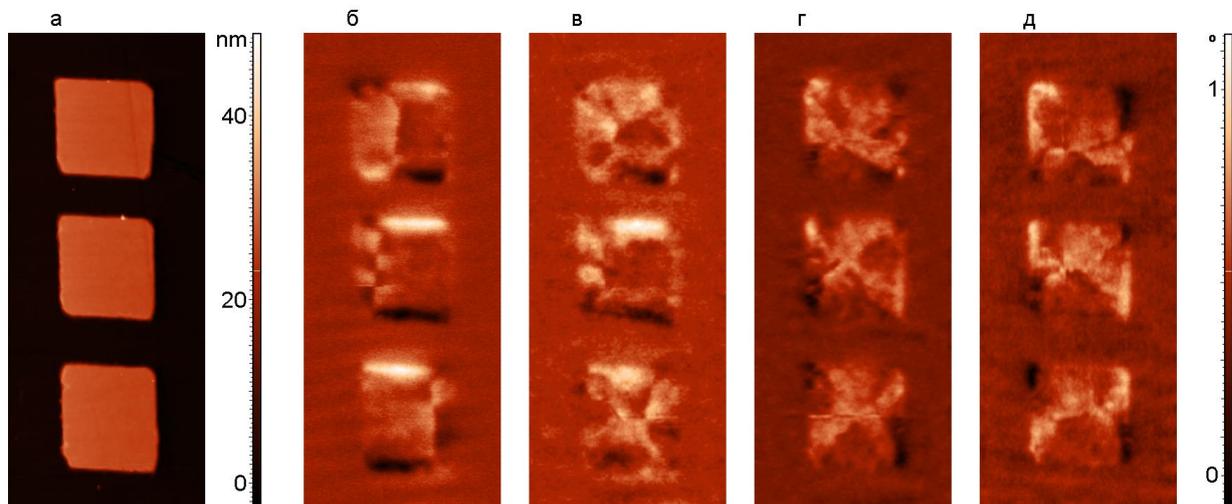


Рисунок 1. АСМ изображение планарных Ni микрочастиц (а). Соответствующие им МСМ изображения, полученные при разных температурах образца: при 27 °С (б), при 50 °С (в), при 70 °С (г), при 95 °С (д). Размер поля сканирования 7×19 мкм. Ось «с» CLN подложки направлена горизонтально.

Для исследованных ранее микрочастиц Ni с латеральными размерами 7.5 мкм было установлено, что механические напряжения свыше 60 МПа могут приводить к переходу микрочастицы в состояние с квазиоднородной намагниченностью, а более низкие напряжения могут эффективно изменять доменную структуру микрочастиц. В случае микрочастиц размерами 4 мкм чувствительность доменной структуры к действующему напряжению несколько снижается, но все еще остается в приемлемом диапазоне до 100 МПа. Это позволяет надеяться на возможность дальнейшего снижения размеров микрочастиц при сохранении возможности управления их доменной структурой с помощью механических напряжений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (проект № 22-29-00352).

1. А.А. Бухараев, А.К. Звездин, А.П. Пятаков, Ю.К. Фетисов, *УФН* **188**, 1288 (2018).
2. S. Bandyopadhyay, J. Atulasimha, A. Barman, *Appl. Phys. Rev.* **8**, 041323 (2021).

Конкурентная динамика сегнетоэлектрических и сегнетоэластических доменных стенок при локальном переключении в ромбоэдрических монокристаллах PMN-PT

Д.О. Аликин¹, А.П. Турыгин¹, А.Д. Ушаков¹, М.С. Кособоков¹,
Ю.М. Аликин¹, Ч. Ху², С. Лю², С. Вэй², Ч. Сю², В.Я. Шур¹

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

²Лаборатория исследования электронных материалов, Ключевая лаборатория Министерства образования, Сианьский транспортный университет, 710049 Сиань, Китай

В многоосных сегнетоэлектриках наблюдается связь между спонтанной поляризацией и механическим напряжением, что приводит к образованию как сегнетоэластических, так и сегнетоэлектрических доменов. Несмотря на обширные исследования многоосных сегнетоэлектриков [1] кинетика переключения сегнетоэластических доменов изучена в меньшей степени [2].

В монокристаллах магнониобата-титаната свинца $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT), вырезанных перпендикулярно $[111]$, и находящихся в монодоменном состоянии и в ромбоэдрической фазе при комнатной температуре, обнаружена не наблюдавшаяся ранее конкурентная динамика сегнетоэлектрических (c -) и сегнетоэластических (a -) доменов под действием пространственно-неоднородного электрического поля, создаваемого зондом сканирующего зондового микроскопа (СЗМ), находящегося под напряжением. Выявлены сложные доменные структуры, состоящие из a - и c -доменов. Существенная анизотропия структур может быть объяснена пространственным распределением пьезоэлектрической поляризации, индуцированной приложенным электрическим полем.

Продемонстрированная зависимость формы доменной структуры от относительной влажности объяснена изменением пространственного распределения электрического поля, которое стимулирует конкуренцию роста a - и c -доменов. Решение соответствующей краевой задачи с помощью моделирования методом конечных элементов позволило выявить неравномерное распределение электрического поля и механического напряжения. Обнаруженный механизм раскрывает кинетическую природу доменных структур, возникающих в результате локального переключения поляризации в многоосных материалах, и позволяет изменять соотношение a - и c -доменов.

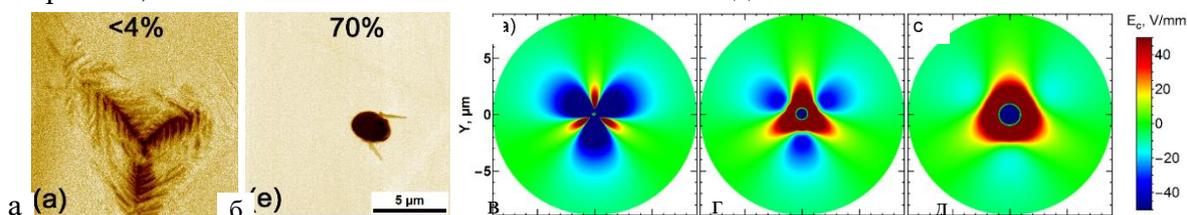


Рисунок 1. (а, б) Изображения доменов, сформированных в результате локального переключения поляризации зондом СЗМ при различных значениях относительной влажности. (в-д) Распределения электрического поля вдоль $[111]$ при различных радиусах мениска и индуцированного c -домена, полученные методом математического моделирования.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект №075-15-2021-1387), Национальной ключевой программы НИОКР Китая (грант № 2021YFE0115000). Использовано оборудование УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ.

1. S. Zhang, F. Li, *J. Appl. Phys.* **111**, 031301 (2012).
2. E.K.H. Salje, *Annu. Rev. Mater. Res.* **42**, 265 (2012).

Рост клиновидных доменов при локальном переключении поляризации на неполярном срезе ниобата лития

Ю.М. Аликин, А.П. Турыгин, Д.О. Аликин, М.С. Кособоков, В.Я. Шур

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

Сегнетоэлектрические доменные стенки представляют собой сверхтонкую границу раздела доменов, свойства которых резко отличаются от объемных. Проводящие заряженные доменные стенки (ЗДС) были предложены в качестве элементов нанoeлектронных устройств, таких как транзисторы, ячейки памяти и т.д. [1-3]. Проводимость ЗДС зависит от величины отклонения стенки от полярного направления, возможность управления которым была продемонстрирована в ниобате лития [4]. Создание стабильных доменных структур с контролируемой величиной отклонения стенок от полярного направления является одной из актуальных задач доменной инженерии.

В работе исследовалась форма изолированных доменов, образующихся на неполярном Y-срезе монокристалла ниобата лития, легированного 5% оксида магния (MgO:LN) при локальном переключении поляризации в неоднородном электрическом поле, созданном зондом сканирующего зондового микроскопа (СЗМ). Для уменьшения обратного переключения зонд отрывался от поверхности перед отключением напряжения [5]. Переключение происходило импульса различной полярности от 30 до 250 В длительностью от 100 мс до 100 с. Визуализация домена осуществлялась методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО). Все эксперименты проводились при комнатной температуре в условиях контролируемой влажности.

Локальное переключение зондом СЗМ на неполярном Y-срезе в MgOLN приводит к образованию изолированных клиновидных доменов. При приложении серии прямоугольных импульсов с одинаковыми параметрами без изменения положения зонда появляется возможность контролировать ширину и наклон доменной стенки, что в свою очередь влияет на эффективность проводимости по ЗДС. Приложение серии из десяти импульсов с одинаковым напряжением и длительностью приводит к существенному увеличению ширины основания домена и незначительному уменьшению длины. В результате наблюдалось двукратное уменьшение отношения сторон и увеличение угла наклона. Результаты были рассмотрены в рамках кинетического подхода к росту доменов. При этом боковое движение доменной стенки является результатом образования ступенек и движения кинков. Рост домена в полярном направлении происходит за счет генерации элементарных ступеней с заряженными кинками голова к голове и хвост к хвосту на доменной стенке в основании домена и движения кинков вдоль стенки. Скорости роста основания домена и движения кинка определяются превышением локального значения полярной составляющей поля над пороговыми значениями.

Взаимодействие двух изолированных доменов, растущих на встречу друг к другу, полученных при переключении импульсами различной полярности, приводит к образованию вытянутых в полярном направлении прямоугольных доменов. Уменьшение расстояния между точками переключения приводит к увеличению ширины прямоугольного домена. Данным способом переключения возможно создавать периодические доменные структуры, а также домены прямоугольной или близкой к ним.

Было обнаружено, что непрерывная визуализация сканированием созданных доменов с переменным напряжением $U_{AC} = 1$ В демонстрирует значительное уменьшение длины домена, в то время как ширина домена остается практически постоянной. Следует отметить, что длина домена уменьшается значительно сильнее при $U_{AC} = 6$ В. Длина домена экспоненциально уменьшается со временем релаксации около 9 мин. Для изучения релаксации домена за счет многократного сканирования при визуализации одинаковыми

параметрами переключения были созданы два домена. Изображение первого домена было получено сразу после переключения, а изображение второго - после 60-минутной задержки. Показано, что длина домена существенно уменьшилась даже без многократной визуализации. Таким образом релаксация (уменьшение длины домена) наблюдается как в результате сканирования, так и без сканирования. Релаксация доменов существенно ускоряется с увеличением переменного напряжения.

Выявленные закономерности открывают новые возможности для контролируемого изменения отклонения от полярного направления и проводимости заряженных доменных стенок в сегнетоэлектрических кристаллах.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ (рег.№ 2968), при финансовой поддержке министерства науки и высшего образования РФ (Проект 075-15-2021-677). Исследование проведено при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 20-32-90200).

1. P.S. Bednyakov et. al., *Npj Comput. Mater.* **4**, 65 (2018).
2. A.Q. Jiang, Y. Zhang, *NPG Asia Mater.* **11**, 2 (2019).
3. X. Chai et. al., *Nat. Commun.* **11**, 2811 (2020).
4. A.A. Esin, A.R. Akhmatkhanov, V.Ya. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **114**, 092901 (2019).
5. A.V. Ievlev et al., *ACS Nano*, **9**, 769 (2015).

Создание регулярных доменных структур с субмикронными периодами в тонких пленках ниобата лития методами СЗМ

Б.Н. Слаутин¹, Н. Zhu², В.Я. Шур¹

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

²Jinan Jingzheng Electronics Co. Ltd., 250101, Цзинань, Китай

Кристаллы ниобата лития (LN) с регулярной доменной структуры (РДС) широко применяются в фотонике и нелинейной оптике для преобразования длины волны излучения [1]. Создание в кристаллах LN РДС с субмикронными периодами, необходимыми для реализации параметрической генерации излучения обратной волны, позволяющей существенно улучшить характеристики нелинейно-оптических преобразователей. Практическая реализация таких структур затруднена из-за сильного электростатического взаимодействия между сближающимися доменными стенками. Одним из наиболее эффективных методов создания РДС с субмикронными периодами является использование сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ).

Методом температурного скола после ионной имплантации («ion-slicing») создают монокристаллические пленки ниобата лития субмикронной толщины на изолирующей подложке с диэлектрическим подслоем SiO₂ (LNOI) [2]. Малая толщина пленки и значительное различие показателей преломления LN и SiO₂ делают LNOI структуры привлекательными для использования в нелинейной оптике и микрофотонике. На основе LNOI были реализованы прототипы гребневых волноводов, высокоскоростных электро- и акустооптических модуляторов, кольцевых и дисковых оптических резонаторов, нелинейных преобразователей длины волны излучения [3]. Благодаря субмикронной толщине LNOI перспективны для создания РДС с субмикронными периодами.

Работа посвящена исследованию возможностей создания РДС с субмикронными периодами в LNOI методами СЗМ. Исследовались структуры LNOI двух типов: (1) с *электродом*, где металлический заземленный электрод располагался непосредственно под пленкой LN, и (2) с *диэлектрическим слоем*, где электрод был отделен от пленки подслоем SiO₂ толщиной 1 мкм. Толщина пленок LN составляла 700 нм. Визуализация доменов осуществлялась при помощи силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО).

Было выявлено существенное влияние подслоя SiO₂ на эволюцию изолированных доменов. Показано, что домены в LNOI с *диэлектрическим слоем* растут за счет эффекта коррелированного зародышеобразования. Также показано, что домены в LNOI обоих типов имеют зубчатую структуру с заряженными доменными стенками (ЗДС) [4].

РДС с субмикронными периодами были созданы в LNOI с *электродом* при помощи сканирования зондом СЗМ с приложенным к нему постоянным напряжением при комнатной температуре [5]. Минимальный достигнутый период регулярных структур составил 150 нм. Было выделено три типа зависимости ширины полосовых доменов РДС от периода: 1) «уширение доменов» – для периодов больше 300 нм, 2) «сужение доменов» – для периодов от 225 до 300 нм, 3) «слияние доменов» – для периодов меньше 225 нм. Полученные зависимости объяснены за счет влияния инжектированного заряда и запаздывания экранирования деполяризующего поля. Полученные экспериментальные результаты были подтверждены при помощи моделирования методом конечных элементов в ПП «Comsol». Продемонстрировано, что пространственно неоднородное слияние доменов в РДС приводит к формированию квазипериодических цепей остаточных нанодоменов на заключительном этапе слияния.

Наличие подслоя SiO₂ между пленкой и электродом в LNOI с *диэлектрическим слоем* не позволяет создавать РДС сканированием с постоянным напряжением при комнатной

температуре, что можно отнести за счет самопроизвольного обратного переключения из-за неэффективного экранирования деполяризующего поля. Для более эффективного экранирования был использован нагрев образца, приводящий к увеличению объемной проводимости материала. Увеличение температуры приводило к качественному изменению формы доменов, создаваемых линейным сканированием. При температурах близких к комнатной формировались одиночные изолированные домены вблизи точки начала сканирования, нагрев выше 50°C приводил к возникновению квазиупорядоченных цепей изолированных нанодоменов, а при температурах выше 80°C удавалось создавать полосовые домены. Стенки полосовых доменов имели волнистую форму. Возникновение изолированных нанодоменов вблизи доменных стенок было вызвано эффектом коррелированного зародышеобразования. При сканировании с постоянным напряжением в LNOI с диэлектрическим слоем при 90°C были созданы РДС с периодами до 250 нм [6]. Стабильность создаваемых РДС в LNOI обоих типов была экспериментально подтверждена.

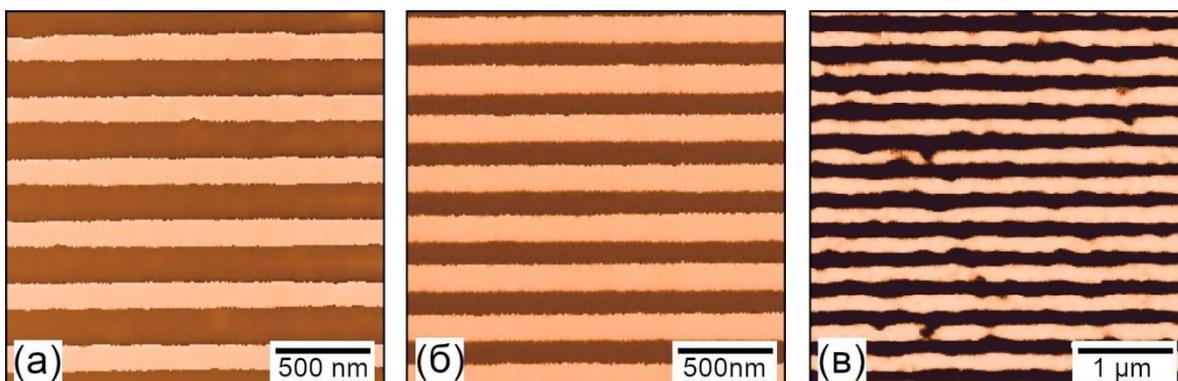


Рисунок 1. СМПО изображения созданных РДС с периодами (а) 500 нм и (б) 400 нм в LNOI с электродом и (в) 300 нм в LNOI с диэлектрическим слоем.

В работе использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии». Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов №19-32-90052 и 20-42-660025.

1. V.Ya. Shur, et al., *Appl. Phys. Rev.* **2**, 040604 (2015).
2. P. Rabiei, et al., *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4603 (2004).
3. S. Saravi et al., *Adv. Opt. Mater.* **9**, 2100789 (2021).
4. B.N. Slautin, et al., *Appl. Phys. Lett.* **116** (15), 152904 (2020).
5. B.N. Slautin, et al., *Ferroelectrics* **576**, 119 (2021).
6. B.N. Slautin, et al., *Ceram. Int.* **47**, 32900 (2021).

Распад исходной доменной структуры под действием постоянного электрического поля в танталате лития с градиентами состава

Е.Д. Грешняков, М.А. Чувакова, А.Д. Ушаков, М.С. Небогатиков, В.Я. Шур

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

Исследовано влияние постоянного, однородного электрического поля на исходную доменную структуру в танталате лития (LiTaO_3 , LT) с градиентами состава, созданными высокотемпературным отжигом в парах лития.

Кристаллы конгруэнтного LT, выращенные методом Чохральского, обладают отклонением от стехиометрического состава (Δ_{CLi}), которое заключается в дефиците Li. Контролируемое изменение Δ_{CLi} осуществлялось с помощью высокотемпературного отжига в шихте, насыщенной Li [1]. Во время отжига LT находился в параэлектрической фазе и при последующем охлаждении без приложения внешнего электрического поля в кристалле образовывалась исходная доменная структура, форма которой зависела от пространственного распределения градиентов состава [2].

Пластина Z-среза конгруэнтного LT отжигалась в течение 1 ч при температуре 1300 °C в шихте 60 мол.% Li_2CO_3 + 40 мол.% Ta_2O_5 с последующим медленным охлаждением до 1100 °C и отжигом в течение 12 ч. Распределение Δ_{CLi} вдоль полярной оси определялось методом конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния света с помощью Alpha 300 AR (Witec, Германия) в Y(zx)Y геометрии [2]. *In situ* оптическая визуализация эволюции доменной структуры при приложении импульсов постоянного поля амплитудой 1–2 кВ/мм и длительностью 10–40 с к прозрачным ИТО электродам при температуре 350 °C производилась с помощью высокоскоростной видеокамеры Mini UX100 (Photron Ltd., Япония). Визуализация статической доменной структуры в объеме осуществлялась методом микроскопии генерации второй гармоники [3], с помощью Ntegra Spectra (NT-MDT, Россия). Визуализация доменной структуры на неполярном Y-срезе проводилась после селективного химического травления в HF при помощи оптического микроскопа BX-61 (Olympus, Япония).

Выявлен эффект переключения поляризации в объеме кристалла за счет образования выступов на заряженной доменной стенке и их дальнейшего роста к полярной поверхности во внешнем электрическом поле. Анализ зависимости от времени доли площади, занимаемой растущими доменами, при первом переключении поляризации, позволил выявить основные стадии кинетики доменной структуры на полярной поверхности при распаде заряженной доменной стенки: (1) образование изолированных доменов, (2) слияние и рост доменов, (3) эволюцию лабиринтовой доменной структуры. При повторном переключении поляризации эволюция доменной структуры качественно изменяется и представляет собой боковое движение доменных стенок, формирующихся вблизи края электрода. Этот факт подтверждает полный распад заряженной доменной стенки при первом переключении.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» ИЕНиМ УрФУ. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-32-90050.

1. D.S. Hum, et al, *J. Appl. Phys.* **101**, 093108 (2007).
2. V.I. Pryakhina, et al, *Ferroelectrics* **542**, 13 (2019).
3. Y. Sheng, et al, *Optics Express* **18**, 16539 (2010).

Поляризационно-управляемые самоорганизующиеся структуры в диэлектриках под действием ультракоротких лазерных импульсов

Г.К. Красин, Е.В. Кузьмин, П.А. Данилов, А.Е. Рупасов, С.И. Кудряшов, А.В. Богацкая

Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Россия
e-mail: krasingk@lebedev.ru

Прямая лазерная запись структур нано- и микрофотоники в объеме прозрачных твердых диэлектриков ультракороткими лазерными импульсами (УКИ) представляет большой интерес с точки зрения создания различных устройств современной фотоники, например, оптических элементов и устройств оптической памяти [1]. Однако, сложная мультимасштабная организация записанных субволновых наноструктур в объеме диэлектриков [2] поднимает вопрос о процессах, происходящих в ходе прямой записи структур с помощью УКИ, что представляет собой чрезвычайно сложную задачу описания взаимодействий электромагнитных полей, плазмы и вещества, превосходящую по сложности даже задачу описания микромасштабной филаментации УКИ. С другой стороны, многие ключевые параметры мультимасштабных явлений нелинейного распространения и поглощения УКИ в диэлектриках до сих пор неизвестны, что существенно ограничивает предсказательную силу, а также саму возможность решения сложных самосогласованных задач взаимодействия электромагнитных полей, плазмы и вещества. В итоге, актуальной задачей является исследование влияния параметров прямой лазерной записи на характеристики и стабильность создаваемых структур в диэлектриках.

Поляризация, являясь одним из ключевых параметров лазерного излучения, может существенно влиять на качество модификации диэлектрических материалов, особенно материалов с большой шириной запрещенной зоны. Недавние исследования показали, что многие поверхностные структуры обладают значительной селективностью по отношению к кристаллографической ориентации материалов, первичные зависимости объемного пропускания и фотолюминесценции УКИ лазерных импульсов в кристаллических материалах [3,4]. Учитывая, что поляризация лазера задает область зоны Бриллюэна и соответствующую ей ширину запрещенной зоны для фотовозбуждения кристаллического диэлектрика, изменение поляризации будет непосредственно влиять на процессы нелинейно-оптического взаимодействия в материале. В данной работе сообщается о прямой лазерной записи различных самоорганизующихся наноструктур, таких как двулучепреломляющие микротреки и цветные дисперсионные двулучепреломляющие фильтры в объеме диэлектриков, в том числе с варьируемой поляризацией УКИ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-72-10076).

1. Y. Lei, M. Sakakura, L. Wang, Y. Yu, H. Wang, G. Shayeganrad, P.G. Kazansky, *Optica* **8**(11), 1365-1371 (2021).
2. S.I. Kudryashov, P.A. Danilov, A.E. Rupasov, M.P. Smayev, A.N. Kirichenko, N.A. Smirnov, A.A. Ionin, A.S. Zolot'ko, R.A. Zakoldaev, *Appl. Surf. Sci.* **568**, 150877 (2021).
3. M. Gertsvolf, H. Jean-Ruel, P.P. Rajeev, D.D. Klug, D.M. Rayner, P.B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 243001 (2008).
4. G.K. Krasin, M.S. Kovalev, S.I. Kudryashov, P.A. Danilov, V.P. Martovitskii, I.V. Gritsenko, I.M. Podlesnykh, R.A. Khmel'nitskii, E.V. Kuzmin, Y.S. Gulina, A.O. Levchenko, *Appl. Surf. Sci.* **595**, 153549 (2022).

Динамика пирозлектрической генерации электронного пучка в наносекундном диапазоне в кристаллах ниобата лития

С.М. Шандаров¹, К.М. Мамбетова¹, А.И. Аксенов¹, Н.И. Буримов¹, К.П. Мельник¹,
Л.Н. Орликов¹, В.Ф. Тарасенко²

¹Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 634050, Томск, Россия

e-mail: stanislavshandarov@gmail.com

²Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055, Томск, Россия

Благодаря своим хорошим пирозлектрическим свойствам сегнетоэлектрические кристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 успешно используются для генерации ускоренных потоков заряженных частиц, рентгеновского излучения и нейтронов [1–3]. Недавно было продемонстрировано, что использование коаксиальной геометрии узла пирозлектрической генерации электронов кристаллом ниобата лития позволяет получить и зарегистрировать импульсные пучки в наносекундном диапазоне со значением тока в максимуме до 600 мА [4].

В настоящем сообщении представлены результаты исследования динамики импульсной пирозлектрической генерации электронов для описанной в [4] коаксиальной конструкции узла, с дополнительным диафрагмированием, обращенной к аноду поверхности используемых кристаллов ниобата лития центрированной диэлектрической шайбой из фторопласта с толщиной 1 мм и диаметром отверстия 300 мкм. В экспериментах использовались кристаллы № 1 и № 2 цилиндрической формы, с диаметрами $D_{cr} = 13$ и 17 мм и толщинами вдоль полярной оси Z $h_{cr} = 7,0$ и 12,2 мм соответственно, а также образец № 3 с $D_{cr} = 15$ мм, и двумя параллельными Z полированными гранями с расстоянием 12 мм между ними. Наружный диаметр фторопластовой шайбы составлял 30 мм и был равен внутреннему диаметру медного цилиндра коаксиального узла, на оси которого размещались образцы ниобата лития. Эта шайба контактировала как с поверхностью исследуемого кристалла, так и с медным анодом с диаметром $D_a = 16$ мм, так что во всех экспериментах зазор между ними составлял величину $h_g = 1$ мм.

Коаксиальный узел размещался на управляемом программатором резистивном нагревателе, температура которого контролировалась термопарой и могла изменяться в цикле нагрева со скоростью до 10 К/мин, в диапазоне до 110 °С. В цикле охлаждения, реализуемого естественным образом, скорость падения температуры нагревателя уменьшалась от 10 К/мин при температурах порядка 100 °С до 1 К/мин для температур ниже 40 °С. Для уменьшения индуктивной составляющей нагрузка $R_l = 3,3$ Ома состояла из 10 чип-резисторов с номиналом 33 Ома, напаянных на зазор между двумя медными кольцевыми полосками, контактирующими с коаксиальным согласующим узлом, подключаемым через кабель с волновым сопротивлением $\rho = 50$ Ом к цифровым осциллографам Keysight DSO-X 3102T (1 ГГц, 5 Гвыб/с) и Keysight UXR0134A (13 ГГц, 128 Гвыб/с).

Как и следовало ожидать, при использовании фторопластовой шайбы без отверстия циклы нагрева/охлаждения кристаллов не сопровождались импульсами разряда, то есть пирозлектрическая генерация электронного пучка между кристаллом и анодом отсутствовала. Для шайбы с отверстием в циклах нагрева со скоростью 8 К/мин во всех трех образцах число наблюдаемых пакетов импульсов разряда было не менее 15, с максимальными значениями тока от 100 мА до ~1 А, и с количеством импульсов в пакете от одного до четырех. Наиболее часто наблюдались два импульса разряда, с интервалом между ними от 15 нс до 1,8 мкс. Типичная осциллограмма для случая пирозлектрической генерации двух импульсов разряда представлена на Рисунке 1.

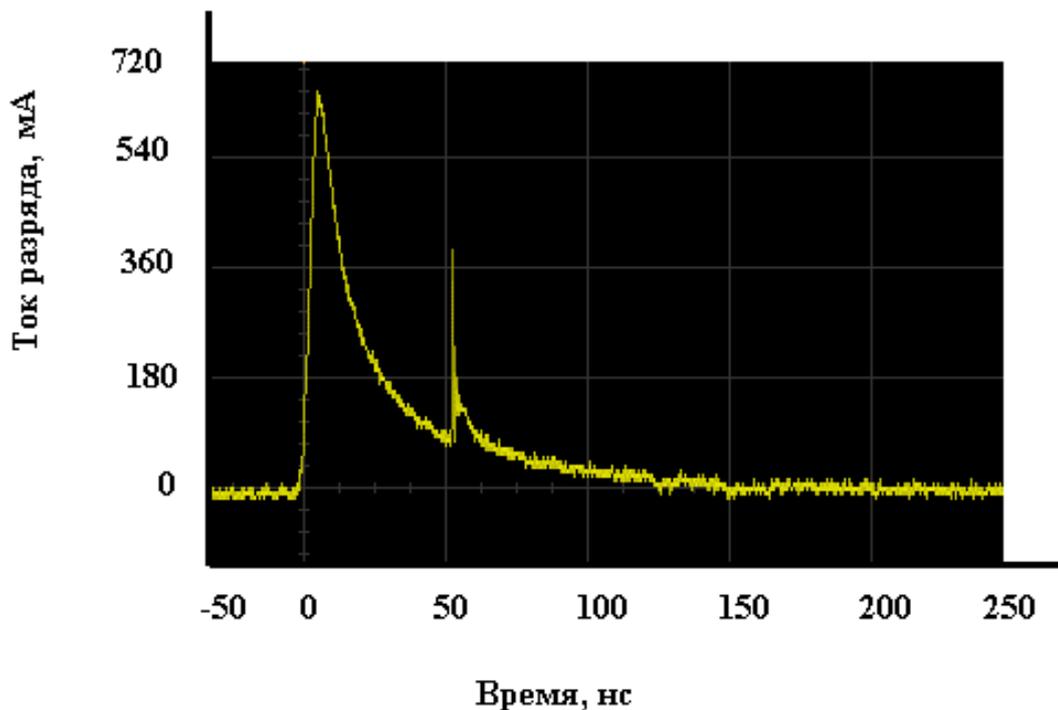


Рисунок 1. Характерная осциллограмма двухимпульсной пирозлектрической генерации электронного пучка, регистрируемая цифровым осциллографом Keysight DSO-X 3102T.

Следует отметить, что формирование двух импульсов тока пучка, с близкими длительностями в субнаносекундном диапазоне, при традиционном пробое промежутков острее–плоскость и трубка–плоскость импульсным напряжением связывается с режимом генерации убегающих электронов (см. работу [5] и приведенную в ней библиографию). При наблюдаемой нами пирозлектрической генерации, в условиях диафрагмирования Z-поверхности ниобата лития диэлектрической шайбой с малым отверстием, длительность первого импульса по полувысоте составляет около 15 нс (Рис. 1). Однако второй импульс имеет субнаносекундную длительность, характерную для случая реализации газового разряда в режиме убегающих электронов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Госзадания на 2020–2022 годы (задание FEWM-2020-0038/3). Авторы благодарны ЦКП «Импульс» Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники (рег. номер 200568) за предоставления для экспериментальных исследований осциллографа Keysight UXR0134A.

1. G. Rosenman, D. Shur, Ya.E. Krasik, A. Dunaevsky, *J. Appl. Phys.* **88**, 6109 (2000).
2. J.D. Brownridge, *Nature (London)* **358**, 277 (1992).
3. J. Geuther, Y. Danon, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 174103 (2007).
4. K.M. Mambetova, S.M. Shandarov, S.I. Arestov, L.N. Orlikov, A.A. Elchaninov, N.I. Burimov, A.I. Aksenov, *JINST* **17**, 04008 (2022).
5. Д.В. Белоплатов, В.Ф. Тарасенко, Д.А. Сорокин, В.А. Шкляев, *ЖТФ* **91**, 589 (2021).

Композитные структуры «сегнетоэлектрик/стекло/диэлектрическая матрица»

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

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

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкова Российской академии наук, 199034, Санкт-Петербург, Россия

Сегнетоэлектрические (СЭ) материалы представляют большой интерес для сверхвысокочастотной (СВЧ) электроники из-за их нелинейного отклика на электрическое поле. Одним из путей улучшения функциональных характеристик СЭ материалов является создание композитных структур, сочетающих сегнетоэлектрики и линейные диэлектрики. Такой подход позволяет управлять диэлектрической проницаемостью и потерями за счет изменения концентрации сегнетоэлектрических включений в композите. Преимуществом подхода является возможность создания материалов с новыми свойствами: структур с целенаправленно формируемой дисперсионной характеристикой; структур с заданным распределением субмиллиметровых неоднородностей, определяющих их частотную и пространственную селективность при взаимодействии с электромагнитными волнами; структур с любой заданной диэлектрической проницаемостью со значениями от единиц до нескольких сотен для реализации сложных функциональных устройств СВЧ-электроники.

Целью данной работы является изучение возможностей создания стеклокерамических сегнетоэлектрических композитов на основе титаната бария и железосодержащего стекла, введенных в диэлектрическую матрицу, а также измерение структурных и электрических свойств полученных структур на сверхвысоких частотах.

Для получения стеклокерамических композитов легкоплавкое стекло (ЛС) измельчалось с добавлением этилового спирта в планетарной мельнице. После этого полученный порошок стекла смешивался с $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$, приготовленным по указанной выше методике в массовом соотношении 30 ЛС / 70 $BaSrTiO_3$. Подложки из поликорунда с отверстиями, выполненными методом лазерной резки, размещались на предметном стекле, на них насыпался полученный порошок, после чего образец прижимался вторым предметным стеклом, вручную запрессовывая смесь в отверстия матрицы. Получившиеся композитные структуры обжигали в течение часа при температуре 650 °С, достаточной для оплавления стекла.

Для оценки электрофизических свойств поликоровой матрицы, содержащей сегнетоэлектрический композит на ее основе, были сформированы планарные конденсаторы. С учётом коэффициента заполнения структуры сегнетоэлектрическими включениями, величина диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрического заполнения составила $\epsilon_{FE} = 35$. Управляемость (изменение ёмкости) всей структуры под действием электрического поля 2 В/мкм составила 4 %, потери на частоте 1 МГц не превышали 0.2%.

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

Таким образом, реализованы периодические управляемые структуры на основе сегнетоэлектрического композита, внедренного в диэлектрическую матрицу, разработана технология их изготовления и измерены электрические характеристики.

Локальные токи в композитных структурах PZT- диоксид титана

Л.А. Делимова¹, Е.В. Гущина¹, В.С. Юферев¹, Д.С. Серегин², К.А. Воротилов²

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

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

Методом контактной атомно-силовой микроскопии (к-АСМ) исследованы композитные структуры на основе сегнетоэлектрических (СЭ) пористых пленок PZT, поры которых заполнены фазой диоксида титана TiO₂. Пористые пленки PZT толщиной 250 нм формировались на Si/SiO₂/Ti/Pt подложках методом химического нанесения из раствора с применением двух типов порогена. Поливинилпирролидон (PVP) формирует структуру хаотично распределенных пор диаметром до 100 нм, а поверхностно активное вещество Brij 76 (Br) создает равномерно распределенные поры каналообразной формы с размером до 30 нм [1]. Методом атомно-слоевого осаждения в поры пленок была введена фаза TiO₂.

Измерения тока при подаче на нижний электрод структур синусоидального напряжения с амплитудой до 10 В, выявили асимметрию резистивного отклика на полярность подаваемого напряжения, когда отклик тока на положительное смещение заметно меньше, чем на отрицательное, так что сопротивление в цепи протекания тока составляло 20 кΩм и 10 кΩм для положительного и отрицательного напряжения, соответственно, в пленках с малыми порами и 18 кΩм и 2.5 кΩм для положительного и отрицательного напряжения, соответственно, в пленках с большими порами.

Методом к-АСМ получены изображения топографии и карт распределения локального тока одного и того же участка поверхности исследуемых пленок. Это дает возможность провести сравнение профилей сигналов топографии и тока. Показано, что в пленках с пустыми порами, без их заполнения фазой TiO₂, течет небольшой ток, не превышающий 0.1 рА и 0.5 рА для пленок с малыми и большими порами, соответственно. В пленках с порами, заполненными TiO₂, при подаче на нижний электрод положительного напряжения +2 В сравнение профилей топографии и локального тока показывает наличие пиков тока в 5-16 рА, наблюдаемых на границах фаз PZT/TiO₂ в структурах с малыми порами, и пиков тока в 15-20 рА на границах фаз PZT/TiO₂ в структурах с большими порами, т.е. токи текут по границам фаз. При подаче на нижний электрод отрицательного напряжения -2 В в структуре с малыми порами возникает неоднородное распределение тока по площади, когда протекание тока небольшой, но постоянной величины, до 2 рА, происходит внутри кластеров с размером до 0.7 μм, при этом всплески большего по величине тока видны на границах кластеров. При подаче отрицательного напряжения -2 В на нижний электрод структуры с большими порами сравнение сигналов топографии и локального тока ясно показывает, что большой ток ~60-80 рА протекает через зерна PZT.

На Рисунке 1 (а) приведено 2D изображение тока, измеренного при сканировании квадрата 2x2 μм в пленке PZT с большими порами, когда вначале на нижнюю половину квадрата подавалось напряжение +2 В (белый цвет соответствует большому току), а на верхнюю половину сканируемой площади – напряжение -2 В (здесь наоборот черный цвет соответствует большому току, белый цвет – отсутствию тока). Приведенное на Рис. 1 (б) распределение локального тока, текущего по вертикальному профилю, наглядно демонстрирует зависимость величины тока от знака приложенного напряжения. При V = +2 В, течет ток порядка 1 рА, с двумя небольшими всплесками. В области отрицательного напряжения течет большой отрицательный ток, коррелирующий с положением PZT зерен, наблюдаемые в токе 2 провала соответствуют межзеренному пространству на профиле топографии.

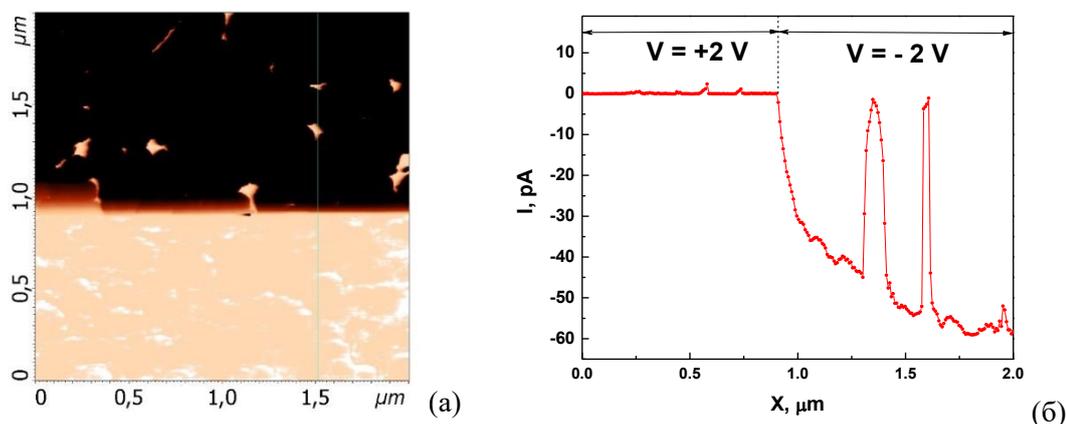


Рисунок 1. PZT с большими порами; (а) 2D изображение локального тока при сканировании площади с подачей на нижнюю половину квадрата напряжения +2 V и -2 V на верхнюю половину квадрата; (б) сигнал локального тока, текущего через вертикальный профиль в районе 1.5μm в процессе сканирования структуры.

Таким образом асимметрия резистивного отклика на полярность приложенного напряжения в исследуемых структурах связана с особенностями протекания тока по фазе диоксида титана, введенного в поры пленок PZT. Мы полагаем, что это явление имеет ту же природу, что и мемристорный эффект в M/TiO₂/M ячейках [2]. Результаты измерения вольтамперных характеристик в рассматриваемых структурах свидетельствуют в пользу этого предположения.

Работа выполнена при поддержке проекта Минобрнауки России № 0706-2020-0022 (Д.С., К.В.) и гранта РФФИ № 19-29-03058 (Д.С., К.В., Л.Д.).

1. A.V. Atanova, O.M. Zhigalina, D.N. Khmelenin, et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **105**, 639 (2022).
2. D.S. Jeong, H. Schroeder, U. Breuer, R. Waser, *J. Appl. Phys.* **104**, 123716 (2008).

Особенности формирования тонких пленок функциональных покрытий, нанесенных на кремний методом ионно-лучевого напыления Мо и W

А.А. Шевченко, С.М. Барайшук, В.К. Долгий

Белорусский государственный аграрно-технический университет 220023, Минск, Беларусь
e-mail: bear_s@rambler.ru

Изучению процессов получения тонких пленок оксидов металлов и их свойств (в том числе при введении легирующих добавок) в технологии микроэлектроники традиционно уделяется значительное внимание. Интерес к исследованию данных пленок возрастает в связи с необходимостью получения оптически прозрачных проводящих слоев для высокоэффективных солнечных элементов [1, 2], полупроводниковых лазеров и светодиодов, дисплеев. В нашем исследовании осаждение металлического покрытия сопровождается облучением ионами этого же металла [3], бомбардировка в процессе нанесения покрытий в условиях ионного ассистирования обеспечивает взаимное перемешивание на межфазной границе металл/кремний.

Мо и W осаждались на пластины монокристаллического кремния (111) Si в условиях ассистирования ионами при ускоряющих напряжениях 5 кВ – 15 кВ. Использовали резонансный ионный источник вакуумной электродуговой плазмы [3]. Отношение плотности ионного потока к плотности нейтрального потока составляло в опытах от 0,02 до 0,09, что соответствовало условиям роста покрытия на подложке [4, 5]. Послойный элементный анализ образцов, модифицированных осаждением металлического покрытия, изучали методом Резерфордского обратного и компьютерного моделирования экспериментальных спектров программой RUMP. Энергетическое разрешение анализирующей системы составляло 15 кэВ, что обеспечивало глубинное разрешение анализа ~13 нм. Топография поверхности изучалась методами растровой электронной электронно-зондовой микроскопии (EDX Oxford Instruments AZtecEnergy-Advanced) и атомно-силовой микроскопии (NT 206 Microtestmachines Co., Беларусь) в контактном режиме.

На Рисунке 1 показаны профили глубинного распределения элементов в образцах W/Si, полученных при ускоряющем напряжении 15 кВ. Концентрация атомов W составляет 30 ат. % при создании металлических покрытий на Si и примерно 40 ат. % – на конструкции W/Si, которая плавно уменьшается до 2-5 ат. % к границе раздела фаз покрытие/подложка.

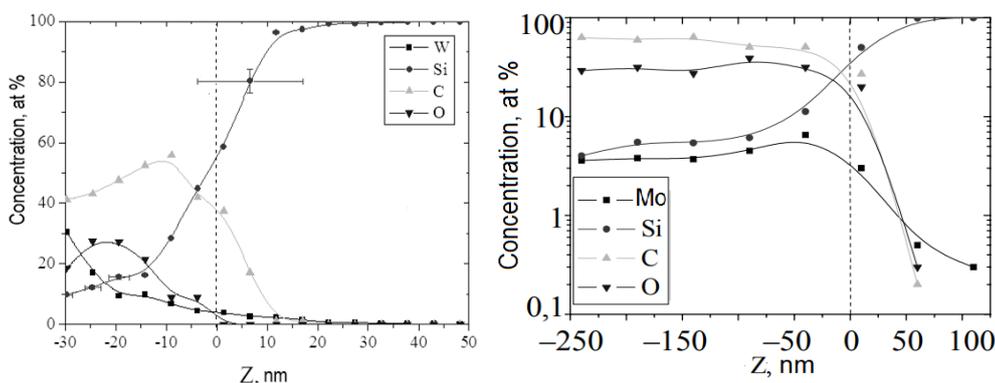


Рисунок 1. Распределение элементов по глубине после нанесения W и Mo покрытий с ионно-активированными ионами хрома и молибдена соответственно.

Нанесение металлического покрытия на подготовленные конструкции W/Si позволяет получить более толстые покрытия. Положение межфазной границы в системах покрытие/подложка, устанавливается методикой введения ксенонового маркера [6]. Уменьшение ускоряющего напряжения для ассистирующих ионов Mo⁺ или W⁺ до 5 кВ

позволяет увеличить толщину осаждаемого покрытия за счет, по-видимому, уменьшения интенсивности процессов распыления осаждаемого покрытия.

Концентрация кислорода возрастает до 30 ат. % в покрытии и снижается до 2-5 ат. % к границе раздела покрытие/подложка, а в кремнии становится ниже, чем концентрация W. Распределение углерода подобно кислороду, но примерно 2 раза выше в покрытии и снижается до 40 ат. % к границе раздела покрытие/подложка. В кремнии содержание углерода на несколько порядков превышает концентрацию вольфрама. По всей толщине покрытия обнаруживается кремний с концентрацией 10-40 ат.%. Появление в покрытии кремния связано со встречной диффузией из подложки.

Распределение молибдена в покрытии составляет 3-5 ат. % по всей толщине покрытия с увеличением до 5-7 ат. % к границе покрытие – подложка для Mo. При времени облучения 1 ч толщина покрытия составляет ~20 нм, 3 ч – 50 нм и 6 ч – 240 нм. Средняя скорость роста осаждаемого металлсодержащего покрытия на кремнии равна 0,5 нм/мин. Как следует из сравнения концентрационных профилей, уменьшение ускоряющего напряжения для ассистирующих ионов Mo^+ от 10 до 5 кВ приводит к увеличению толщины покрытий от ~165 до ~240 нм при одинаковом времени нанесения покрытий. Это связано с различной интенсивностью процессов распыления осаждаемого покрытия при различных энергиях ассистирующих ионов и активацией миграционных процессов в результате управляемого энерговыделения в каскаде атомных столкновений.

С использованием атомно-силовой микроскопии установлено, что шероховатость исходного кремния составляет ~0,2 нм, увеличиваясь при нанесении покрытий до 1,1 нм (рис.2). Шероховатость поверхности при ионно-ассистированном формировании систем Mo/Si и W/Si остается низкой, удовлетворяющей требованиям микроэлектроники.

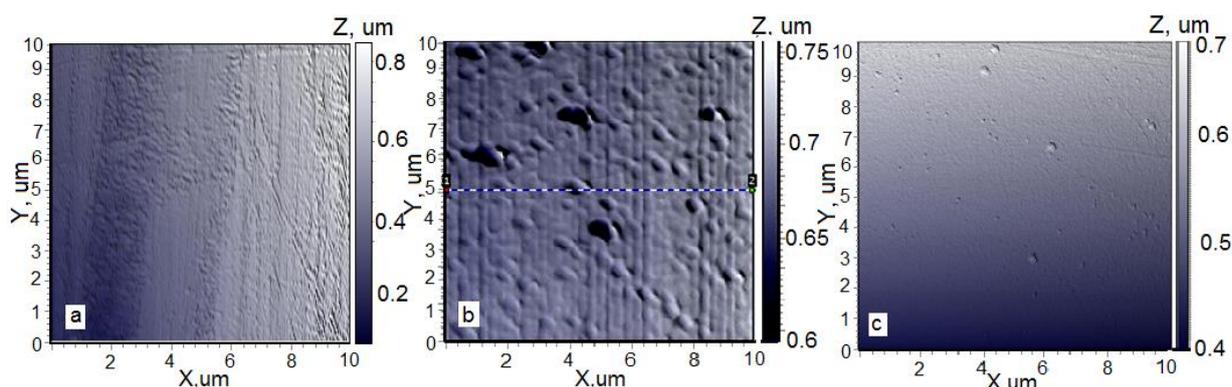


Рисунок 2. Поверхность кремния а – с Cr покрытием, б – чистая, в – с Mo покрытием.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и дифракции установлено, что при осаждении W покрытий на подложке формируется один слой, содержащий области скопления силицидов (W_3Si , W_5Si_3 , WSi_2) и оксида WO_2 , размер которых составляет ~5 ÷ 10 нм. Отметим, что ионно-ассистированное нанесение покрытий на подготовленные конструкции W/Si и Mo/Si способствует получению более толстых пленок, содержащих фазы силицидов металлов. Так же наблюдается аморфизация поверхностного слоя кремниевой подложки. Более тяжелые ассистирующие ионы W^+ приводят к формированию тонкого сплошного аморфного слоя на поверхности пластин кремния. Ионы Mo^+ также формируют аморфные слои в приповерхностной области, однако они располагаются глубже и не являются сплошными по поверхности.

Работа выполнена при поддержке МО Республики Беларусь (№ ГР 20211250)

1. T. Razykov, et al., *Appl. Solar Energy* **57**, 113 (2021).
2. S.M. Baraishuk, et al., *J. of Surf. Inv.: X-ray, Synch. and Neutron Techn.* **6**, 1077 (2018).
3. I.S. Tashlykov, et al., *J. of Surf. Inv.: X-ray, Synch. and Neutron Techn.* **5**, 92 (2009).
4. O.G. Bobrovich, et al., *Inorg. Mater.: Appl. Res.* **6**, 229 (2015).
5. S.M. Baraishuk, et al., *Phys. and Chem. of Mat. Treatment* **1**, 66 (2011).
6. O.G. Bobrovich, et al., *Proc. of BSTU, series VI*, **XIII**, 90 (2005).

Диэлектрические и тепловые свойства нитрата рубидия, внедренного в пористые пленки оксида алюминия

С.В. Барышников¹, А.Ю. Милинский¹, Е.В. Чарная², Е.В. Стукова³

¹Благовещенский государственный педуниверситет, 675000 Благовещенск, Россия
e-mail: svbar2003@list.ru

²С.-Петербургский государственный университета, 198504 С.-Петербург, Россия

³Амурский государственный университет, 675027 Благовещенск, Россия

Один из способов получения нанокомпозитов, обладающих полярными свойствами, заключается в заполнении сегнетоэлектрическими материалами мезопористых матриц. В качестве таких матриц используются пористые стекла, опалы, молекулярные сита, пористые окисные пленки алюминия и др. Свойства частиц в порах могут значительно отличаться от свойств соответствующих объемных материалов благодаря влиянию размерных эффектов и взаимодействию со стенками пор. Полученные экспериментальные данные показали, что в наибольшей степени влияние ограниченной геометрии проявляется вблизи структурных фазовых переходов. В настоящей работе мы приводим результаты исследований нанокомпозитов на основе нитрата рубидия RbNO_3 , внедренного в пленку Al_2O_3 с диаметром пор 300 нм.

Нитрат рубидия имеет четыре устойчивые формы. При комнатной температуре RbNO_3 имеет тригональную форму (фаза IV). Эта фаза является устойчивой вплоть до 437 К и по данным [1] является пирозлектрической с образованием 180-градусных пирозлектрических доменов. В температурном интервале 437–492 К нитрат рубидия существует в кубической парозлектрической фазе (фаза III). По данным [2] при фазовом переходе 437 К проводимость RbNO_3 увеличивается на два порядка, и эта фаза обладает суперионной проводимостью. В интервале от 492 до 558 К RbNO_3 находится в ромбоэдрической фазе (фаза II). Эта фаза определяется как антисегнетоэлектрическая [3]. Выше фазового перехода 558 К RbNO_3 снова переходит в кубическую фазу (фаза I), которая существует вплоть до температуры плавления 587 К.

Для получения нанокомпозитов использовался химически чистый RbNO_3 и окисные пленки Al_2O_3 , изготовленные фирмой «TopMembranes Technology», с размерами ячеек 450 нм диаметром пор 300 нм и толщиной 50 мкм. Электронные фотографии пленок Al_2O_3 показаны на Рисунке 1.

Внедрение нитрата рубидия в поры производилось из нагретого насыщенного раствора. После трехкратного повторения описанной процедуры степень заполнения пор, определенная по изменению массы пленок при помощи весов AND BM-252G, составляла не менее 50%. В качестве эталонных образцов использовались образцы RbNO_3 в виде таблеток с диаметром 10 мм и толщиной 1.5 мм, полученные прессованием при давлении $8 \cdot 10^3$ кг/см².

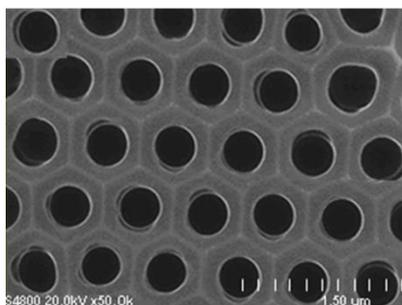


Рисунок 1. Изображения поверхности пленок Al_2O_3 , полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа

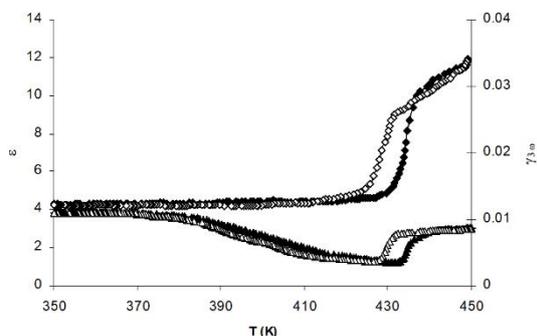


Рисунок 2. Зависимости $\epsilon'(T)$ и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ (треугольники) для RbNO_3 при напряженности поля 50 В/мм

Для измерения комплексной диэлектрической проницаемости использовался цифровой измеритель иммитанса E7–25. Для регистрации сигнала ДТА применялся термоанализатор Linseis STA PT 1600. Наличие сегнетоэлектрической фазы RbNO_3 фиксировалось по генерации гармоник при подаче на образец электрического поля с частотой 2 кГц и напряженностью 50 В/мм. Более подробно методика исследования с использованием нелинейной диэлектрической спектроскопии описана в [4].

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}(T)$ для поликристаллического нитрата рубидия представлены на Рисунке 2. При нагреве фазовый переход наблюдается при температуре 437 К и 422 К при охлаждении. Коэффициент третьей гармоники имеет значение порядка 1%.

На Рисунке 3 приведены температурные зависимости эффективной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(T)$ и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}(T)$ для композита. Как следует из графиков, для композита увеличивается эффективная диэлектрическая проницаемость, появляется новая аномалия в районе ~ 400 К и наблюдается увеличение на порядок коэффициента третьей гармоники.

Данные ДТА для поликристаллического RbNO_3 и для композита $\text{RbNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ приведены на Рисунке 4. Из кривых ДТА для композита следует раздвоение перехода 437 К, что, по-видимому, связано с тем, что часть RbNO_3 не вошло в поры и находится на поверхности и появление нового фазового перехода при температуре ~ 400 К, природа которого пока непонятна. Возрастание коэффициента третьей гармоники для нанокompозита $\text{RbNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ косвенно свидетельствует о том, что ограничение размеров $\text{RbNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ до нанометрового диапазона приводит к переходу нитрата рубидия из состояния пироэлектрика в сегнетоэлектрическое состояние.

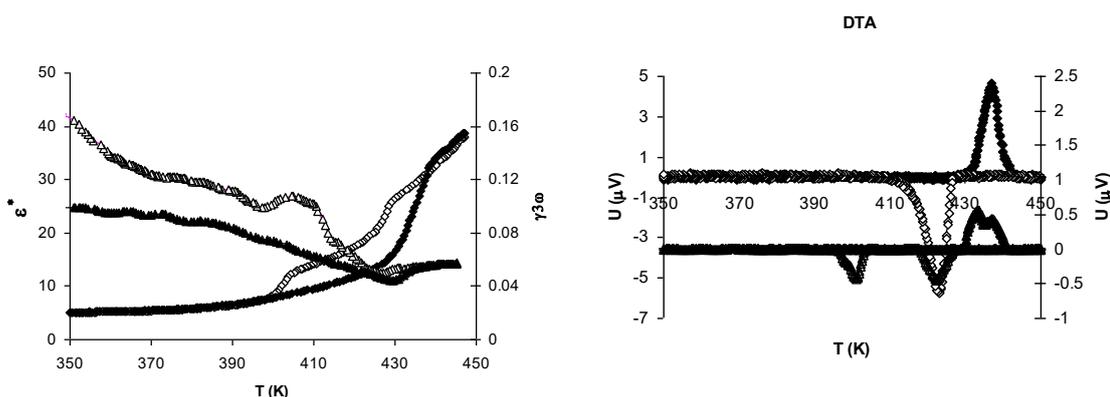


Рисунок 3. Зависимости $\epsilon^*(T)$ (ромбы) и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ (треугольники) для пленки Al_2O_3 заполненной RbNO_3 при напряженности поля 50 В/мм

Рисунок 4. Сигнал ДТА для поликристаллического RbNO_3 (ромбы) и пленки Al_2O_3 , заполненной RbNO_3 (треугольники).

Таким образом, проведенные исследования зависимости линейной диэлектрической проницаемости и коэффициента третьей гармоники и сигнала ДТА для нанопористых матриц Al_2O_3 с размером каналов-пор 300 nm, заполненных нитратом рубидия (RbNO_3), приводят к смещению фазового перехода $T_c \approx 437$ К на 2 К в низкотемпературную область и появление нового фазового перехода для RbNO_3 в порах Al_2O_3 при $T_c \approx 400$ К, природу которого еще предстоит определить.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-29-03004.

1. P.C. Bury, A.C. McLaren, *Phys. Stat. Sol.* **31**, 799 (1969).
2. P.P. Salhotrae, A.C. Subbarao, P. Venkateswarlu, *Phys. Stat. Sol.* **31**, 233 (1969).
3. Ya. Dantsiger. *Sov. Phys. Solid State* **7**, 1845 (1966).
4. S. Ikeda, H. Kominami, K. Koyama, Y. Wada, *J. Appl. Phys.* **62**, 3339 (1987).

Исследование тонких алкиленилосилоксановых пористых пленок, модифицированных метильными группами

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

*МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА), 119454 Москва, Россия
e-mail: dima.vorotyntsev@mail.ru*

Данная работа представляет исследование тонких метил-модифицированных алкиленилосилоксановых пленок на основе прекурсоров 1,2-бис-(триметоксисилил) этана (BTMSE), метилтриметоксисилана (MTMS) 1-(триэтоксисилил)-2-(диэтоксиметилсилил) этана (TESDEMSE). В исследованиях [1, 2] продемонстрировано, что пленки, полученные с использованием прекурсора BTMSE, отличаются повышенными механическими характеристиками, однако страдают от поглощения влаги, что заметно на ИК-Фурье спектрах, а именно по интенсификации области поглощения $3800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ силанолов Si–OH и адсорбированной на них воды H–O–H [3]. Поэтому для увеличения гидрофобности используют пленкообразующие растворы на основе BTMSE с добавлением прекурсора MTMS, что увеличивает число метильных групп, которые в свою очередь понижают количество Si–OH и H–O–H [4]. Однако это ухудшает механические свойства пленки [5]. Другим способом увеличения количества метильных групп при некритичном снижении механических свойств является замена прекурсора BTMSE на TESDEMSE, т.к., в отличие от первого, у молекул TESDEMSE есть концевые метильные группы, связанные с атомом Si. За счет того, что группы Si–CH₃ присутствуют не только у BTMSE, но и TESDEMSE, происходит увеличение степени гидрофобности пленки при сохранении приемлемой сшивки кремний-кислородно-углеродного каркаса. Однако на данный момент в открытых источниках исследования тонких золь-гель пленок на основе TESDEMSE отсутствуют.

Для сравнения тонких золь-гель пленок, на основе BTMSE и TESDEMSE были получены образцы с различным мольным соотношением относительно прекурсора MTMS, а именно 45:55, 60:40, 100:0 соответственно. Образцы на основе BTMSE получили обозначение “SE” в наименовании, а на основе TESDEMSE – “DSE”. Для образования пористой структуры в растворы был добавлен пороген Vrij[®] L4. Все пленкообразующие растворы наносились методом центрифугирования. Полученные образцы подвергались сушке на горячей плитке при температуре 200 °C в течение 30 минут. Также каждый из образцов отжигали в трубчатой печи при температуре 430 °C в течение 30 минут. Для изучения химического состава и структуры пленок, использовался ИК-Фурье спектрометр Nicolet 6700 (Thermo). Методом спектральной эллипсометрии также были оценены значения толщины и показателя преломления образцов. В частности, значения толщины необходимы для нормирования полученных спектров.

Рисунок 1 наглядно показывает, что количество метильных групп у образцов DSE на основе прекурсора TESDEMSE оказалось больше, чем у образцов SE на основе BTMSE, что проявляется в увеличении полосы Si–C (диапазоне $1300\text{--}1250\text{ см}^{-1}$) [6, 7]. Также видно, что при увеличении концентрации прекурсора BTMSE у образцов SE увеличивается количество силанолов Si–OH и адсорбированных на них молекул воды H–O–H (широкая полоса $3800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$). У образцов DSE проявляется похожая тенденция, но более слабая, что связано с повышенным количеством метильных групп на поверхности пористой структуры, в отличие от образцов SE. Метилированная поверхность практически полностью блокирует адсорбцию молекул воды. О некотором увеличении количества Si–OH можно говорить только по усилению пика на $\sim 950\text{ см}^{-1}$.

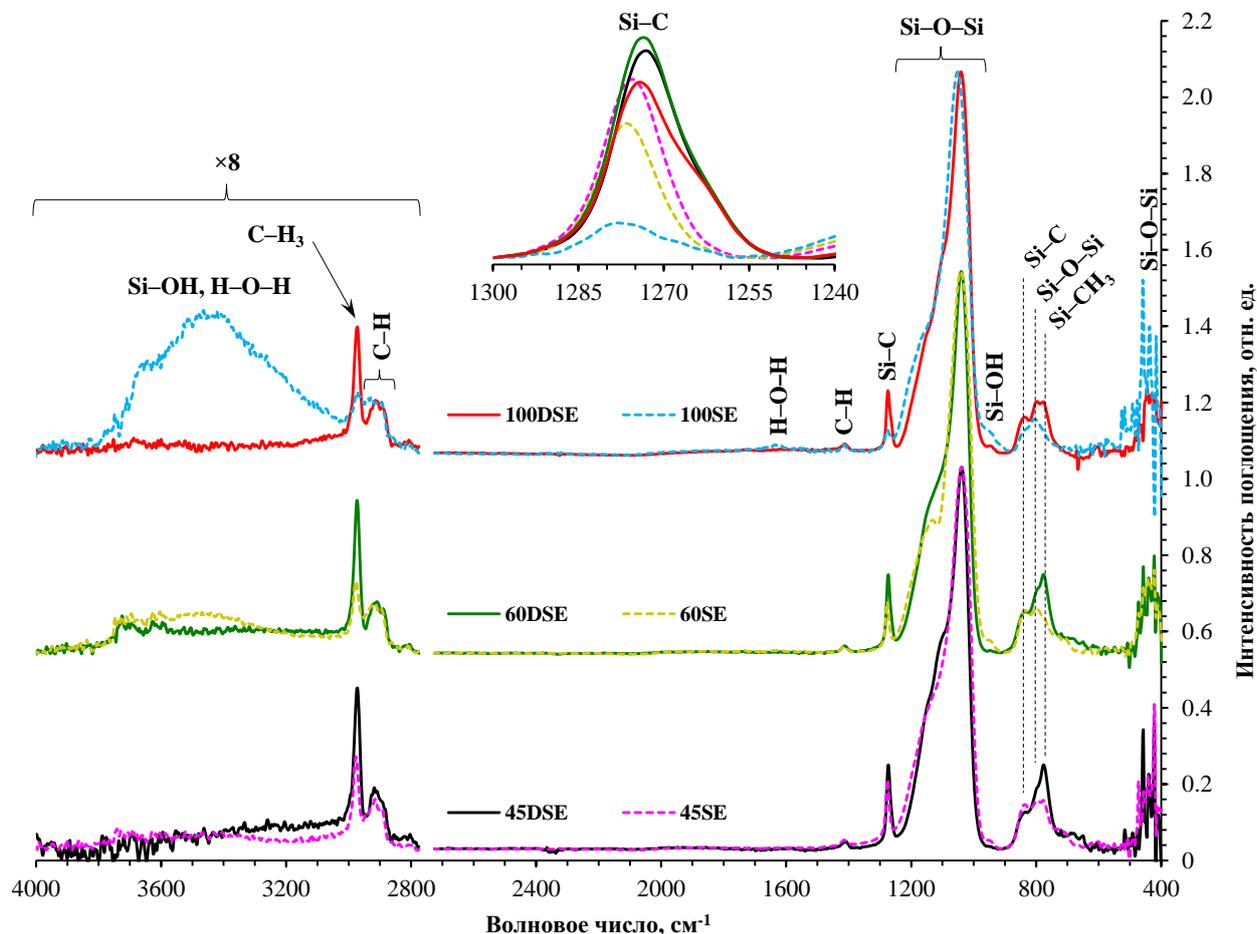


Рисунок 1. ИК-спектры образцов SE (BTMSE/MTMS) и DSE (TESDMSE/MTMS) с мольными соотношениями 45:55, 60:40, 100:0 соответственно. На вставке представлены нормированные по толщине полосы поглощения связей Si–C в диапазоне 1300–1240 см^{-1} .

На вставке заметно увеличение числа метильных групп у образцов DSE относительно образцов SE. Однако у образца с мольным соотношением TESDMSE:MTMS = 60:40 пик Si–C немного выше, чем у образца с концентрацией 45:55. Вероятно, это обусловлено спецификой (со)конденсации и (со)полимеризации прекурсоров из-за более длинных функциональных групп: этоксигруппы у TESDEMSE вместо метоксигрупп у BTMSE.

Работа выполнена при поддержке проекта Минобрнауки России № 0706-2020-0022.

1. B.R. Kim, J.M. Son, M.J. Ko, *J. Mater. Sci.* **42**, 5381 (2007).
2. R. Nenashev et al., *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **6**, N182 (2017).
3. Р.Н. Ненашев и др., *Неорганические материалы* **53**, 679 (2018).
4. D.S. Seregin et al., *Thin Solid Films* **685**, 329 (2019).
5. I.S. Ovchinnikov et al., *Langmuir* **36**, 9377 (2020).
6. T. Jiang et al., *J. Mater. Chem.* **2**, 6502 (2014).
7. A.P. Rao, A.V. Rao, G.M. Pajonk, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 6032 (2007).

Фемтосекундная лазерная запись функциональных поверхностно-периодических структур большой площади на пленках аморфного кремния

П.А. Данилов^{1,2}, Е.В. Кузьмин^{1,2}, Д.В. Шулейко², С.В. Заботнов², С.И. Кудряшов¹

¹Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Россия

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

e-mail: danilovpa@lebedev.ru

Методы прямой лазерной модификации поверхности и объема различных материалов ультракороткими лазерными импульсами активно развиваются и используются для получения большого количества функциональных устройств современной фотоники. Одним из направлений исследований в данной области является формирование поверхностно-периодических структур (ЛИППС) фемтосекундным лазерным излучением на металлах, диэлектриках и полупроводниках [1,2]. Высокая интенсивность фотовозбуждения вызывает возникновение поверхностных плазмонных электромагнитных волн, оказывающих влияние на периодичность рельефа и свойства ЛИППС («ripples») в области модификации. Такого рода воздействие на поверхность полупроводниковых материалов, например, пленок аморфного гидрогенизированного кремния, приводит к изменению их электрофизических и оптических свойств за счет образования кристаллической фазы в области обработки. Таким образом, ЛИППС на аморфных полупроводниковых пленках могут являться основой долговечных функциональных поляризационно-чувствительных микроустройств для фотовольтаики и оптической памяти за счет наведенной электрофизической и оптической анизотропии [3,4].

В настоящей работе представлены особенности формирования ЛИППС на поверхности пленок аморфного кремния толщиной до 1 мкм при воздействии фемтосекундными (300 фс) лазерными импульсами с длиной волны 1030 нм с изменением энергии и числа импульсов ($N=1-1000$) лазерного излучения. Полученные структуры проанализированы методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с целью нахождения оптимальных режимов фотовозбуждения пленок. Также в настоящей работе продемонстрирована высокопроизводительная запись субволновых ЛИППС хорошего качества и большой площади (1×1 мм²) при помощи высокоскоростных гальваносканеров. Анализ модифицированных областей методами конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния показывает наличие кристаллической фазы кремния после воздействия фемтосекундных лазерных импульсов.

Исследования выполнены за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 22-19-00035).

1. J. Bonse, S. Gräf, *Laser & Photonics Reviews* **14**, 2000215 (2020).
2. K. Sugioka, Y. Cheng, *Light: Science & Applications* **3**, 149 (2014).
3. D.V. Shuleiko, M.N. Martyshov, D.V. Amasev, et al., *Nanomaterials* **11**, 42 (2020).
4. R. Drevinskas, M. Beresna, M. Gecevičius, et al., *Appl. Phys. Lett.* **106**, 171106 (2015).

Атомно-силовая микроскопия как перспективный метод анализа энергетических материалов

Е.К. Косарева, А.Н. Пивкина, Н.В. Муравьев

*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, 119991, Москва, Россия
e-mail: yekaterina.kosareva@phystech.edu*

Энергетические материалы – это соединения или смеси веществ, содержащие как горючее, так и окислитель и способные реагировать с выделением большого количества энергии и газа. Свойства кристаллических энергетических материалов тесно связаны со свойствами отдельных частиц, в том числе с их размером, формой, структурой поверхности. В связи с этим, современные тенденции модификации энергетических материалов включают различные способы снижения размера частиц вплоть до нано-уровня, а также изменение состояния их поверхности. Таким образом, для более глубокого понимания процессов, происходящих в энергетических материалах, необходим метод детального исследования поверхности и свойств отдельных частиц на нано- и микроуровне. Одним из таких методов является атомно-силовая микроскопия (АСМ).

В данной работе различные методики АСМ (силовая спектроскопия, Кельвинзондовая силовая микроскопия, АСМ-литография и др.) использованы в качестве инструментов анализа ряда энергетических объектов, в том числе кристаллов 2,4,6-тринитрофенола (пикриновая кислота, $C_6H_3N_3O_7$) и пентаэритрита тетранитрата (ТЭН, $C_5H_8N_4O_{12}$), композитных материалов, содержащих 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазаацетоктан (октоген, $C_4H_8N_8O_8$) и различные полимеры, а также тонких пленок ТЭН на кремниевых и золотых подложках.

Связь между механическими и электрическими свойствами поверхности отдельных кристаллов, определяемыми с помощью АСМ, и объемными свойствами порошка исследована на примере композитов октоген/полимер. Установлено, что после покрытия частиц октогена полимером снижается локализованный заряд на их поверхности, что приводит к улучшению текучести порошков композитного материала, а также к снижению их чувствительности к механическим нагрузкам.

Проведено прямое механическое воздействие АСМ-зондом диаметром до нескольких десятков нанометров на поверхность отдельных кристаллов пикриновой кислоты и ТЭН. Наблюдение за последующими изменениями поверхности в ответ на стимуляцию показало, что подобное локальное воздействие вызывает перекристаллизацию и разложение на поверхности кристаллов. Интересно, что такое же механическое воздействие на аморфные частицы ТЭН приводит к их кристаллизации.

Кроме того, *in situ* исследование поведения частиц ТЭН при нагревании, проведенное с помощью комбинации АСМ и встроенного резистивного нагревательного столика показало, что тепловое воздействие вызывает агломерацию частиц и последующую сублимацию агломератов.

Таким образом, атомно-силовая микроскопия является перспективным инструментом для анализа механических и электрических свойств поверхности кристаллов энергетических материалов на нано-уровне. Более того, АСМ позволяет проводить наноразмерное механическое воздействие на отдельные частицы и непосредственное исследовать динамические процессы, протекающие на их поверхности.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2020-803 ИОХ РАН).

«Пик-эффект» на кривых подвода/отвода в сканирующей микроскопии ионной проводимости

М.В. Жуков, О.М. Горбенко, С.Ю. Лукашенко, С.В. Пичахчи, И.Д. Сапожников,
М.Л. Фельштын, А.О. Голубок

*Институт аналитического приборостроения РАН, 198095, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: cloudjyk@yandex.ru*

В сканирующем микроскопе ионной проводимости (СМИП) в режиме постоянного тока (DC) ионный ток через стеклянную нанопипетку (НП), заполненную электролитом, уменьшается по мере приближения НП к образцу, погруженному в электролит, поскольку поверхность образца блокирует поток ионов. Эта зависимость принимается во внимание при организации петли с отрицательной обратной связью для визуализации рельефа поверхности по принципу сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). СМИП, основанный на простой геометрической модели уменьшения ионного тока вблизи поверхности образца, был впервые описан Полом Хансма в 1989 г. [1]. Однако поведение ионного тока, протекающего через НП вблизи поверхности образца, не так тривиально. В работах [2, 3] был продемонстрирован обратный эффект увеличения ионного тока при приближении НП к образцу. Авторы [2,3] сосредоточили внимание на области с монотонным возрастанием тока, однако не исследуют пик на зависимости $I(z)$ при приближении/отводе НП к поверхности образца. Будем называть возникновение пика у поверхности образца на зависимости $I(z)$ «пик-эффектом» (ПЭ).

Целью работы являлось изучение ПЭ на кривых ток-расстояние $I(z)$ между пипеткой и образцом при различной ионной силе электролита и полярности приложенного напряжения.

НП изготавливались из боросиликатных заготовок методом термической плавки и разрыва с применением пуллера РМР-107 (Micro data Instrument Inc., США). Использовались «home-made» измерительная головка СМИП и блок управления/сбора данных на базе СЗМ «Нанотутор» (НТ-СПб, Россия). Геометрия НП контролировалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Inspect (FEI, США). Внутренний диаметр вершины НП составлял ~ 100 нм с углом заострения $\sim (3-5)^\circ$ и электрическим сопротивлением около 100 МОм. В качестве электродов использовались хлорсеребряные нити AgCl, а в качестве буфера водно-солевые растворы NaCl (0,1; 0,9 и 10% масс.). На Рисунке 1 показаны кривые $I(z)$ с характерным ПЭ и оценочными параметрами пика.

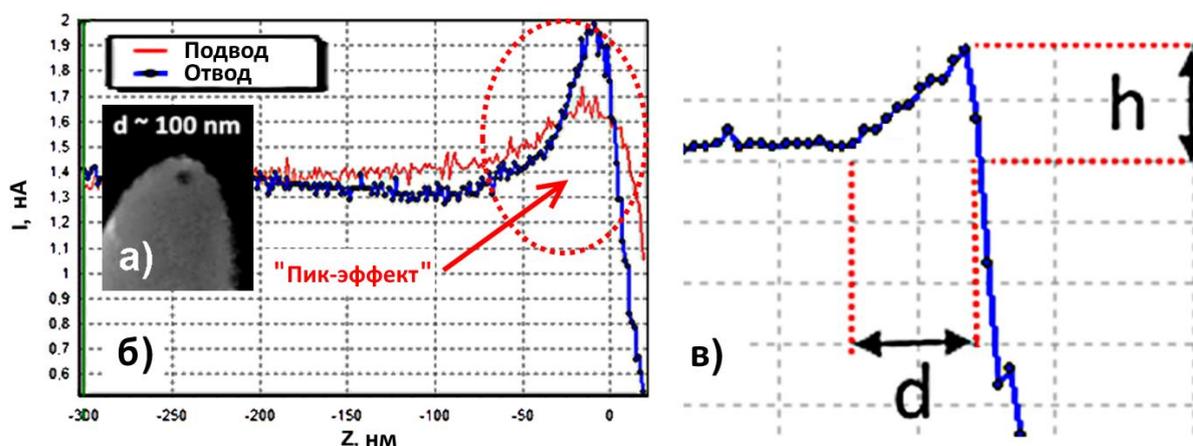


Рисунок. 1. Вершина НП с диаметром ~ 100 нм в СЭМ (а), кривые подвода/отвода НП к образцу с характерным ПЭ (б) и форма пика (в) на примере кривой отвода: высота (h , нА/%) и ширина (d , нм). Нулевая точка ($Z=0$ нм) - вблизи образца.

Изучены особенности кривых ток-расстояние $I(z)$ и вольт-амперных характеристик (ВАХ) в диапазоне ионных токов I (1 – 9) нА при напряжениях U (0,3 – 1)В и различных концентрациях буфера NaCl (0,1%, 0,9%, 10 %). При уменьшении концентрации буфера из-за снижения проводимости ток захвата уменьшается, и прикладываемое напряжение приходится увеличивать. Установлено, что в наших условиях пик более заметен на кривой удаления при концентрациях буфера NaCl 0,1 и 0,9% (стандартный физиологический раствор). Максимальное значение пика составляло около 80% от тока насыщения при ширине около 50 нм (при $I=1,4$ нА и $U=1$ В). Высота и ширина пика для 0,9% буфера NaCl уменьшаются при уменьшении напряжения и тока, в частности, при $\Gamma=0,5$ В ($I=8$ нА) высота пика составила ~15% и ширина ~50-120 нм, а при $U=0,3$ В ($I=5$ нА) до ~10% и ~20-40 нм, соответственно. В ряде случаев на кривых подвода и отвода имеется большой гистерезис, который, как правило, сильно проявляется при измерении кривых $I(z)$ по массиву точек. В ряде случаев на кривых подвода и отвода имеется большой гистерезис, который, как правило, сильно проявляется при многократных повторных измерениях кривых $I(z)$.

При работе с 10% буфером NaCl выявлен слабо выраженный ПЭ в центральной и нижней области наклона кривой $I(z)$ с высотой ~7% от тока насыщения и шириной ~50 нм. В смешанном режиме (0,1% буфер NaCl в пипетке, 10% буфер NaCl в кювете) кривые $I(z)$ нестабильны и изменяются во времени: появляется «сглаженный» пик ~2-5% при ширине ~200 нм. В смешанном режиме также был обнаружен инвертированный пик (уменьшение тока) высотой ~ 18% и шириной ~ 50 нм. Расстояние от торца НП до образца в момент начала падения тока для буферов NaCl 0,1%, 0,9% и 10% составляло 20-50 нм, 50-150 нм и 200-300 нм, соответственно. В смешанном режиме для буферов 0,1-10% NaCl это расстояние составляло (50-300) нм.

Наиболее выраженный ПЭ наблюдается при 0,1% концентрации NaCl, наименее выраженный ПЭ, а также инвертированные пики наблюдаются в смешанном режиме. При 10% концентрации NaCl наблюдаются пики в центре и внизу наклонного участка кривой $I(z)$. Следует отметить, что ПЭ проявляется не всегда, так, при многократных измерениях в разных точках на поверхности образца вероятность обнаружения ПЭ составляет около 50%. Было также обнаружено, что ПЭ с большой долей вероятности возникает, когда зависимость $I(V)$ имеет диодный вид [4]. Следует отметить, что ПЭ имеет место в внутреннем диаметре НП не более ~ (100–150) нм, причем только при такой полярности напряжения, когда ионы Cl вытекают из НП.

В заключение отметим, что появление пика на кривой подвода/отвода может быть причиной нестабильной работы СМПП в режиме постоянного тока (DC). Действительно, следящая система СМПП в режиме DC настроена на уменьшение ионного тока по мере приближения зонда к образцу. Если рабочая точка (опорное значение тока в режиме DC) попадает в область увеличения тока при приближении НП к поверхности образца, то следящая система СМПП с отрицательной петлей обратной связи переключится на режим с положительной обратной связью, что приведет к не только к нестабильности в работе СМПП, но и к возможной поломке НП.

Работа выполнена при поддержке государственного задания № FFZM-2022-0008 (тема № 22 542,089) Министерства образования и науки Российской Федерации.

1. P.K. Hansma, B. Drake, et al. *Science* **243**, 641 (1989).
2. R.W. Clarke, A. Zhukov, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 322 (2013).
3. K. McKelvey, S.L. Kinnear, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 13735 (2014).
4. M.V. Zhukov, S.Yu. Lukashenko, et al., *J. of Phys.: Conf. Ser.* **1695**, 012167 (2020).

Определение модуля упругости и толщины полимерной и металлизированной пленки по данным атомно-силовой спектроскопии с применением различных моделей контактного взаимодействия сферического зонда с двухслойным материалом

А.А. Маханёк, Г.Б. Мельникова, А.С. Петровская, С.А. Чижик

*Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, 220072, Минск. Беларусь
e-mail: a.makhaniok@gmail.com*

Метод атомно-силовой спектроскопии (АСС) может быть применен для определения механических свойств и толщин нанометровых/субмикронных пленок, нанесенных на подложку с модулем упругости как бóльшим, так и меньшим модуля упругости пленки. Необходимость в подобных измерениях актуальна в задачах неразрушающего контроля при мониторинге механических свойств слоистых материалов и дефектов их структуры, в частности, деламинации слоев. Количественное описание силовых кривых наноиндентирования возможно на основе численного решения соответствующей задачи механики контактного взаимодействия зонда (индентора) с подобными материалами, а также аналитического приближенного решения этой же задачи. Численное моделирование малоприспособно для инженерного расчета модуля упругости и толщины внешнего слоя из-за сложностей решения некорректной по Адамару обратной коэффициентной задачи и больших затрат времени на вычисления при анализе экспериментальных данных. Целью данной работы было сравнение трех математических моделей наноиндентирования двухслойных материалов на основе анализа данных АСС металлизированной пленки на полимерной подложке и пленки поливинилкарбазола на жесткой подложке из предметного стекла. Для анализа силовых кривых применялись модели Hsueh-Miranda [1], модель Макушкина [2] и модель Менџик [3].

При исследовании металлизированной пленки на полиэтилентерфталатной подложке («жесткая пленка на мягкой подложке») материала был использован кантилевер NSC 35 В с жесткостью 14 Н/м и радиусом кривизны зонда 10 нм. В случае пленки поливинилкарбазола на кремниевой подложке («мягкой пленки на жесткой подложке») жесткость кантилевера CSC 21 В составляла 2 Н/м, а наконечник зонда имел радиус 20 нм. Коэффициент Пуассона задавался равным 0,3.

Рисунок 1 демонстрирует характерное для механической системы «жесткая пленка на мягкой подложке» уменьшение эффективного модуля упругости с увеличением глубины наноиндентирования (а) и вычисленный модуль упругости металлизированной пленки (б).

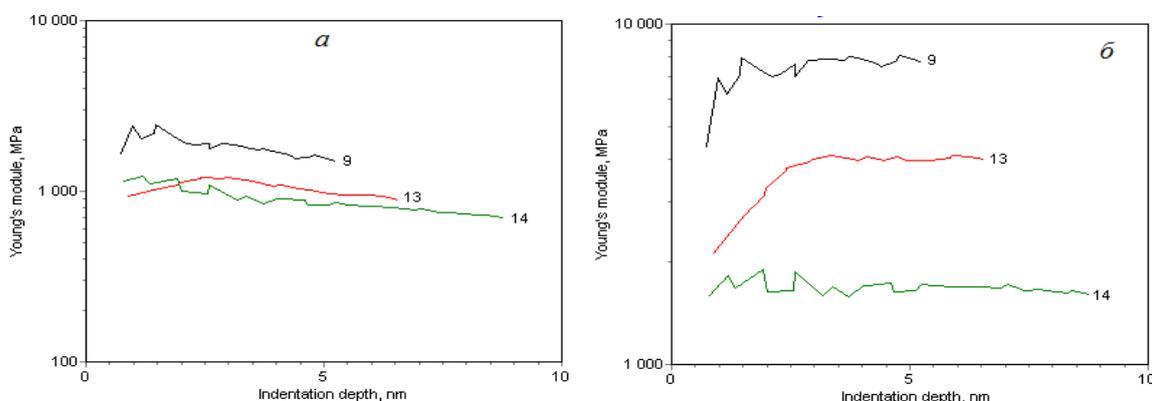


Рисунок 1. Дисперсия эффективного модуля упругости в разных точках индентирования, вычисленного в приближении однородности материала (а), и модуля упругости металлизированной пленки, вычисленного согласно модели Hsueh-Miranda (б)

Согласно Рисунку 1б, результаты вычисления модулей упругости в разных точках индентирования, номера которых показаны на рисунках, значительно отличаются.

Качественно подобная картина наблюдается и в случае других моделей. Модели Hsueh-Miranda и Menčík дали близкие значения модулей упругости пленки: 7,83 и 7,98 ГПа в серии 1; 4,04 и 5,97 ГПа в серии 2; 1,667 и 1,673 в серии 3. Модули упругости подложки составили 497 и 471 МПа в серии 1; 70,0 и 281 МПа в серии 2; 269 и 254 МПа в серии 3. Согласно модели Макушкина величины этих модулей оказываются значительно заниженными: 2,44 ГПа и 47 МПа для пленки и подложки в серии 1; 1,71 ГПа и 48 МПа в серии 2; 1,67 ГПа и 26 МПа в серии 3. Согласно модели Hsueh-Miranda толщина пленки в сериях 1 и 3 оценена в пределах 23–27 нм, в серии 2 наблюдался явный выброс по величине этого параметра 125 нм. Две другие модели показали результат в пределах 25–28 нм в сериях 1 и 2, а для серии 3 получена величина толщины металлизированной пленки в пределах 35–47 нм.

При АСС «мягкой пленки на жесткой подложке» наблюдается характерное для этого случая увеличение эффективного модуля упругости с увеличением глубины индентирования (Рис. 2а).

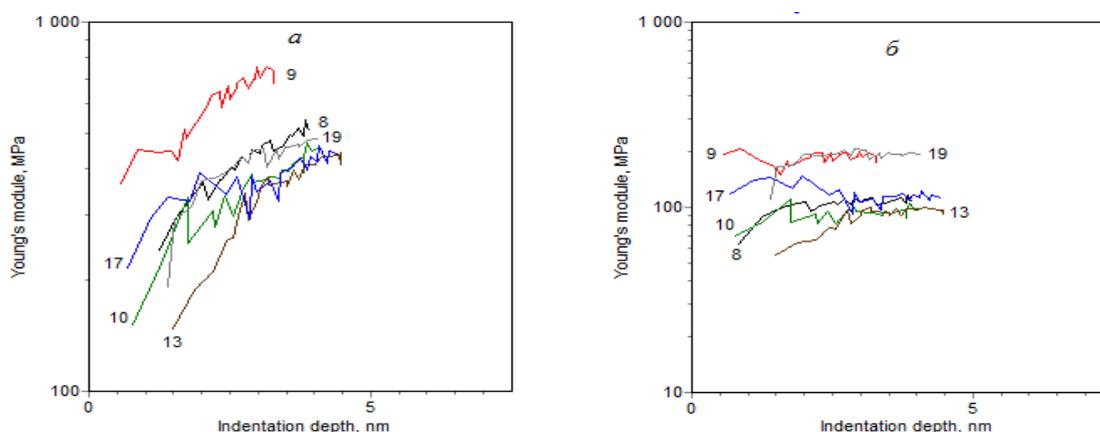


Рисунок 2. Дисперсия эффективного модуля упругости в разных точках индентирования, вычисленного в приближении однородности материала (а), и модуля упругости пленки из поливинилкарбазола на жесткой подложке из предметного стекла, вычисленного согласно модели Hsueh-Miranda (б)

Средние по шести сериям значения вычисленных согласно разным моделям модулей упругости и толщин пленки, а также величин стандартной ошибки этих параметров составили для модели Hsueh-Miranda 132 ± 19 МПа, $5,0 \pm 0,6$ нм; в случае модели Макушкина 222 ± 20 МПа, $4,0 \pm 0,2$ нм и для модели Menčík 168 ± 31 МПа, $5,6 \pm 0,7$ нм. При уровне значимости $p = 0,05$ различия между рассмотренными моделями недостоверны как по модулю упругости, так и по толщине пленки.

Можно констатировать, что в большинстве случаев при определении модуля упругости и толщины пленки модели Hsueh-Miranda и Menčík дают близкие результаты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского Республиканского Фонда фундаментальных исследований в рамках договора № Ф22КИ-034 от 05.11.2011.

1. Ch.-H. Hsueh, P. Miranda, *J. Mater. Res.* **19**, 94 (2004).
2. А.П. Макушкин, *Трение и износ* **11**, 423 (1990).
3. J. Menčík, *Advances in Nanotechnology* Nova Science Publishers Inc., 5 (2011).

Визуализация молекул олигонуклеотидов dT₁₂, dC₁₂ и измерение их вольтамперных характеристик

Д.Ш. Кудояров¹, Ш.Т. Ишмухамедович¹, А.Т. Талгатулы²

¹Баширский государственный университет1, 450076, Уфа, Россия
e-mail: danilkud@mail.ru

²Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева2, 010008, Нур-Султан, Казахстан

Цель исследования состояла в визуализации и определении проводимости олигонуклеотидов, которые состоят только из одного вида нуклеотидов: тимина (dT₁₂) и цитозина (dC₁₂). Для этого использовали атомно-силовой микроскоп и сканирующий туннельный микроскоп. Для визуализации олигонуклеотидов использовали АСМ, для определения вольтамперных характеристик применяли СТМ.

Олигонуклеотиды — это короткие синтетические одноцепочечные участки ДНК в среднем от 15 до 50 нуклеиновых оснований. Их получают как путём химического синтеза, так и расщеплением более длинных полинуклеотидов.

Для исследования были использованы олигонуклеотиды с повторяющейся последовательностью, состоящие из 12 одинаковых звеньев тимина. Образцы хранились в морозильной камере для сохранности. Перед исследованием образцы размораживали в течение 1-2 часов.

Раствор олигонуклеотидов в концентрации 1 нг/мкл нагревали до 85 градусов, для этого эппендорф с раствором держали в горячей воде в течение 6 минут. Эту процедуру проводили для разворачивания молекул, так как они находятся в состоянии глобул. Для визуализации олигонуклеотидов и оценки их осаждаемости на поверхность подложки использовали АСМ.

В исследованиях в качестве подложек применяли серебро, термически напыленное в вакууме на поверхность слюды. На подложку наносили каплю олигонуклеотидов объемом 5 мкл. После чего ждали полного высыхания капли на подложке. Высыхание занимало примерно 60 минут.

Сначала в режиме прерывистого контакта получали АСМ-изображение олигонуклеотидов на подложке (рис. 1). Далее проводили анализ полученного АСМ-изображения для того, чтобы оценить как олигонуклеотиды располагались на подложке. Нам нужно было добиться наименьшего слипания молекул.

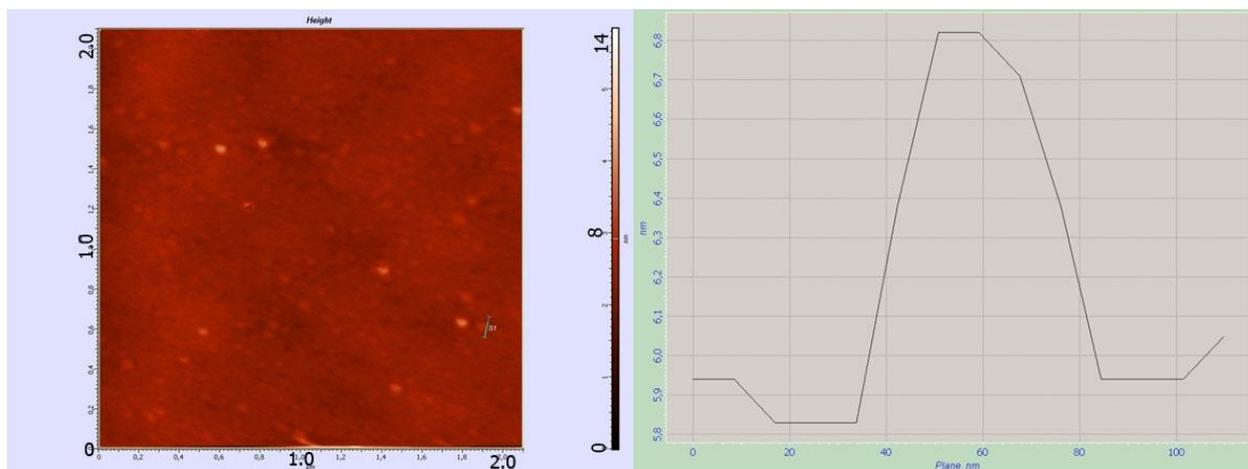


Рисунок 1. АСМ-изображение (слева) олигонуклеотидов dT₁₂, осажденных на серебряную подложку, и профиль (справа) сечения, проведенного по одной из молекул.

Затем этот же образец исследовали методом СТМ, используя режим туннельной спектроскопии, измеряли вольтамперные характеристики олигонуклеотидов. Сначала

получили СТМ-изображение поверхности подложки с напыленной на нее пленкой серебра и измерили её вольтамперную характеристику. После чего были исследованы олигонуклеотиды и получены их ВАХ (рис 2).

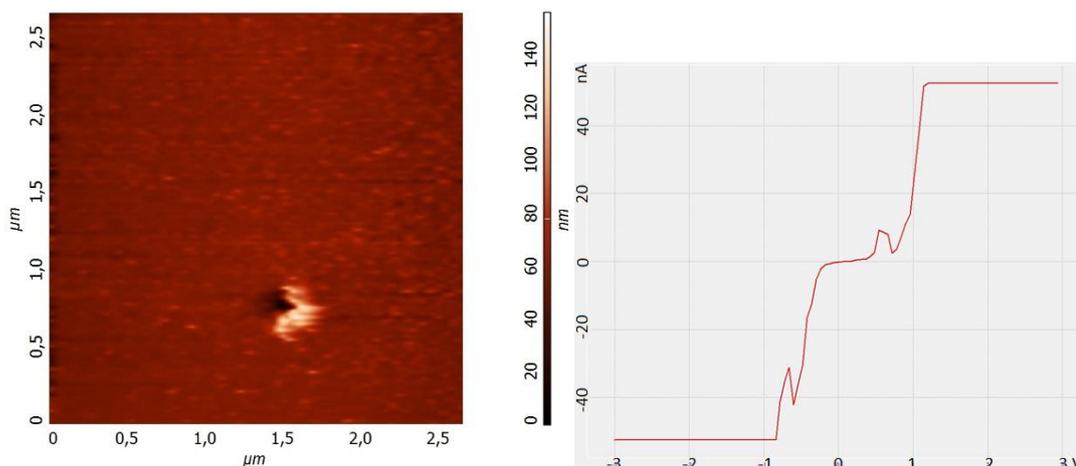


Рисунок 1. СТМ-изображение (слева) олигонуклеотидов dT12, осажденных на серебряную подложку, и ВАХ (справа).

Можно сказать, что проводимость исследуемых олигонуклеотидов ниже, чем проводимость серебряного напыления. Полученные данные в будущем могут быть использованы для сравнительного анализа проводимости других нуклеотидов.

Используйте следующий формат для ссылок (Авторы, Название журнала, номер тома, страницы, год; Авторы, Название книги, Издательство, страницы, год):

1. Т.И. Шарипов, Р.Р. Гарафутдинов, Р.З. Бахтизин, *Изв. РАН* **84**, 675 (2020).
2. В.А. Быков, М.И. Лазарев, С.А. Саунин, *Электроника: наука, технология, бизнес* **5**, 7 (2008).

Фазовая визуализация на основе интенсивности с помощью различных пространственных соотношений для задач лазерной физики

М.С. Ковалев, Н.Г. Сцепуро, Г.К. Красин, С.И. Кудряшов

Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, 119991, Москва, Россия
e-mail: m.s.kovalev@gmail.com

Фаза содержит информацию об исследуемом оптическом поле, которая часто может быть связана с профилем поверхности и показателем преломления объекта. Фазовая визуализация важна в биологических исследованиях клеток, которые практически невидимы в микроскопе светлого поля, но демонстрируют сильный фазовый контраст. Многие методы фазового контраста, как количественные, так и неколичественные, используют лазеры или специальное оборудование для получения фазовых измерений. Получение фазы путем вычислений на основе изображений, полученных с помощью традиционного оборудования для визуализации, такого как светлоспольный микроскоп, дает значительное экспериментальное преимущество. Таким образом, фазовые методы на основе интенсивности популярны во многих приложениях, от биологии до профилирования поверхности, и особенно в электронной и рентгеновской оптике, где оптические элементы трудно изготовить. Основной проблемой в получении полной информации о фазе (комплексной амплитуде света) является ограниченная возможность детектирования только интенсивности (модуля амплитуды) светового пучка.

Одним из наиболее распространенных способов обнаружения фазового аргумента комплексной амплитуды является пространственная фильтрация пучка с целью преобразования распределения фазового аргумента в распределение амплитуды. Первым такую возможность продемонстрировал Л. Фуко в 1859 году в своем методе, известном как "метод ножа Фуко". Преобразование распределения фазы в распределение интенсивности на основе принципов геометрической оптики осуществляется в датчиках волнового фронта Шак-Гартмана, датчиках кривизны, пирамидальных датчиках и т.д. В задачах, требующих высокого быстродействия оптических адаптивных систем, и/или не позволяющих использовать большие и дорогие вычислительные системы, актуально применение голографических датчиков волнового фронта.

Особенностью описанных выше методов является использование алгоритмов математической оптимизации для аппроксимации модели функции распределения фазы волнового фронта. Аргументами оптимизации являются весовые коэффициенты ортогональных двумерных функций представления кривизны луча, таких как полиномы Цернике, Чебышева, функции Карунена-Лоэва и др. Количество ортогональных функций, используемых для представления модели пучка, увеличивается с ростом требований к точности пространственного разрешения значений амплитуды и фазы светового пучка, что в свою очередь увеличивает размерность задачи оптимизации и снижает скорость обработки. Открытыми проблемами в этой области являются исследование путей увеличения скорости обработки данных за счет поиска эффективного метода решения задачи оптимизации с использованием быстрого модулятора света и матричного фотоприемника, а также реализация алгоритмов синтеза голографических фильтров с использованием многопоточных вычислений.

В этой связи представляют интерес исследование и разработка безинтерференционного метода, основанного на детектировании интенсивности пучка в нескольких плоскостях оптической системы и численном решении уравнения переноса интенсивности для восстановления значений комплекса в нужной плоскости оптической системы. В ряде наших работ [1-3] продемонстрирована эффективность этого метода для широкого круга задач лазерной физики.

1. I. Gritsenko, M. Kovalev, G. Krasin, et al., *Photonics* **8**, 177 (2021).
2. M. Kovalev, I. Gritsenko, N. Stsepuro, et al., *Sensors* **22**, 1765 (2022).
3. I.V. Gritsenko, M.S. Kovalev, N.G. Stsepuro, et al., *Laser Phys. Lett.* **19**, 076201 (2022).

Изменение формы наночастиц при старении коллоидного раствора, созданного лазерной абляцией металлических мишеней в воде

В.И. Пряхина, Б.И. Лисьих, Р.Р. Рахматова, Б.А. Логачева, В.Я. Шур

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

Морфология наночастиц металлов и их оксидов значительно влияет на их свойства, что привлекает внимание к расширению возможностей контроля форм и размеров при синтезе наноструктур. Лазерная абляция в жидкости не требует создания специальных условий и может использоваться для создания кристаллических наночастиц, способных к ориентированному росту.

Исследовалось изменение формы наночастиц оксидов Cu, Mn и Zn в результате старения коллоидных растворов. Синтез наночастиц производился путем сканирования чистых металлических мишеней в деионизированной воде излучением импульсного волоконного Yb-лазера с использованием сканирующей системы MiniMarker-M20 (длина волны 1064 нм, длительность импульса 100 нс, мощность до 20 Вт). Непосредственно после синтеза растворов наночастицы имели сферическую форму с диаметром 10-30 нм. Показано, что при старении коллоидных растворов оксидов Cu, Mn, Zn образуются вытянутые наночастицы в форме веретен и стержней в результате роста частиц за счет Оствальдовского созревания.

При старении изменение формы и размеров наночастиц оксида меди зависело от температуры. При продолжительном старении при температуре 25-35 °С наночастицы увеличивались в размере до 220 нм, сохраняя близкую к сферической форму с развитой поверхностью. При температурах 45-85 °С формировались вытянутые частицы в форме нановеретен длиной до 220 нм (Рис. 1а). Изменение формы наночастиц сопровождалось изменением состава от исходного Cu/Cu₂O на CuO. Исследование коллоидного раствора в процессе старения с помощью абсорбционной спектрофотометрии позволило описать кинетику изменения наночастиц Cu моделью Колмогорова-Мела-Джонсона-Аврами [1-3].

Для наночастиц оксида марганца старение при температурах в диапазоне от комнатной до 50 °С в течение суток приводило к формированию тонких стержней длиной до нескольких микрон (Рис. 1б). При этом нагрев исходного раствора до 90 °С позволял сохранить исходную сферическую форму наночастиц. Наночастицы ZnO в виде толстых коротких стержней формировались при нагреве коллоидного раствора до 90 °С в течение 1 ч (Рис. 1в).

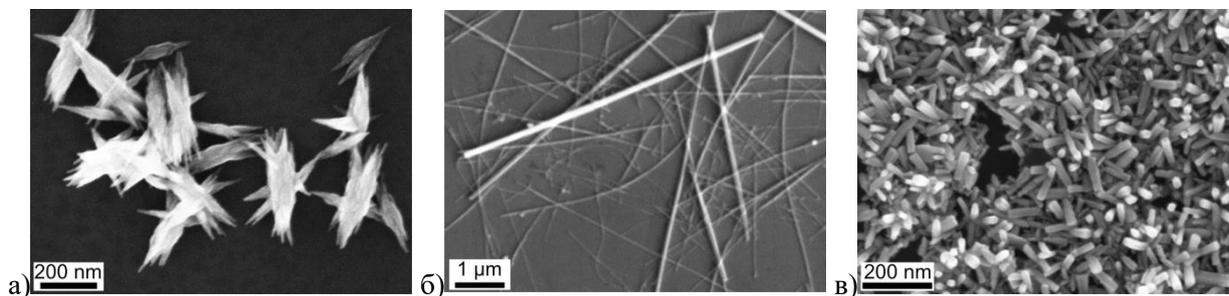


Рисунок 1. Формы наночастиц после старения: (а) медь, (б) марганец, (в) цинк.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда No 21-72-00116, с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ.

1. A.N. Kolmogorov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Ser. Math.* **3**, 355 (1937)
2. W.A. Johnson, R.F. Mehl, *Trans. Metall. Soc. AIME* **135**, 416 (1939);
3. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7**, 1103 (1939).

Физические и химические процессы, индуцированные лазерным излучением в микронных и субмикронных частицах. Оксидные электродные материалы литиевых аккумуляторов.

А.А. Рябин, А.А. Никифоров, Д.В. Пелегов

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

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) является популярным методом для анализа структуры в физике и химии твердого тела. Конфокальные микроскопы КРС относительно дешевы, не требуют расходных материалов и позволяют проводить исследования с субмикронным пространственным разрешением. Спектроскопию КРС относят к неразрушающим методам анализа структуры, но при этом возникает проблема, на которую зачастую не обращают внимания. Высокое пространственное разрешение требует концентрации лазерного излучения в малом объеме. И поскольку спектроскопия КРС основана на неупругом рассеянии света, то повышается вероятность того, что концентрированное лазерное излучение вызовет целый каскад преобразования энергии внутри исследуемого твердого тела и в результате объект исследования изменит свои свойства.

Помимо пространственной локализации лазерного излучения, на вероятность протекания сложных индуцированных лазерным излучением процессов влияют и свойства объекта исследования. Объектами данного исследования являются оксидные электродные материалы литиевых аккумуляторов. Обычно такие материалы являются порошками с частицами, чьи размеры близки к длине волны лазерного излучения. Проводя локальные исследования таких объектов необходимо помнить о различии формы, размера и дефектности разных частиц даже в порошках высокого качества.

Для изучения индуцированных процессов нами использовалось соотнесительное исследование отдельных частиц оксидных электродных материалов на КРС активных и пассивных подложках с использованием спектроскопии КРС и сканирующей электронной микроскопией. Было выявлено разнообразие индуцированных лазерным излучением процессов – аморфизация и декомпозиция, с сохранением формы частиц и с нетермическим расплавлением, с лазерной абляцией и без таковой.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект 22-22-00350 с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ.

Управление вектором намагниченности ферромагнитного слоя в двухслойной системе ферромагнетик/сегнетоэлектрик

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

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

В последние десятилетия 21 века огромный интерес во всем мире сосредоточен на сверхпроводящей спинтронике, так как очевидны перспективы её практического применения. Одним из базовых элементов сверхпроводящей спинтроники может оказаться сверхпроводящий спиновый клапан. Наши исследования направлены на создание сверхпроводящего спинового клапана на сегнетоэлектрической подложке. Управление сверхпроводящим током в такой системе будет происходить под действием электрического поля. Для этого очень важно отладить технологию управления вектором намагниченности ферромагнитного слоя в двухслойной системе ферромагнетик/сегнетоэлектрик. Это необходимо для изменения взаимной ориентации намагниченностей ферромагнитных слоев в полной структуре сверхпроводящего спинового клапана. Взаимное изменение векторов намагниченностей ферромагнитных слоев под действием электрического поля позволит контролировать температуру перехода в сверхпроводящее состояние в спиновом клапане.

Здесь мы исследовали двухслойные структуры ферромагнетик/сегнетоэлектрик. В качестве ферромагнитных материалов использовались железо (Fe), никель (Ni), кобальт (Co). Выбор данных материалов обусловлен, во-первых, использованием этих материалов в подобных исследованиях, во-вторых, их доступностью для применения для наших задач. В качестве сегнетоэлектрических подложек были использованы нелинейные кристаллы ниобата лития (LiNbO₃) различных срезов. Использовались подложки Z-cut, 41°Y-cut с хорошо отполированной поверхностью, то есть с минимальной шероховатостью.

Были приготовлены различные образцы двухслойных систем ферромагнетик/сегнетоэлектрик с варьируемыми толщинами ферромагнитных слоев в пределах от 5 до 10 нм на поверхности сегнетоэлектрической подложки ниобата лития различных срезов. Далее была проведена магнитная характеристика всех образцов при помощи магнитополяриметрического комплекса на основе магнитооптического эффекта Керра. Для всех серий образцов удалось пронаблюдать магнитные петли гистерезиса с насыщением в поле 50-100 Э, в зависимости от ферромагнитного материала.

Методом эффекта Керра удалось зарегистрировать изменение ориентации намагниченности ферромагнитного слоя при приложении электрического напряжения от 10 до 50 В. Исследования двухслойных структур ферромагнетик/сегнетоэлектрик с использованием сегнетоэлектрической подложки ниобата лития среза 41°Y-cut продолжаются.

Согласно нашим результатам, можно утверждать, что действием электрического поля удастся управлять вектором намагниченности ферромагнитного слоя в двухслойной системе ферромагнетик/сегнетоэлектрик.

Исследования поддержаны грантом РФФИ № 21-72-10178.

Магнитостимулированные эффекты в кристаллах триглицинсульфата

Е.С. Иванова, Е.А. Петржик, А.П. Еремеев, Р.В. Гайнутдинов,
А.В. Лашкова, А.Г. Иванова, Т.Р. Волк

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
117333, Москва, Россия
e-mail: ivanova.el.ser@gmail.com*

Влияние слабых магнитных полей на физические свойства немагнитных материалов исследуется более 30 лет. Наиболее подробно исследован эффект «магнитной памяти» - долговременной релаксации макроскопических свойств кристалла после кратковременного воздействия постоянного магнитного поля. В сегнетоэлектрических кристаллах триглицинсульфата (TGS) эффект магнитной памяти проявляется как изменение диэлектрических и родственных свойств в результате кратковременного воздействия магнитного поля [1, 2]. Магнитная память наиболее ярко проявляется в примесных кристаллах. В номинально чистом TGS эффект от воздействия магнитного поля возрастает в кристаллах, подвергнутых длительному воздействию переменного электрического поля («уставших»).

Спецификой кристаллов TGS является существование на свежем полярном (010) скеле наноскопического рельефа [3], который представляет собой удобный инструмент исследования сегнетоэлектрических свойств на наноскопическом уровне. Кинетика его релаксации может служить, в частности, качественной характеристикой специфичного для сегнетоэлектриков процесса усталости.

Представлены результаты исследования нанорельефа методом атомно-силовой микроскопии (AFM), его релаксации в процессе длительной переполяризации и в результате воздействия постоянного магнитного поля в различных кристаллах TGS: as-grown, «уставших», допированных примесью хрома (TGS+Cr). 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 контролировалась с помощью масс-спектрометрии. Для анализа однородности распределения Cr^{3+} на полярной поверхности (010) был выполнен рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализ (РЭА) образцов TGS+Cr. Образцы выдерживались в постоянном магнитном поле $B = 2$ Тл в течение 20 минут.

Результаты исследования релаксации нанорельефа сопоставлены с измерениями релаксации магнитоиндуцированного изменения диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$. Обнаружено, что изменения $\Delta\epsilon$ в исследуемых образцах TGS отличаются по величине, однако различия в кинетике релаксации как $\Delta\epsilon$, так и нанорельефа в кристаллах TGS не имеют принципиального характера.

На основании обнаруженной зависимости магнитоиндуцированных эффектов в кристаллах TGS от их состава можно предположить, что эти эффекты контролируются структурными дефектами.

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

- 1., R.V. Gainutdinov, et al., *JETP Letters* **106**, 97 (2017).
2. E.S. Ivanova et al., *Phys. Solid State* **59**, 569 (2017).
3. N.V. Belugina et al., *Crystallogr. Rep.* **56**, 1070 (2011).

Структурные, оптические и пьезоэлектрические свойства гидроксиапатита, модифицированного замещениями атомов кальция другими атомами

В.С. Быстров¹, Е.В. Парамонова¹, И.В. Лихачев¹, С.В. Филиппов¹, А.В. Быстрова¹,
Л.А. Авакян², С.В. Макарова³, Д.Д. Исаев³, Н.В. Булина³

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

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

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

Гидроксиапатит (ГАП) представляет собой биокерамический материал, широко используемый для различных медицинских применений, благодаря его естественной биосовместимости с костными и другими тканями организма человека, как минеральный компонент костей и зубов человека [1]. В настоящее время ГАП используют и в других целях, например, в качестве гетерогенного катализатора и в фото-катализе, как адсорбента и источник биотопливных элементов, в носителях для доставки лекарств и биоимиджинге.

Композиты ГАП с углеродными нанотрубками показали фотолюминесцентные свойства, которые делают их многообещающим материалом для визуализации клеток и мониторинга высвобождения лекарств [2]. Благодаря отличным фотолюминесцентным свойствам перспективны также применения композитов ГАП в оптоэлектронике (светоизлучающие диоды) [2]. Проведенные ранее исследования, моделирование и расчеты структуры и свойств ГАП показало, что многие из их свойств определяются наличием различных структурных дефектов (вакансий кислорода и гидроксильных групп, внедрений и замещений ионов различных атомов и атомных групп в структуре ГАП) [1, 3-5].

В данной работе рассмотрены модели, проведены расчеты и проанализированы структурные и физические свойства ГАП с замещениями атомов Са на другие атомы (Sr, Mg, Fe, Zn). Моделирование и расчеты свойств модифицированного ГАП, изменяющихся при замещении атомов Са, проводились методами теории функционала плотности (DFT) [1, 3, 5, 6]. Изучены также изменения структурных, механических и упругих свойств при замещениях: рассчитаны постоянные решетки и объема ячейки, значения объемного модуля и ряда упругих характеристик; методами молекулярной динамики дана оценка их температурной зависимости. Исследование оптических и пьезоэлектрических свойств ГАП проводятся DFT методами в комбинации с квантовыми полуэмпирическими методами расчета PM3 (HyperChem) и PM7, PM6-D3H4 (MOPAC); рассчитаны изменения ширины запрещенной зоны и пьезоэлектрических коэффициентов ГАП при этих замещениях. Полученные результаты анализируются в сравнении с данными [1, 2, 4]. Кроме того, показано, что изменения пьезокоэффициентов коррелируют с изменениями адгезии костных клеток. Известно, например, что легирование ГАП атомами Sr увеличивает адгезию костных клеток к поверхности ГАП [7]. Полученные результаты моделирования позволяют оценить влияние замещений атомов Са в ГАП на изменения его оптических, механических, пьезоэлектрических свойств и также его биосовместимости.

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

1. V. Bystrov, E. Paramonova, L. Avakyan, et al., *Nanomaterials* **11**, 2752 (2021).
2. E.X. Figueroa-Rosales, J. Martínez-Juárez, E. García-Díaz, et al., *Crystals* **11**, 832 (2021).
3. L. Avakyan, E. Paramonova, V. Bystrov, et al., *Nanomaterials* **11**, 2978 (2021).
4. N.V. Bulina, S.V. Makarova, S.G. Baev, et al., *Minerals* **11**, 1310 (2021).
5. L.A. Avakyan, E.V. Paramonova, J. Coutinho, et al., *J. Chem. Phys.* **148**, 154706 (2018).
6. V.S. Bystrov, L.A. Avakyan, E.V. Paramonova, José Coutinho, *J. Chem. Phys. C* **123**, 48 (2019).
7. C. Capuccini, P. Torricelli, E. Boanini, et al., *J. Biomed. Mater. Res., Part A* **89**, 594 (2009).

Микро- и наноструктуры на основе линейных и циклических дипептидов

Р.А. Ларионов¹, М.А. Зиганшин¹, С.А. Зиганшина²

¹Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
e-mail: radik.larionov@gmail.com

²Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, 420029, Казань, Россия

В настоящее время дипептиды активно изучаются благодаря тому, что на их основе могут быть получены разнообразные наноструктуры, обладающие биосовместимостью и низкой токсичностью. Данные структуры могут быть использованы при разработке трибоэлектрических материалов для наногенераторов, в качестве систем доставки лекарств в медицине и среды для нужд тканевой инженерии, в производстве светоизлучающих устройств и стабильных гидрогелей. Однако, несмотря на привлекательность данных строительных блоков методики получения наноструктур на их основе хорошо разработаны в основном для дифенилаланина. Популярным способом получения наноструктур на основе олигопептидов является их термическая обработка. Однако, при нагревании олигопептидов возможно протекание химических реакций с образованием других соединений, обладающих иными свойствами. Поэтому для корректного применения термической обработки в таких системах необходима информация о критических температурах, выше которых процессы самоорганизации олигопептидов, переходят в химические реакции. Еще одним популярным методом получения наноструктур на основе олигопептидов является их кристаллизация из растворов в различных индивидуальных растворителях или их смесей.

В связи с этим в настоящей работе методом атомно-силовой микроскопии было изучено влияние термической обработки на морфологию аморфных плёнок дипептидов L-лейцил-L-фенилаланин и L-фенилаланил-L-лейцин. Было установлено, что в результате нагрева на поверхности этих пленок формируются волокнистые структуры. Этот процесс, как было установлено, связан с циклизацией линейных дипептидов в твердой фазе.

Для циклических дипептидов *цикло*(аланил-аланил), *цикло*(лейцил-аланил), *цикло*(изолейцил-аланил), *цикло*(лейцил-валил) было изучено влияние типа используемого растворителя на форму образующихся микро и наноструктур. Было установлено, что при использовании в качестве растворителя гексафторизопропанола изученные циклические дипептиды формируют пластинчатые кристаллы. После замены растворителя на метанол *цикло*(лейцил-аланил) и *цикло*(изолейцил-аланил) формируют скрученные волокна, в то время как *цикло*(лейцил-валил) формирует иглоподобные структуры.

Полученные результаты могут быть полезны для развития методов получения наноматериалов на основе олигопептидов.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»)

Зависимость теплофизических свойств механохимически синтезированного гидроксиапатита от температуры обжига

Д.Д. Исаев^{1,2,3}, Н.В. Булина^{1,2}, Д.А. Самошкин⁴, В.С. Быстров²

¹Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, 630128, г. Новосибирск, Россия
e-mail: isaev@solid.nsc.ru

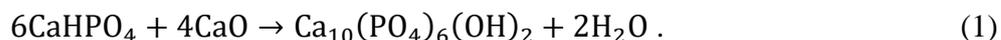
²Институт математических проблем биологии РАН — филиал ФИЦ Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, 142290, Пуцино, Россия

³Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, Россия

⁴Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, 630090, г. Новосибирск, Россия

Синтетический гидроксиапатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ГАП) – перспективный материал для создания биокерамики, поскольку его химический состав и структура идентичны минеральной составляющей костной ткани [1]. Кроме того, ГАП предоставляет широкие возможности по функционализации – приданию антибактериальных, каталитических, люминесцентных, магнитных или проводящих свойств материалу путём изменения стехиометрии и модификации структуры [2-4]. ГАП обладает высокой производственной технологичностью и обрабатываемостью, как в случае применения традиционных процессов керамической технологии, так и перспективных аддитивных технологий, позволяющих получать изделия с прецизионными параметрами, на начальной стадии оптимизировать геометрию имплантатов под особенности пациентов, контролировать микроструктуру керамики, упрощая и сокращая технологический процесс [5]. Реакция материала на способ обработки определяется комплексом его свойств, механических, реологических, теплофизических [6]. Понимание протекающих процессов в ГАП позволит создать модель поведения материала, и на основе неё выбрать наиболее эффективные режимы получения изделий.

В данной работе проведено исследование теплофизических свойств ГАП, полученного механохимическим способом синтеза в планетарной шаровой мельнице АГО-3 по реакции [7]:



Синтезированный порошок ГАП прессовался на гидравлическом прессе в таблетки диаметром 12,6 мм при давлении 3 тонны. Таблетки подвергались обжигу в воздушной атмосфере с выдержкой в течение 2 часов при температурах 800, 900, 1000, 1100 и 1200°C.

Для таблетированных образцов ГАП получены зависимости температуропроводности (α) и удельной теплоёмкости (c_p) от температуры в интервале 20 ÷ 800...1000°C в атмосфере аргона (99,992 об. %). Подробное описание методики измерений и экспериментальной установки изложено в работе [8]. С использованием измеренных значений и исходной плотности таблеток (ρ_0) была рассчитана теплопроводность (λ) ГАП по формуле:

$$\lambda = \alpha \rho_0 c_p . \quad (2)$$

Исследования показали, что предварительная термообработка (обжиг) таблетированных изделий приводит к росту плотности материала вследствие спекания частиц и роста размера кристаллитов. Зависимости теплофизических параметров от плотности термообработанных образцов представлены на Рисунке 1 (измерения при комнатной температуре) и Рисунке 2 (измерения при 800°C). Для всех образцов, кроме обожжённых при температуре 1200°C, с увеличением плотности материала наблюдается увеличение температуропроводности и теплопроводности. Для образца, прошедшего предварительную термообработку при 1200°C, несмотря на увеличение плотности материала, наблюдается падение величин исследуемых теплофизических характеристик. Это объясняется структурными преобразованиями в материале в процессе термообработки. ГАП в таком случае уже не является стехиометрическим, так как известно, что обжиг при

1200°C приводит к дегидроксилированию [9], а остывший материал является оксигидроксиапатитом с формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x$.

Таким образом, можно заключить, что уменьшение числа гидроксильных групп в структуре ГАП влияет на его теплофизические характеристики, а именно уменьшает его тепло- и температуропроводность.

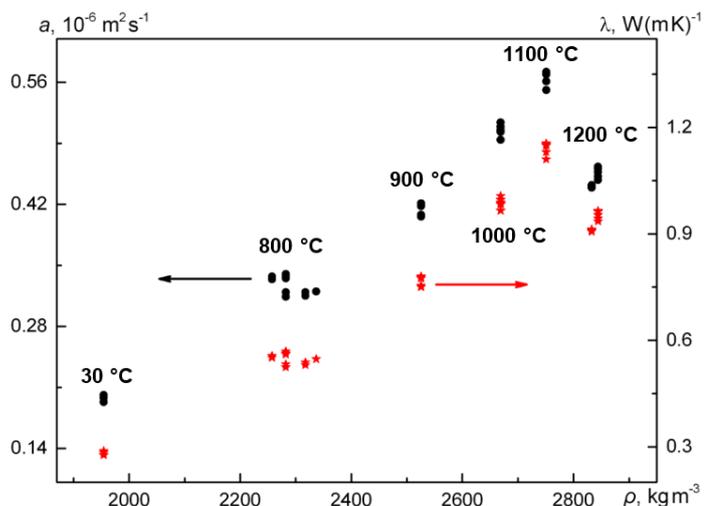


Рисунок 1. Зависимости температуропроводности (α) и теплопроводности (λ) при $T_{\text{ком}}$ от плотности материала (ρ).

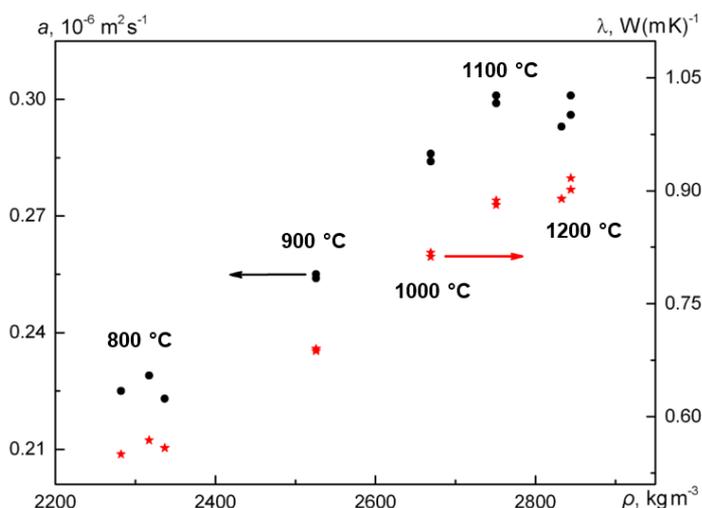


Рисунок 2 – Зависимости температуропроводности (α) и теплопроводности (λ) при 1075 К от плотности материала (ρ).

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда (РНФ) № 21–12–00251. Измерения теплофизических свойств выполнены в рамках государственного задания ИТ СО РАН 121031800219-2.

1. M. Šupová, *Cer. Int.* **8**, 41 (2015).
2. T. Tite, et al., *Materials* **11**, 11 (2018).
3. V.S. Bystrov, et al., *Appl. Catalysis B* **196**, 100 (2016).
4. E.X. Figueroa-Rosales, et al., *Crystals* **7**, 11 (2021).
5. Z. Chen, et al., *J. Eur. Cer. Soc.* **4**, 39 (2019).
6. N.V. Bulina, et al., *Materials* **18**, 14 (2021).
7. M.V. Chaikina, et al., *Cer. Int.* **14**, 45 (2019).
8. И.В. Савченко, и др., *Теплофизика и аэромеханика* **4**, 15 (2008).
9. N.V. Bulina, et al., *Minerals* **11**, 1310 (2021).

Исследование пьезоэлектрических свойств индивидуальных фибрилл коллагена I типа

Н.А. Давлеткильдеев^{1,2}, А.А. Александров²

¹Омский научный центр СО РАН, 644024, Омск, Россия

²Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077, Омск, Россия

e-mail: alexandrov.alex2000@mail.ru

Коллаген является основным компонентом соединительных тканей, особенно костной и хрящевой. Изучение физических свойств коллагена является важной задачей для биологии и медицины, решение которой позволит разработать новые методы диагностики и лечения заболеваний соединительной ткани, а также поможет предсказывать динамику развития таких заболеваний.

Цель работы – определение с помощью метода сканирующей силовой микроскопии пьезоотклика пьезоэлектрического модуля индивидуальных фибрилл коллагена I типа, выделенных из кости человека.

Коллаген выделялся из фрагмента бедренной кости человека путем последовательного растворения неорганического компонента кости в растворах ЭДТА-2Na и уксусной кислоты, последующей отмывки органического компонента и его ультразвукового диспергирования в этиловом спирте. Образцы индивидуальных коллагеновых фибрилл на подложке Au/SiO₂/Si получали путем их осаждения на подложку из спиртовой суспензии методом центрифугирования.

Для поиска и идентификации индивидуальных коллагеновых фибрилл использовался метод полуконтактной атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для определения пьезоэлектрического модуля использовалась сканирующая силовая микроскопия пьезоотклика (СМП) в режиме Dual AC Resonance Tracking (DART). Пьезоэлектрический отклик в вертикальном направлении перпендикулярно оси фибрилл возбуждался приложением переменного напряжения между зондом и подложкой с амплитудой 2 В. При такой конфигурации измеряемым параметром являлся компонент тензора пьезомодуля d_{15} фибриллы. Все измерения выполнялись на сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D SA (Asylum Research) с использованием зондовых датчиков NSG01 и CSG10 (NT-MDT SI).

Идентификация и оценка структурного состояния фибрилл коллагена производилась путем определения их морфологических характеристик и периода поперечной исчерченности. На Рисунке 1 представлен пример АСМ изображения индивидуальной фибриллы и ее продольного профиля, демонстрирующие поперечную исчерченность фибриллы, период которой составил в среднем $68,6 \pm 2,2$ нм.

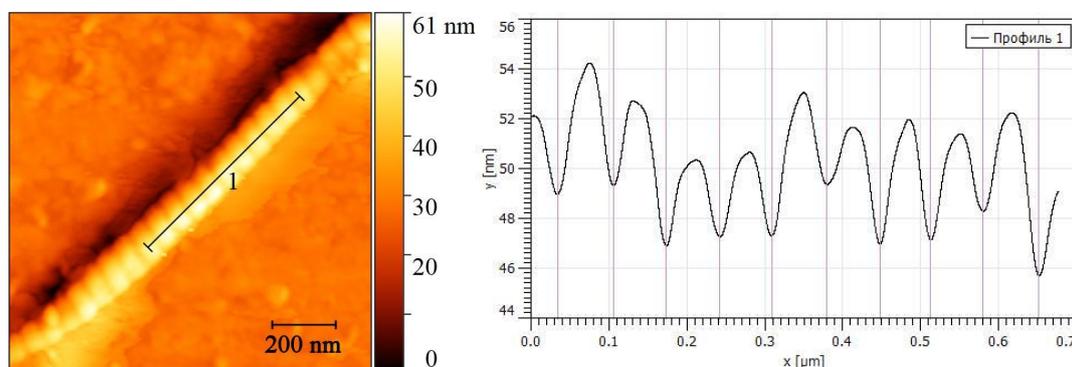


Рисунок 1. АСМ изображение фибриллы коллагена (слева), профиль изображения вдоль линии 1 (справа). Период поперечной исчерченности фибриллы составляет $D = 68,6 \pm 2,2$ нм.

На Рисунке 2 показан пример рельефного изображения фибриллы в контактном режиме сканирования и амплитудное изображение пьезоотклика фибриллы, полученное в режиме DART. Ненулевой амплитудный сигнал от подложки обусловлен вкладом электростатических сил в суммарную амплитуду колебаний кантилевера. Амплитудный сигнал от фибриллы, превышающий сигнал от подложки, является сигналом пьезоотклика фибриллы. На основе определения разности сигналов от подложки и от фибрилл с учетом амплитуды приложенного напряжения была рассчитана величина пьезоэлектрического модуля коллагеновых фибрилл, которая составила в среднем $6,0 \pm 0,8$ пм/В.

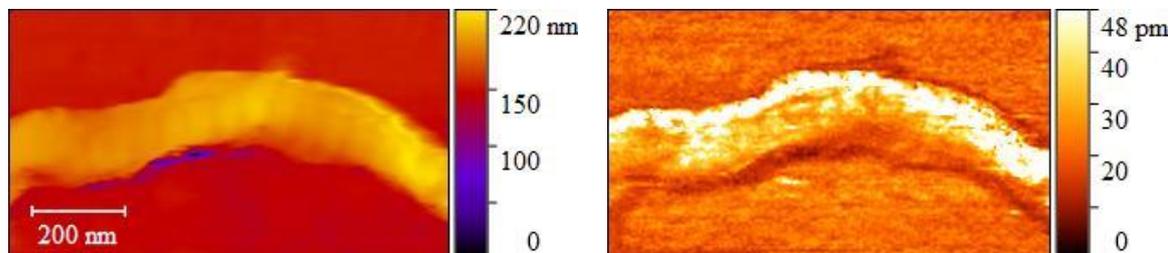


Рисунок 2. Рельефное изображение (слева) и амплитудное изображение пьезоотклика (справа) фибриллы коллагена, полученные методом СМП в режиме DART.

Необходимо отметить, что в литературе приводится значительный разброс в величине пьезомодуля коллагена I типа. Для компонента тензора пьезомодуля d_{15} разброс величин составляет от 0,5 до 9 пм/В. В таблице 1 для сравнения приведены литературные данные с наиболее близко лежащими величинами пьезомодуля к результатам данной работы.

Таблица 1. Сравнение результатов определения пьезоэлектрического модуля

Работа	d_{15} , пм/В	Материал	Метод
Halperin et al. [1]	$8,2 \pm 0,5$	Большеберцовая кость человека	Латеральная СМП
Denning et al. [2]	$6,21 \pm 2,93$	Сухожилие хвоста крысы	Вертикальная и латеральная СМП
Данная работа	$6,0 \pm 0,8$	Бедренная кость человека	Вертикальная СМП

Таким образом, в работе отработаны методики экстракции и очистки коллагеновых фибрилл из кости человека, а также осаждения индивидуальных фибрилл на подложку. Методом АСМ получены изображения индивидуальных фибрилл коллагена, демонстрирующие сохранность их структурных характеристик, что подтверждается соответствием величины периода поперечной исчерченности фибрилл ($68,6 \pm 2,2$ нм) известным литературным данным. Методом СМП в режиме DART измерен пьезоотклик индивидуальных коллагеновых фибрилл и определена величина ее пьезоэлектрического модуля, которая составила в среднем $6,0 \pm 0,8$ пм/В. Полученное значение пьезоэлектрического модуля фибрилл коллагена I типа количественно согласуется с определенным числом литературных данных.

1. С. Halperin, S. Mutchnik, A. Agronin, et al., *Nano Lett.* **4**, 1253 (2004).
2. D. Denning, J.I. Kilpatrick, E. Fukada, et al., *ACS Biomater. Sci. Eng.* **3**, 929 (2017).

Биосовместимые магнитоэлектрические нанороботы для тераностики

Р.В. Чернозем, М.А. Сурменова, А.Л. Холкин, Р.А. Сурменев

Томский политехнический университет, 634034, Томск, Россия
e-mail: r.chernozem@mail.ru

Введение. Проблема контролируемой адресной доставки противораковых препаратов является актуальной. В связи с этим учёные и врачи всё чаще обращаются к применению различных наноносителей, в особенности, на основе магнитных материалов. Магнитные наночастицы (НЧ) способны обеспечить адресную доставку лекарств с помощью внешнего магнитного поля. Однако, применение поля для контроля кинетики высвобождения лекарств является трудной научно-технической задачей, а в случае пассивного механизма высвобождения лекарств – локальные адресные физиологические условия (температура, pH и т.д.) могут неконтролируемо изменяться [1]. Вследствие этого внимание учёных обращено к магнитоэлектрическим (МЭ) материалам в качестве потенциальных наноносителей. Наиболее часто МЭ наночастицы имеют структуру «ядро-оболочка», где оболочка представляет собой сегнетоэлектрическую (или пьезоэлектрическую) фазу, а ядро – магнитострикционную. Благодаря такому сочетанию фаз МЭ наночастицы способны осуществлять адресную доставку противораковых препаратов и позволяют контролировать кинетику их высвобождения с помощью внешнего магнитного поля [2]. К сожалению, большинство известных МЭ НЧ разработано с применением токсичных материалов, как Co, Ni и т.д. Более того, влияние параметров синтеза, а также предварительной функционализации поверхности ядер, на морфологию, структуру и физические свойства МЭ НЧ не изучены. Таким образом, цель работы заключается в разработке и исследовании морфологии, состава, структуры и магнитных свойств биосовместимых МЭ НЧ, сформированных с помощью гидротермального метода.

Материалы и методы. В качестве ядер был использован биосовместимый MnFe_2O_4 (MFO), обладающей высокой намагничённостью насыщения [3]. В свою очередь, сегнетоэлектрическая оболочка была разработана на основе биосовместимой керамики $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BCZT), демонстрирующей сравнимый со свинец-содержащей керамикой пьезоотклик и более высокий по сравнению с BaTiO_3 [4]. МЭ НЧ были получены поэтапным синтезом ядер и оболочки с помощью гидротермального метода с коэффициентом заполнения автоклава 0,7. Перед формированием оболочки ядра MFO предварительно функционализировались с помощью гидрофильного поливинилпирролидона (ПВП) или гидрофобной олеиновой кислоты (ОК). Сформированные МЭ НЧ подвергались лиофильной сушке в течение 24 ч после синтеза.

Морфология и структура полученных МЭ НЧ были изучены с помощью, растровой (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), соответственно. Для исследования фазового состава образцов использовался метод рентгенофазового анализа (РФА). Магнитные свойства НЧ были изучены с помощью магнитометра вибрации образца.

Результаты. Анализ РЭМ-изображений позволил установить закономерности формирования НЧ MFO различных размеров и геометрии. Так, увеличение времени синтеза с 3 до 12 ч при 180 °С приводит к изменению морфологии ядер MFO с квазисферической на стержневидную с последующим формированием агломератов и роста размеров НЧ. Увеличение температуры синтеза с 180 до 200 °С позволяет сократить время формирования стержневидных НЧ вдвое с 12 до 6 ч. Образцы, содержащие стержневидные НЧ, показывают наибольшую намагничённость насыщения (более $66,4 \pm 3,3$ эме/г).

Применение ПЭМ позволило впервые установить успешное формирование МЭ НЧ структуры «ядро-оболочка» (Рис. 1) с помощью гидротермального метода. Однако, в случае нанесения ПВП на поверхность MFO, наблюдается формирование отдельных НЧ BCZT на поверхности МЭ НЧ по сравнению с ядрами, стабилизированными ОК В свою очередь, РФА позволил установить наличие магнитной фазы шпинели MFO, а также

сегнетоэлектрической BCZT фазы. Также, установлено, что функционализация поверхности ядер не оказывает значительного влияния на их намагниченность насыщения, однако, приводит к увеличению содержания фазы Fe_2O_3 и формированию оболочки BCZT на поверхности ядер и, как следствие, значительному снижению намагниченности насыщения ядер MFO от 62 до 18 эме/г.

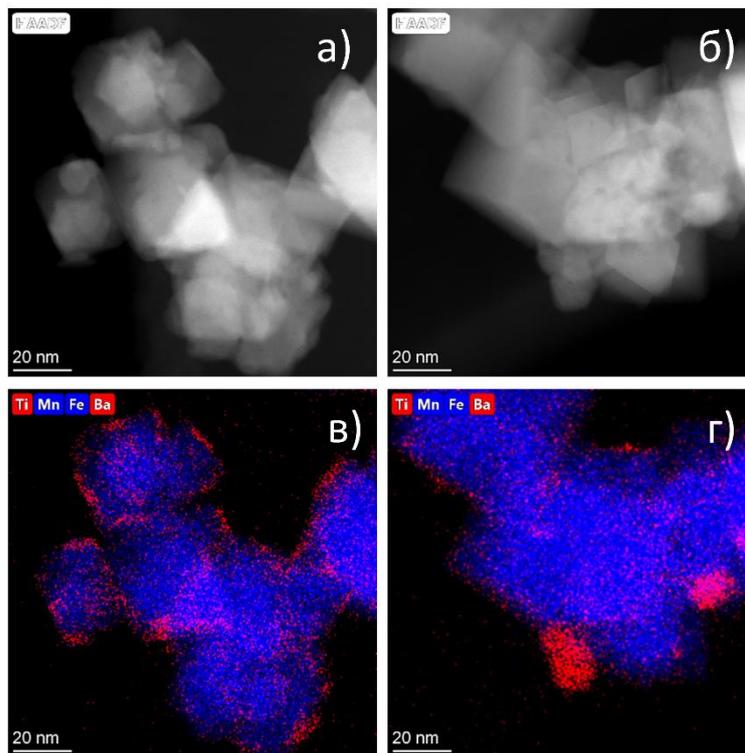


Рисунок 1. (а,б) ПЭМ-изображения и (в,г) картирование элементного состава для разработанных МЭ НЧ на основе ядер MFO, функционализированных (а, в) ОК и (б, г) ПВП.

Заключение

Результаты исследования позволили установить закономерности формирования ядер MnFe_2O_4 и МЭ НЧ «ядро-оболочка» гидротермальным методом. В зависимости от области биомедицинского применения возможен контроль формы, размера и магнитных свойств МЭ НЧ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение №075-15-2021-588 от 1.06.2021).

1. A. Halder, Y. Sun, *Biosensors and Bioelectronics* **139**, 111334 (2019).
2. F. Mushtaq, H. Torlakcik, M. Hoop, et al., *Adv. Functional Materials* **29**, 1808135 (2019).
3. L. Zhen, K. He, C.Y. Xu, W.Z. Shao, *J. Magn. Magn. Mat.* **2**, 2672 (2008).
4. W. Liu, X. Ren, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 257602 (2009).

Влияние сегнетоэлектрической поляризации и дефектов на электронные и магнитные свойства гетероструктуры сегнетоэлектрик/антиферромагнетик: DFT исследование

И.И. Гумарова^{1,2}, Р.Ф. Мамин^{1,2}

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

e-mail: iiriyanzina@kpfu.ru

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

Известно, что величина намагниченности в гетероструктуре $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ очень мала и составляет порядка $0.2 \mu\text{B}/\text{Ti}$ [1]. Недавно для усиления интерфейсного магнетизма было предложено использовать магнитные изоляторы в составе гетероструктур для индуцирования спин-поляризованного двумерного электронного газа (2DEG) на интерфейсе [2,3]. Еще более перспективным здесь является манипулирование им с помощью электрического поля, т. е. реализация обратного магнитоэлектрического эффекта с помощью сегнетоэлектриков в составе гетероструктуры. Было предложено использовать антиферромагнетик (AFM) в качестве источника магнетизма, и сегнетоэлектрик - для манипулирования интерфейсными состояниями.

В настоящей работе в качестве модельной системы была исследована гетероструктура $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$ (LMO/BTO) вдоль направления [001], в составе которой есть антиферромагнетик А-типа и сегнетоэлектрик. Основываясь на расчетах теории функционала плотности (DFT), были исследованы возможности появления спин-поляризованного 2DEG в гетероструктуре LMO/BTO. Было исследовано влияние толщины сегнетоэлектрического слоя и поляризации на электронные и магнитные состояния интерфейса гетероструктуры. Для этого были произведены расчеты по определению спин-поляризованных спектров плотности состояний гетероструктуры BTO/LMO без наложенной поляризации (P_0) и с сегнетоэлектрическими поляризациями по направлению к интерфейсу (P_{down}) и поверхности (P_{up}). Наконец, исследовано влияние кислородных вакансий, расположенных в разных слоях, на электронные и магнитные свойства.

Было продемонстрировано, что система LMO/BTO без наложенной поляризации остается полупроводником вплоть до 6 верхних слоев BTO, с пренебрежимо малой шириной запрещенной зоны ~ 0.2 эВ, которая медленно убывает, асимптотически приближаясь к нулю. Было показано, что сочетание сегнетоэлектрической поляризации и антиферромагнетизма может влиять на спин-поляризованные состояния 2DEG, в частности, наложенная поляризация с магнитными диполями, направленными к поверхности гетероструктуры, может изменить полупроводниковое состояние на проводящее. Кроме того, было показано, что проводящее состояние на интерфейсе может быть вызвано также наличием кислородных вакансий.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в соответствии с исследовательским проектом № 21-12-00179.

1. I.I. Piyanzina, V. Eyert, Yu.V. Lysogorskiy et al., *J. Phys.: Cond. Matter* **31**, 29 (2019).
2. V.V. Kabanov, I.I. Piyanzina, Yu.V. Lysogorskiy et al., *Mater. Res. Express* **7**, 5 (2020).
3. Y. Weng, W. Niu, X. Huang et al., *Phys. Rev. B* **103**, 214101 (2021).

Фазовые переходы в твердых растворах $TbFe_{3-x}Ga_x(VO_3)_4$

С.Н. Крылова¹, А.С. Крылов¹, И.А. Гудим¹, А.Н. Втюрин^{1,2}

¹Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, Красноярск, Россия
e-mail: slanky@iph.krasn.ru

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», 660074, Красноярск, Россия

Кристаллы ферробората тербия с замещением железа на галлий принадлежат к наиболее интересному семейству мультиферроиков со структурой хантита. Эти кристаллы могут быть использованы в механизмах управления электрическими и магнитными свойствами материалов [1,2].

В работе были синтезированы монокристаллы твердых растворов $TbFe_{3-x}Ga_x(VO_3)_4$ ($x=0, 0.54, 0.39, 0.37$). Выполнены температурные исследования монокристаллов твердых растворов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света в интервале температур от 8 до 350 К. Во всех исследуемых образцах наблюдались спектральные аномалии характерные для конденсации мягких мод. В поведении конденсирующихся мягких и некоторых жестких высокочастотных мод наблюдается небольшое смещение при низких температурах, связанное с магнитоупругим взаимодействием параметров порядка. На Рисунке 1 приведена зависимость температуры структурного перехода в твердых растворах $TbFe_{3-x}Ga_x(VO_3)_4$ от содержания галлия (x).

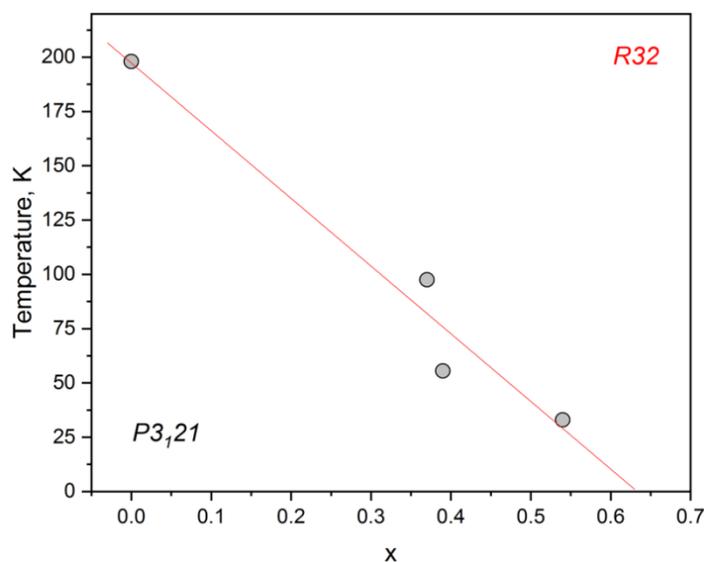


Рисунок 1. Фазовая диаграмма: зависимость температуры структурного перехода в твердых растворах $TbFe_{3-x}Ga_x(VO_3)_4$ от содержания галлия.

Увеличение концентрации атомов Ga в твердых растворах приводит к понижению температуры структурного перехода из фазы R32 в фазу $P3_121$.

При проведении исследований использовалось оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Авторы благодарны РФФИ, Правительству Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта грант № 20-42-240009 p_a_Красноярск.

1. А.М. Kadomtseva, Y.F. Popov, G.P. Vorob'ev, et al., *Low Temp. Phys.* **36**, 511 (2010).
2. A.N. Vasiliev, E.A. Popova, *Low Temp. Phys.* **32**, 735 (2006).

Влияние давления на диэлектрический отклик молекул воды в берилле

В.А. Абалмасов

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

Молекулы воды в берилле образуют частично заполненную периодическую решётку Браве (Рис. 1) и взаимодействуют друг с другом исключительно через электростатическое взаимодействие дипольных моментов. Данное взаимодействие должно было бы привести к антисегнетоэлектрическому упорядочению диполей вдоль вертикальной оси c и упорядочению в плоскости ab при температурах порядка нескольких Кельвинов. Однако неполное заполнение решётки вкупе с туннелированием диполей между шестью выделенными направлениями, определяемыми относительно слабым взаимодействием молекул воды с кристаллом, препятствуют этому. Тем не менее, подобно известному квантовому параэлектрику SrTiO_3 , близость фазового перехода при низких температурах проявляется в особенности диэлектрической проницаемости (ДП) подсистемы молекул воды в кристалле описываемой формулой Баррета [1]:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{C}{\frac{T_1}{2} \coth \frac{T_1}{2T} - T_c} \quad (1)$$

В работе [2] было исследовано влияние гидростатического давления на зависимость ДП молекул воды в берилле от температуры. Для уменьшения квантовых эффектов был выбран кристалл, содержащий молекулы тяжёлой воды D_2O . Было показано, что измеряемый диэлектрический отклик хорошо соответствует результатам численного моделирования методом Монте-Карло (Рис. 2).

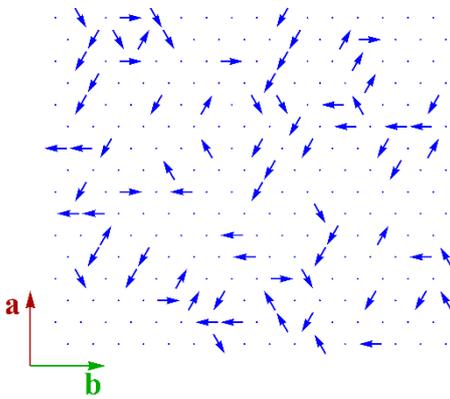


Рисунок 1. Схематическое изображение диполей воды в порах берилла в плоскости ab при нулевой температуре. Заполнение пор 30%

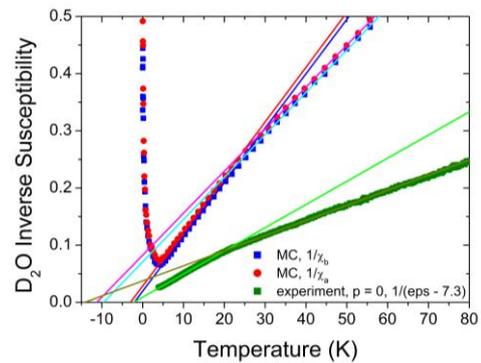


Рисунок 2. Обратная диэлектрическая восприимчивость диполей воды в берилле измеренная при нулевом давлении и по данным моделирования Монте-Карло.

При увеличении давления возрастает квантовая температура T_1 , получаемая из подгонки экспериментальной зависимости ДП от температуры формулой Баррета (Рис. 3). Это указывает на возрастающую роль квантовых эффектов, связанных с туннелированием молекул воды в азимутальном потенциале внутри поры, как следствие уменьшения амплитуды этого потенциала (Рис. 4). При давлениях около 4 ГПа происходит насыщение T_1 , что говорит о полном сглаживании потенциала.

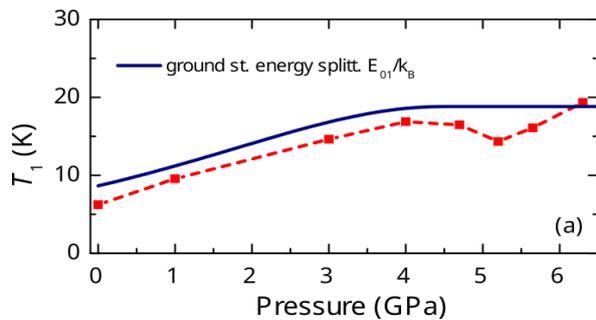


Рисунок 3. Зависимость квантовой температуры из подгонки ДП молекул воды в берилле формулой Баррета от давления. Сплошная линия - расщепления энергии основного состояния в азимутальном потенциале.

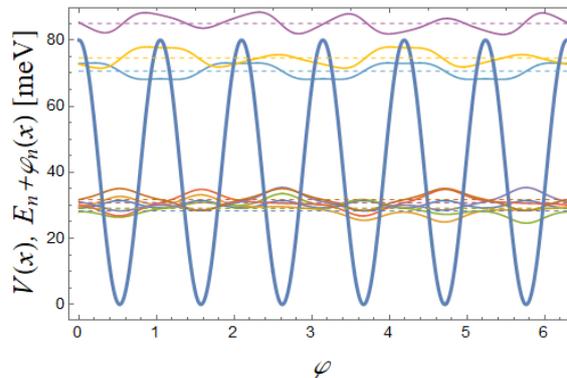


Рисунок 4. Азимутальный потенциал для диполей воды в порах берилла; уровни энергии и волновые функции в нём.

На микроскопическом уровне мы связываем квантовую температуру T_1 в формуле Баррета (1) с расщеплением основного состояния молекул воды в азимутальном потенциале (Рис. 4). Зависимость этого расщепления от давления хорошо согласуется с зависимостью от давления параметра T_1 формулы Баррета, полученного из подгонки экспериментальных данных (Рис. 3). Наши вычисления позволяют также определить амплитуду азимутального потенциала при нулевом давлении составляющую около 80 мэВ и наилучшим образом соответствующую экспериментальным данным (Рис. 4).

Ситуация в целом аналогична сегнетоэлектрикам типа порядок-беспорядок семейства KN_2PO_4 , где приложение гидростатического давления также уменьшает потенциальный барьер между двумя возможными положениями протона на водородной связи, что приводит к увеличению вероятности их туннелирования и подавлению фазового перехода [3]. Изотропное сжатие кристалла берилла затрудняет упорядочение молекул воды, находящихся в его порах, при низких температурах.

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

1. B.P. Gorshunov, V.I. Torgashev, E.S. Zhukova, et al., *Nature Commun.* **7**, 12842 (2016).
2. Y.T. Chan, E. Uykur, M.A. Belyanchikov, et al., *Phys. Rev. Research* **4**, 023205 (2022).
3. V.A. Abalmassov, *Ferroelectrics* **501**, 57 (2016).

Фононная и релаксационная динамика в высокотемпературных Рамановских спектрах релаксорного сегнетоэлектрика PMN

Н.К. Деретц¹, А.И. Федосеев¹, С.Г. Лушников¹, J.-H. Ko², R.S. Katiyar³

¹Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН, 194021, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: nikita.derets@gmail.com

²Университет Халлим, 200-702, Чхунчхон, Республика Корея

³Университет Пуэрто-Рико, 00931-3343, Сан-Хуан, США

На сегодняшний день магний-ниобат свинца ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ или PMN), являясь примером модельного релаксорного сегнетоэлектрика, остаётся объектом активных исследований. Данное соединение, принадлежащее к семейству сложнокомпонентных перовскитов с общей формулой $\text{AB}'\text{V}''\text{O}_3$, демонстрирует ряд характерных для данного класса соединений особенностей: широкую, частотно-зависимую температурную аномалию диэлектрического отклика (T_m), аномалии сигнала акустической эмиссии в окрестности $T^* \approx 400$ К, отклонение от линейной зависимости показателя преломления (T_B) [1]. Симметрия кристалла остается кубической вплоть до гелиевых температур. Высокотемпературная эволюция Рамановских спектров первого порядка, происхождение которых в релаксорных сегнетоэлектриках в том числе в PMN до сих пор остаётся предметом дискуссий [1], малоизучена. Это мотивировало нас провести детальные исследования как длинноволновых фононов, так и релаксационной подсистемы кристалла PMN с помощью Рамановского рассеяния света в диапазоне температур от 1100 К до 300 К.

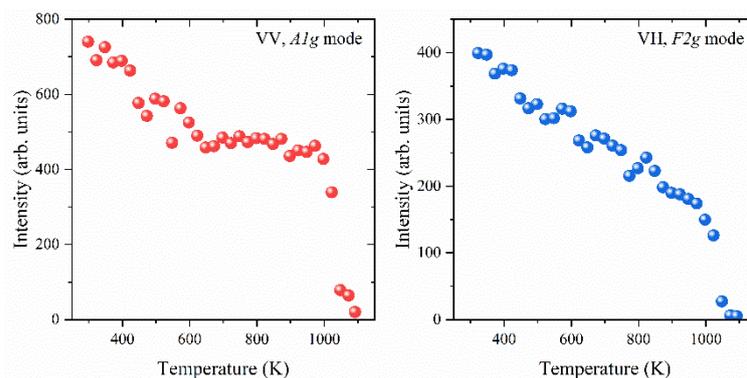


Рисунок 1. Температурные зависимости интенсивностей $A1g$ и $F2g$ линий в VV и VH поляризованных спектрах рамановского рассеяния монокристаллов PMN.

В работе представлены результаты экспериментов по Рамановскому рассеянию света в монокристаллах PMN, выращенных с помощью метода Чохральского. В качестве образцов использовалась отполированная пластинка с ориентацией по основным кристаллографическим направлениям. Измерения проводились с помощью спектрометра Jobin-Yvon T64000 Triple-mate. В экспериментах использовалась обратная геометрия рассеяния, в качестве источника излучения применялся аргоновый лазер Coherent Innova 99 с длиной волны 514.5 nm. Образец был помещен в нагревательную камеру Linkam TS1500, которая позволяла поддерживать температуру с точностью ± 1 градус. Полученные в ходе экспериментов спектры рассеяния света включали в себя четыре основные линии, две в скрещенных (VH) и две в параллельных (VV) поляризациях и широкую и интенсивную компоненту квазиупругого рассеяния света, центрированную на нулевой частоте. Наблюдаемые спектры подобны тем, что были опубликованы ранее [2]. В работе рассматривались и анализировались температурные зависимости основных фононных линий и квазиупругого рассеяния света. При анализе данных проводилась коррекция на фактор Бозе Эйнштейна. Среди основных особенностей, которые были обнаружены в ходе экспериментов можно отметить исчезновение спектра первого порядка в окрестности 950 К

(Рис.1), существование квазиупругого рассеяния света в диапазоне наблюдения фононных линий первого порядка, и его аномалиями в окрестности основных особенностей в высокотемпературной динамике решетки PMN (Рис.2).

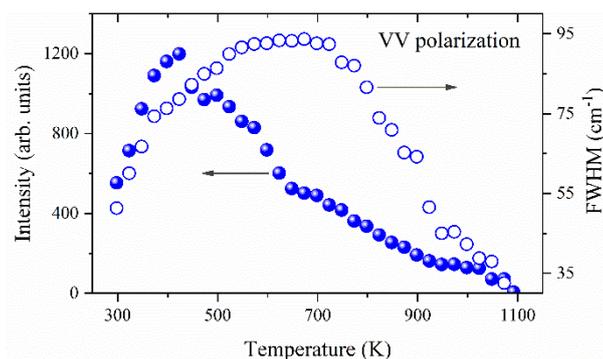


Рисунок 2. Температурные зависимости интенсивности и полной ширины на полувысоте квазиупругого рассеяния света в Рамановских спектрах монокристаллов PMN.

Нами было показано, что фононная динамика в PMN определяется смещением ионов свинца из вайкоповских позиций перовскита [3, 4] и неэквивалентностью кислородных октаэдров, содержащих ионы магния или ниобия. Появление рамановских линий первого порядка в окрестности 950 К связана с проявлением беспорядка в В подрешетке перовскита, который динамически компенсируется в высокотемпературной фазе PMN. Это явление наблюдалось во многих частично разупорядоченных перовскитах $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (PMT) [5], $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN) [5], $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PIN) [6], $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (BMT) [7]. Квазиупругое рассеяние света определяется динамикой локальных искажений решетки и соответствующими релаксационными механизмами. В работе обсуждаются известные из диэлектрических и терагерцовым измерений релаксационные механизмы, они сопоставляются с полученными нами данными по временам релаксаций и энергиям активаций.

1. R.A. Cowley, S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, et al., *Adv. Phys.* **60**, 229 (2011).
2. I.G. Siny, S.G. Lushnikov, R.S. Katiyar, E.A. Rogacheva, *Phys. Rev. B* **56**, 7962 (1997).
3. P. Bonneau, P. Garnier, E. Husson, A. Morrel, *Mat. Res. Bull.* **24**, 201 (1989).
4. T. Egami, E. Mamontov, W. Dmowski, S.B. Vakhrushev, *Fundamental Physics of Ferroelectrics* (AIP Conference Proceedings), 48-54 (2003).
5. I.G. Siny, T.A. Smirnova, *Ferroelectrics* **90**, 191 (1989).
6. A. Kania, K. Roleder, G.E. Kugel, M. Hafid, *Ferroelectrics* **35**, 75 (1992).
7. R. Tao, I.G. Siny, R.S. Katiyar, R. Guo, A.S. Bhalla, *J. Raman Spectr.* **27**, 873 (1996).

Градиентная керамика BiFeO_3 под воздействием плазменного потока

С.Х. Гаджимагомедов¹, Н.М.-Р. Алиханов¹, А.Э. Рабаданова¹, Р.М. Эмиров¹,
Д.К. Палчаев¹, Ж.Х. Мурлиева¹, М.Х. Гаджиев², П.М. Сайпулаев¹, М.В. Ильичев²

¹Дагестанский государственный университет, 36700, Махачкала, Россия
e-mail darkusch@mail.ru

²Объединенный институт высоких температур РАН, 125412, Москва, Россия

Интерес к мультиферроикам в наноструктурированном виде с каждым годом растет [1,2]. Наиболее популярным соединением этого класса является феррит висмута (BiFeO_3) со структурой перовскита с пространственной группой $R3c$. В практическом плане особый интерес представляют градиентные керамические материалы, имеющие изменяющиеся свойства от поверхности к объему. Для изготовления таких керамик эффективно применяется методы плазменной обработки поверхности материала [2]. В работе изготовлена градиентная наноструктурированная керамика состава BiFeO_3 путем воздействия потоком плазмы аргона. Плазменная обработка осуществлялась на расстоянии ~ 25 мм в течение ~ 20 сек при удельном тепловом потоке ~ 0.05 кВт/см². На Рисунке 1 приведена морфология при различных увеличениях керамики (с торца). После воздействия плазмой аргона поверхностный слой керамики (Рис. 1, область Б) превращается в высокопористую каркасную структуру с монокристаллическим сопряжением зерен. Размер пор достигает до ~ 250 мкм. Виден плавный переход (Рис. 1) от одной пористой структуры к другой с образованием согласующегося слоя.

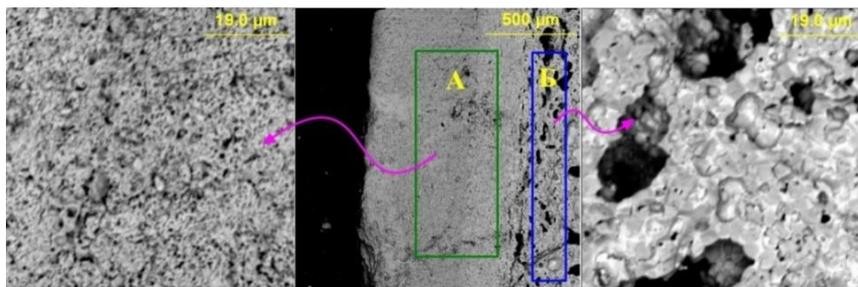


Рисунок 1. Морфологии при различных увеличениях керамики BiFeO_3 после воздействия.

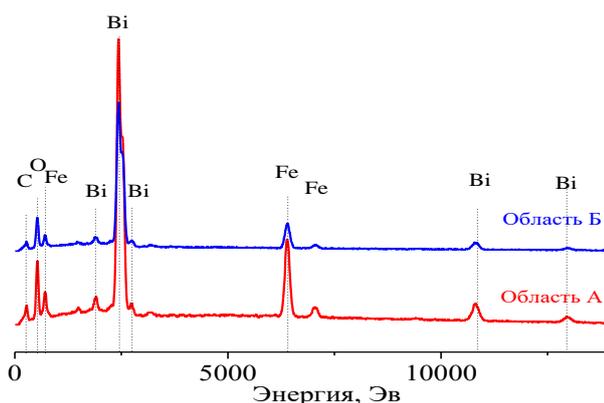


Рисунок 2. Элементный состав керамики BiFeO_3 после воздействия (Обозначение областей соответствует Рис.1.).

Согласно элементному анализу (Рис. 2), в области воздействия (область Б) обнаружено небольшое уменьшение содержания железа (с $\sim 11\%$ до $\sim 7\%$).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-08-00242А и частично Гос. задания FZNZ-2020-0002.

1. D. V. Karpinsky et al., *Cer. Int.* **47**, 5399 (2021).
2. S. Kh. Gadzhimagomedov et al., *J. Phys. Conf. Ser.* **1923**, 012007 (2021).

Моделирование атомного упорядочения в перовскитах при помощи метода Монте-Карло

Н.В. Тер-Оганесян

НИИ физики, Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: teroganesyana@sfedu.ru

Кристаллический класс перовскита с общей химической формулой ABO_3 является универсальной платформой для создания новых материалов, обладающих разнообразными физическими свойствами. Богатство соединений со структурой перовскита обусловлено широкими возможностями замещения атомов в обеих катионных подрешетках A и B . Катионное замещение приводит к огромному разнообразию соединений, твердых растворов и их свойств. Так в недавнем обзоре приведено более тысячи перовскитов типа $AB_{1/2}B'_{1/2}O_3$ [1].

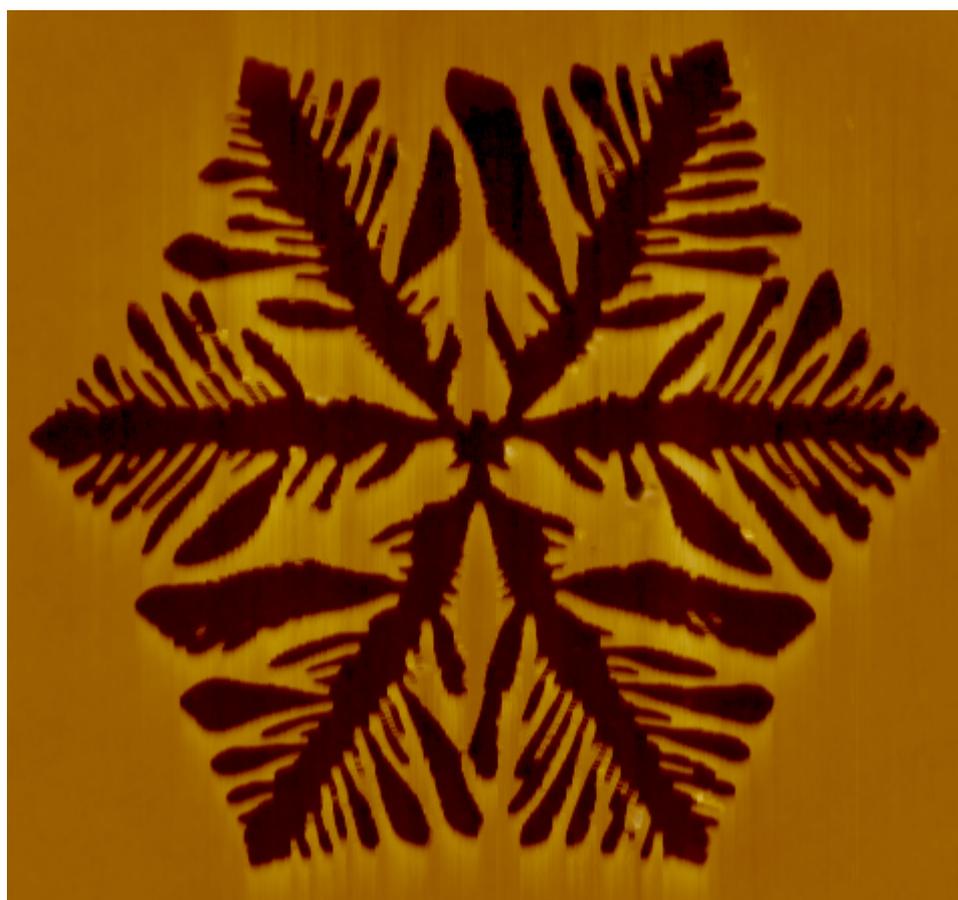
Наличие нескольких сортов атомов в одной или обеих катионных подрешетках приводит к возможности их упорядочения. Во многих случаях степень упорядоченности атомов можно изменять, варьируя термодинамический путь при приготовлении образца. При этом степень упорядочения атомов существенным образом влияет на физические свойства соединений и твердых растворов. В качестве характерного примера качественного изменения свойств упорядоченных и неупорядоченных соединений можно привести индиюбат свинца $PbIn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, являющийся антисегнетоэлектриком или релаксором, соответственно [2].

В данной работе разработан основанный на модели ненапряженных катион-анионных связей [3-5] подход к численному моделированию процессов атомного упорядочения в подрешетках A и B перовскита произвольного состава с любым заполнением катионных подрешеток атомами различного сорта. За счет использования метода Монте-Карло возможно изучить процессы атомного упорядочения в сложных оксидах со структурой перовскита произвольного состава в обеих подрешетках (включая одновременное), вычислить температуру фазового перехода упорядочения и тип возникающего атомного порядка, а также исследовать влияние на атомное упорядочение внешнего давления. Работа проиллюстрирована примерами расчетов для перовскитов различного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00678).

1. S. Vasala, M. Karppinen, *Progr. Solid State Chem.* **43**, 1 (2015).
2. M. Iwata, S. Katagiri, H. Orihara, et al., *Ferroelectrics* **301**, 179 (2004).
3. В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко, А.Т. Шуваев, и др., *Кристаллография* **17**, 316 (1972).
4. V.P. Sakhnenko, N.V. Ter-Oganessian, *Acta Cryst. B* **74**, 264 (2018).
5. N.V. Ter-Oganessian, V.P. Sakhnenko, *Acta Cryst. B* **75**, 1034 (2019).

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ



Рамановская спектроскопия металлоорганических каркасов

Е.В. Головкина¹, А.С. Крылов², С.Н. Крылова², А.Н. Втюрин^{1,2}

¹Сибирский федеральный университет, 660074, Красноярск, Россия
e-mail: e.v.golovkina@mail.ru

²Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, Красноярск, Россия

Для изучения неориентированных кристаллических веществ появилась необходимость разработки методики измерения спектров микрокристаллов. Несмотря на то, что в природе и в процессе роста кристаллы имеют четко выраженную огранку, их грани не всегда располагаются вдоль кристаллографических осей. По этой причине, а также из-за малых размеров кристаллов, правильно расположить кристалл для измерения поляризованных спектров становится затруднительным. В данной методике стало бы возможным определение угловых зависимостей спектров, а также выявление поведения линий и симметрии колебаний молекул кристаллов.

Металлоорганические каркасы представляют собой кристаллические твердые вещества, в которых атомы металла или оксида металла соединены органическими линкерами и образуют кристаллическую решетку. Металлоорганические каркасы приобрели большой интерес из-за их высокой пористости, большой площади поверхности и характеристик поглощения. Наличие пор позволяет использовать их для селективной абсорбции. Некоторые из таких веществ являются перестраиваемыми, что означает, что несколько стабильных кристаллических структур могут быть получены путем абсорбции и десорбции.[1]

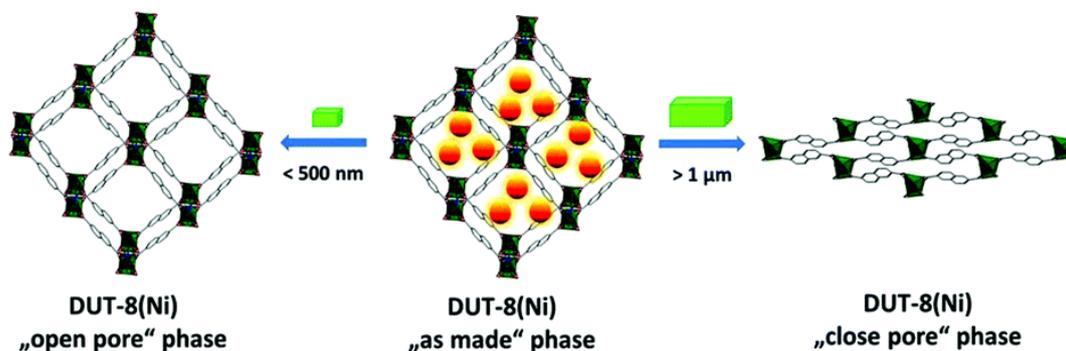


Рисунок 1. Закрытая и открытая фазы переключаемой металлоорганической структуры DUT-8(Ni).[2]

Кристаллы металлоорганических каркасов имеют размер менее 0,1 мм и не имеют правильной огранки вдоль кристаллографических осей. Поэтому для измерения спектров комбинационного рассеяния света неориентированных кристаллов металлоорганических каркасов была использована разработанная методика измерения угловых зависимостей спектров.[3] Для проведения автоматизированного эксперимента была сконструирована приставка для КР-спектрометра, подключаемая к управляющему компьютеру. В результате периодического вращения кристалла и измерения соответствующих данному углу спектров были построены угловые зависимости спектров, анализ которых дает распределение максимумов линий спектра по углам.

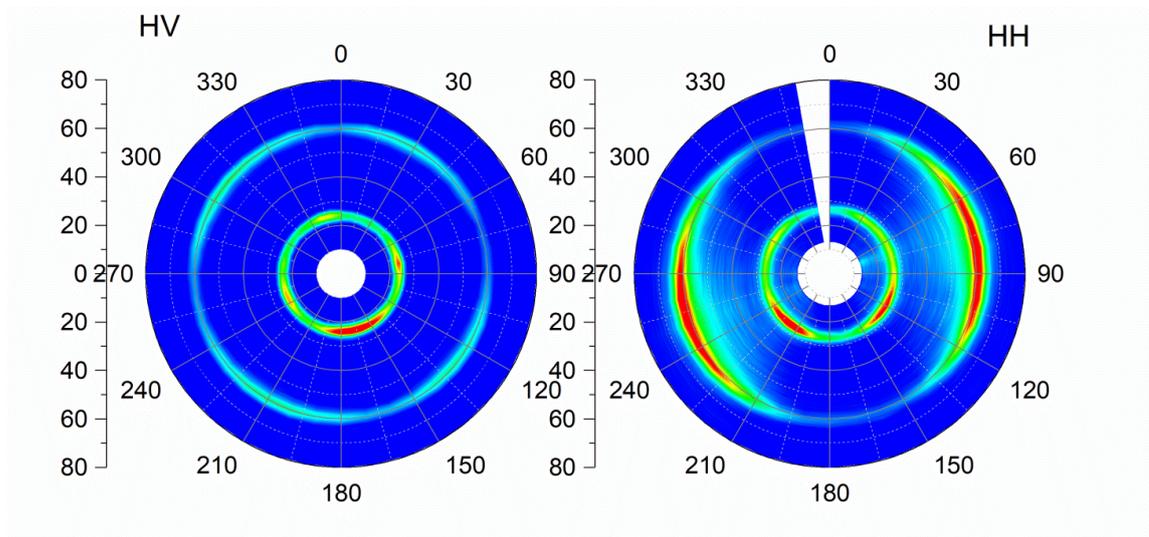


Рисунок 2. Угловые зависимости спектров КРС в различных поляризациях в полярных координатах для кристалла DUT-8(Ni) в промежуточной фазе.

В работе проведено исследование металлоорганических каркасов DUT-8(Ni), синтезированных в Дрезденском техническом университете. Сопоставляя результаты с модельными расчетами, представляется возможность распознать группу симметрии колебаний кристалла, а также выявить отличительные признаки спектра различных фаз металлоорганических каркасов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского сообщества в рамках научного проекта № 21-52-12018.

1. Metal-Organic Frameworks (MOF), или металлоорганические координационные полимеры (МКОП): Метод. Пособ. / ФГБУН ИОиФХ им. А.Е. Арбузова, Казань (2013).
2. Technische Universität Dresden — TU Dresden: S2: Synthesis of switchable MOFs and in situ X-ray diffraction studies of gas and liquid phase induced reversible structural transformations / Stefan Kaskel [Электронный ресурс]. URL: <https://tu-dresden.de/>.
3. M.C. Munisso, W. Zhu, G. Pezzoti, *Phys. Status Solidi*. **246**, 1893 (2009).

Исследование трибоэлектрических эффектов, возникающих при контакте зонда атомно-силового микроскопа с полупроводником.

М.С. Дунаевский, П.А. Алексеев, В.А. Шаров

ФТИ им. Иоффе РАН, 194021, Санкт-Петербург, Россия
Mike.Dunaeffsky@mail.ioffe.ru

Трибоэлектрические эффекты используются для создания так называемых трибоэлектрических наногенераторов (TENG - triboelectric nanogenerators) - миниатюрных устройств, позволяющих собирать энергию механического движения из окружающей среды и преобразовывать её в электричество. Принцип работы TENG основан на генерации электрического тока при трении различных материалов друг о друга. TENG генерация показана при трении самых различных пар материалов: полимер/полимер, полупроводник/полупроводник, металл/полупроводник и др. [1,2]. Применение полупроводниковых материалов позволяет повысить плотность генерируемого трибоэлектрического тока до 10 A/cm^2 и мощности до 0.1 Вт/cm^2 [3,4].

Экспериментально трибоэлектрическая генерация при контакте с поверхностью полупроводника, как правило Si, начала исследоваться только последние несколько лет. Тем не менее, механизм, отвечающий за трибоэлектрическую генерацию в TENG устройствах, до сих пор является крайне дискуссионным. Основная сложность, затрудняющая выработку общепризнанной теории, обусловлена комплексностью явлений, происходящих при контакте и трении двух поверхностей друг о друга. Причём феноменологическое объяснение экспериментально наблюдаемой генерации зависит от характерных масштабов, для которых строится объяснение (микро-, нано- или квантовый масштаб [2]). Таким образом, определение основного механизма трибоэлектрической генерации при трении о поверхность полупроводника является актуальной задачей.

Целью данной работы было определить основные факторы, влияющие на величину и полярность трибоэлектрического тока при трении металла о полупроводник. Эксперимент выполнялся с применением методов сканирующей зондовой микроскопии. Для определения величины тока производилось сканирование поверхности полупроводника зондом в контактном режиме с различной силой воздействия на поверхность, при этом регистрировался ток короткого замыкания, протекающий в цепи во время сканирования. Напряжение холостого хода определялось путём подбора напряжения, подаваемого на зонд, при котором трибоэлектрический ток пропадал. В качестве полупроводников использовались Si, InP, InAs, GaAs с различными уровнями и типами легирования. Важно отметить, что полупроводники $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ имеют более высокую плотность поверхностных состояний, по сравнению с кремнием, что позволяет более точно определить влияние поверхностных состояний на величину и полярность трибоэлектрического тока.

Показано, что использование полупроводников $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ является перспективным в трибоэлектрических наногенераторах, и вследствие высокой плотности поверхностных состояний позволяет увеличить плотность тока в более чем на порядок по сравнению с кремнием. Направление трибоэлектрического тока определяется соотношением работы выхода зонда и положением поверхностного закрепления уровня Ферми.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-20084, <https://rscf.ru/project/22-22-20084/> и гранта Санкт-Петербургского научного фонда в соответствии с соглашением от 14 апреля 2022 г. № 24/2022.

1. C. Wu et al., *Adv. Energy Materials* **9**, 1802906 (2019).
2. R. Yang et al., *Nano Energy* **83**, 105849 (2021).
3. V.A. Sharov et al., *ACS Appl. Energy Materials* **2**, 4395 (2019).
4. S. Lin et al., *Adv. Science* **6**, 1901925 (2019).

Визуализация пространственной неоднородности протонообменных канальных волноводов в кристаллах ниобата лития

С.М. Кострицкий¹, Ю.Н. Коркишко¹, В.А. Федоров¹, О.Г. Севостьянов², И.М. Чиркова²

¹НПК ООО Оптолинк, Зеленоград, 124489, Москва, Россия
e-mail: skostritskii@optolink.ru

²Кемеровский государственный университет, 650000, Россия

В настоящее время протонный обмен (ПО) является устоявшейся технологией для производства интегрально-оптических устройств на основе LiNbO_3 , так как позволяет создать волноводы с малыми оптическими потерями и высокой электрооптической (ЭО) эффективностью [1]. Отметим, что опубликованные ранее разными авторами данные об ЭО свойствах ПО волноводов взаимно противоречивы [1-3]. Эта проблема, по-видимому, связана с тем, что в этих исследованиях не учитывалось многообразие фаз $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$. Последние исследования выявили семь различных фаз $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ [2].

Канальные и планарные оптические волноводы были изготовлены на пластинах Z-среза кристалла LiNbO_3 методом протонного обмена с использованием бензойной кислоты. Для получения волноводов различного фазового состава технологические условия изготовления волноводов варьировались в широких пределах. Так, время протонного обмена изменялось от 1 до 17 часов, а температура от 175 до 190°C. В качестве источника протонов использовалась бензойная кислота. Отжиг варьировался в ещё более широких пределах: время от 0,5 до 28 часов, температура от 300 до 370°C. Постобменный отжиг является важной технологической операцией, позволяющей модифицировать и стабилизировать свойства ПО волноводов в LiNbO_3 . Отметим, что наибольшее практическое применение в интегральной оптике нашли отожженные ПО канальные волноводы [1,2], поэтому были изготовлены и исследованы канальные ПО волноводы, которые содержали α^* , α^{**} , κ_1 , κ_2 и β_1 фазы, в зависимости от технологических условий их изготовления.

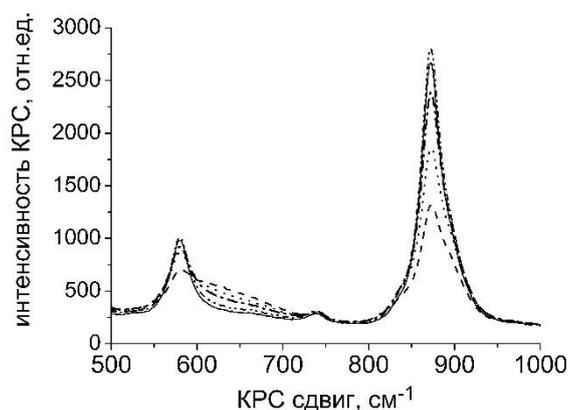


Рисунок 1. Фрагменты спектров микро-КРС исходного кристалла LiNbO_3 (сплошная линия) и отожжённых планарных ПО волноводов, содержащих разные фазы $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$. Последовательность фаз α^* , α^{**} , κ_1 , κ_2 и β_1 соответствует уменьшению интенсивности КРС для полосы с $\nu = 872 \text{ см}^{-1}$.

Следует отметить, что стандартные методики не позволяют определить фазовый состав канальных оптических ПО волноводов, из-за их малого размера (в нашем случае ширина канала составляла от 5,6 до 6,8 мкм). Для решения этой задачи мы использовали спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС), так как спектры КРС различных фаз существенно отличаются друг от друга (Рис. 1), а использование конфокального микроскопа в микро-КРС спектрометре даёт высокое пространственное разрешение (около 1 мкм), достаточное для детального исследования поперечного профиля канальных волноводов и интегрально-оптических схем на их основе (Рис. 2). Для калибровки данных

микро-КРС мы использовали образцы планарных волноводов, фазовый состав и ЭО, свойства которых были определены спектроскопическими и прямыми методами [2]. Это позволило установить чёткие корреляции между параметрами спектров микро-КРС, фазовым составом и значениями ЭО коэффициентов [2]. Спектры КРС ПО волноводов были измерены с использованием спектрометра «Jobin Yvon LabRam», работающим на длине волны возбуждения 632,8 нм. В этом устройстве, линейно-поляризованный лазерный пучок фокусировался в пятно диаметром примерно 1 мкм с помощью 100× объектива на поверхность исследуемого образца.

Использование спектроскопии микро-КРС позволило обнаружить пространственную неоднородность фазового состава канальных волноводов, изготовленных на пластинах конгруэнтного ниобата лития (Рис. 2). Визуализация этой пространственной неоднородности заключается в автоматической последовательности записи спектров КРС в дискретных точках при двумерном сканировании по образцу с заданным шагом.

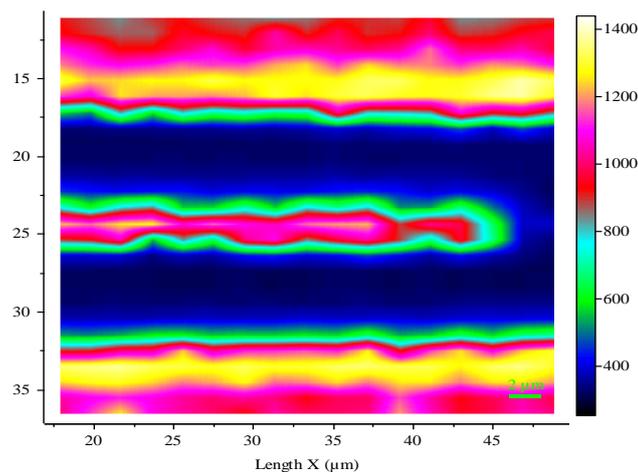


Рисунок 2. Пространственное распределение интенсивности КРС с $\nu = 872 \text{ см}^{-1}$ для Y-разветвителя на основе канальных $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ волноводов в кристаллах ниобата лития.

Таким образом нами показано, что спектроскопия микро-КРС даёт возможность экспресс-анализа профиля, неоднородности фазового состава (Рис. 1 и 2) и ЭО свойств ПО канальных волноводов (Рис. 2), так как отпадает необходимость проведения ряда сложных и трудоёмких технологических операций (полировки торцов, нанесения электродов и т.д.) с интегрально-оптическими элементами, что требуется для работ по оптимизации технологии при использовании прямых измерений ЭО эффективности волноводов.

Экспериментальное исследование показало, что ПО волноводы, полученные отжигом во влажной атмосфере и содержащие α^{**} фазу, имеют оптимальное сочетание оптических потерь и ЭО коэффициентов для практического применения [3]. Полученные результаты позволили провести оптимизацию процесса изготовления фазовых модуляторов на основе канальных волноводов в кристаллах LiNbO_3 .

1. M. Rottschalk, A. Rasch, W. Karthe, *J. Opt. Commun.* **9**, 19 (1988).
2. С.М. Кострицкий, Ю.Н. Коркишко, В.А. Федоров, и др., *ЖПС* **82**, 240 (2015).
3. S.M. Kostritskii, Yu.N. Korkishko, V.A. Fedorov, et al., *Ferroelectrics Lett. Sec.* **47**, 9 (2020).

Сосуществование сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз KNO_3 в углеродных нанотрубках

А.Ю. Милинский¹, С.В. Барышников¹, И.А. Чернечкин², Е.В. Чарная³, Н.И. Ускова⁴

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

²Амурский государственный университет, 675002, Благовещенск, Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения, 190000, Санкт-Петербург, Россия

В последнее время большое внимание уделяется изучению неоднородных сегнетоэлектрических материалов. Композиционные материалы на основе нанопористых матриц, заполненных сегнетоэлектриками, представляют особый интерес. Свойства сегнетоэлектрических частиц в порах могут значительно изменяться по сравнению со свойствами объемных веществ за счет размерных эффектов, взаимодействия друг с другом и со стенками пор. Влияние ограниченной геометрии на формирование сегнетоэлектрической фазы KNO_3 наблюдалось в тонких пленках, пористых стеклах и матрицах МСМ-41 ([1,2] и ссылки в них).

В настоящей работе приводятся результаты исследований структуры KNO_3 , введённого в углеродные нанотрубки из расплава. Определение температурного интервала, в котором существует сегнетоэлектрическое состояние, осуществлялось методом дифференциального термического анализа (ДТА) и рентгенофазовым анализом.

Нитрат калия при комнатной температуре и атмосферном давлении имеет ромбическую структуру (пространственная группа $Rm\bar{c}n$) [3]. Эту фазу часто обозначают как фаза α . При нагреве образца около 401 К происходит переход в фазу β , имеющую разупорядоченную тригональную кальцитоподобную структуру $R\bar{3}m$. При последующем охлаждении при атмосферном давлении фаза I может перейти в промежуточную фазу γ с пространственной симметрией $R3m$ и только при более низких температурах происходит переход из фазы γ в стабильную при комнатной температуре фазу α . Переходы между фазами II и I или III являются реконструктивными, т.е. их симметрии не подчиняются соотношению группа-подгруппа. Фаза γ является сегнетоэлектрической со спонтанной поляризацией вдоль оси c .

В эксперименте были использованы многостенные нанотрубки производства фирмы Beijing Kaifa Special Material Manufacture co, LTD, полученные методом химического осаждения из газовой фазы (CVD – chemical vapor deposition). По данным производителя трубки имели 15 – 25 слоев с внешним диаметром 8 – 15 нм и внутренним 3 – 5 нм, удельная поверхность составляла 233 м²/г. Длина нанотрубок колебалась в пределах 3 – 12 мкм. Удельная проводимость нанотрубок составляла 1000 – 1500 Ом⁻¹·м⁻¹.

Внедрение KNO_3 в углеродные нанотрубки производилось из расплава нитрата калия при температуре 633 К. Степень заполнения нанотрубок нитратом калия, оцененная по изменению массы композита, составляла ~ 45%. Тепловые и рентгеноструктурные исследования наноструктурированного нитрата калия проводились на порошках.

Для регистрации сигнала ДТА использовался синхронный термоанализатор Linseis STA RT 1600, позволяющий одновременно проводить исследования по гравиметрии и дифференциальному термическому анализу. Точность определения температуры составляла 0.1 К. Исследования проводились в режиме «нагрев – охлаждение» со скоростью 1 К/мин в интервале от комнатной температуры до 440 К.

Рентгенофазовый анализ KNO_3 в углеродных нанотрубках проводился на автоматическом порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV с установленной низкотемпературной камерой R300 (Rigaku), излучение $\text{CoK}\alpha$. Измерения при нагреве

проводились при комнатной температуре, 373, 393, 408, 418, 423, 428 и 433 К и при дальнейшем охлаждении при температурах 433, 423, 403, 393, 388, 383, 378, 373, 353, 333, 313 К и 298 К.

Согласно экспериментальным результатам, полученных методом ДТА, для образца объемного нитрата калия, при нагреве наблюдается один фазовый переход около 407 К из фазы II в фазу I. В ходе охлаждения при ~ 293 К происходит переход из фазы I в фазу III, которая является сегнетоэлектрической, далее при ~ 371 К – из фазы III в фазу II.

Для нитрата калия в углеродных нанотрубках наблюдается изменение температур фазовых переходов по сравнению с объемным образцом. Переход из параэлектрической фазы II в параэлектрическую фазу I при нагреве смещен вниз по температуре с 407 К до 404 К. При охлаждении наблюдается один максимум сигнала ДТА при температуре 385 К. Определить температурную область существования фазы III для нитрата калия, находящегося в углеродных нанотрубках, по кривым ДТА не представляется возможным, поскольку нижняя аномалия отсутствует.

Дифрактограммы в процессе нагревания от комнатной температуры до 433 К и охлаждения от 433 К до комнатной температуры представлены на Рисунке 1. При нагреве в интервале температур 393-408 К происходит полиморфный переход KNO_3 из $\alpha\text{-KNO}_3$ в $\beta\text{-KNO}_3$ (пространственная группа R-3m, PDF2 № 01-076-1692). При охлаждении образца $\beta\text{-KNO}_3$ при температуре 393 К, помимо $\beta\text{-KNO}_3$ и $\alpha\text{-KNO}_3$ фиксируется появление $\gamma\text{-KNO}_3$ в едва заметном количестве ($\sim 3\%$). При дальнейшем охлаждении при температурах 388, 383, 378 и 373 К на дифрактограммах фиксируется увеличение интенсивности дифракционных максимумов $\gamma\text{-KNO}_3$ и уменьшение интенсивности дифракционных максимумов $\beta\text{-KNO}_3$. При температуре 353 К начинает увеличиваться интенсивность дифракционных максимумов $\alpha\text{-KNO}_3$ и растет при понижении до комнатной температуры.

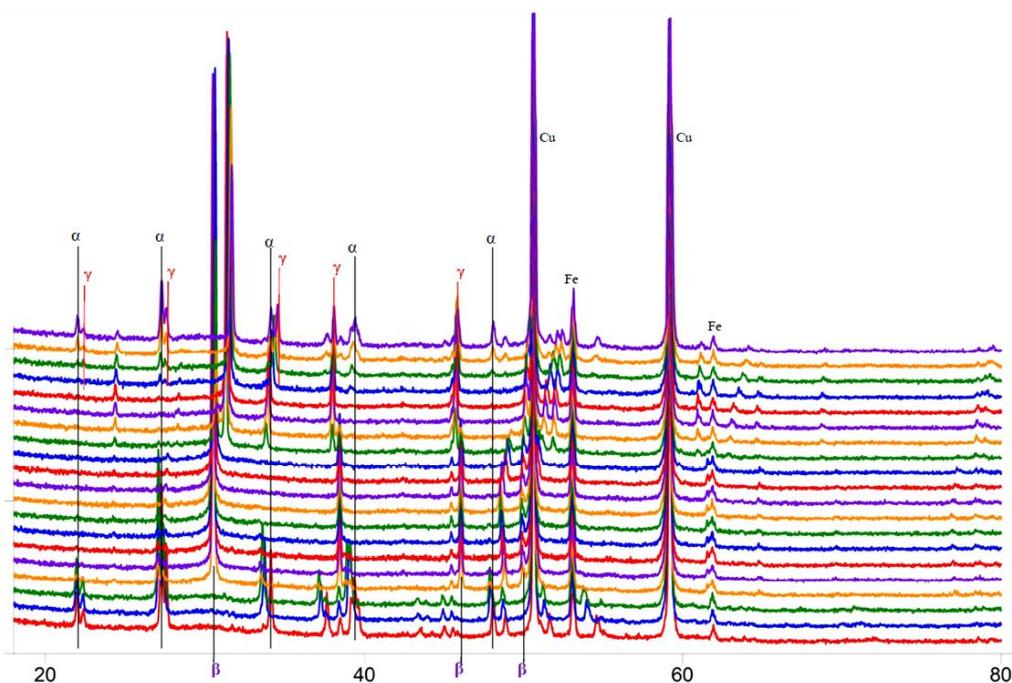


Рисунок 1. Дифрактограммы образца в процессе нагревания от комнатной температуры до 433 К и охлаждения от 433 К до комнатной температуры. Температура снизу вверх: 303, 373, 393, 408, 418, 423, 428, 433, 423, 403, 393, 388, 383, 378, 373, 353, 333, 313, 298 К. Показаны основные диагностические дифракционные максимумы полиморфных модификаций KNO_3 .

1. S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskiy, et al., *Physica B* **405**, 3299 (2010).
2. А.А. Набережнов, П.Ю. Ванина, А.А. Сысоева, и др., *ФТТ* **60**, 439 (2018).
3. A. Chen, A. Chernow, *Phys. Rev.* **154**, 493 (1967).

Особенности взаимодействия лазерного излучения с отдельными частицами титаната лития

А.А. Никифоров, Д.В. Пелегов

*Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет,
620000 Екатеринбург, Россия
e-mail: aleks-nik99@mail.ru*

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) рассматривается как неразрушающий метод исследования структуры. Возможно, поэтому взаимодействие лазерного излучения с объектом исследования как правило не затрагивается в публикациях, особенно если метод является вспомогательным и используется только для подтверждения целевой фазы. При этом важность таких исследований велика, поскольку большинство современных измерений спектров КРС производится при помощи микро-спектроскопии КРС, когда лазерное излучение фокусируется в малом объеме исследуемого вещества. А если при этом объект исследования представляет собой порошок из частиц с размерами, близкими к длине волны лазерного излучения, то теоретическое описание такой системы сильно затруднена и обойтись без аккуратного экспериментального исследования становится невозможно.

Объектом данного исследования является титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) со структурой шпинели. LTO используется как электродным материал литиевых аккумуляторов и исследование его структуры имеет высокое практическое значения в условиях быстро растущего рынка электрического транспорта и возобновляемой энергетики. Из-за низкой проводимости частицы LTO должны иметь субмикронные или даже нано размеры, что делает их сложным, но интересным объектом исследований.

Можно найти большое число публикаций со спектрами LTO, и не одной из работ не было найдено упоминание об индуцированной лазерным излучением деградации. Возможно это вызвано тем, что этот материал имеет структуру шпинели $\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Ti}_{5/6}]_2\text{O}_4$, устойчивую к воздействиям различной природы. Однако чистый LTO имеет крайне низкую электронную проводимость ($10^{-8} - 10^{-13}$ См/см) и в качестве решения, альтернативного синтезу наноразмерных порошков, предлагается его допирование для создания дополнительных центров проводимости в объеме материала. В данной работе представлены результаты исследования эффектов воздействия лазерного излучения с длиной волны 633 нм различной мощности на частицы как чистого LTO, так и легированного марганцем $\text{Li}_{3.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

В качестве основного подхода было использовано измерение спектров КРС отдельных частиц, осажденных на КРС-нейтральную подложку (медная пластина). Нанесенные на пластину метки позволили проводить изучение одних и тех же частиц разными методами (спектроскопия КРС и сканирующая электронная микроскопия), а также измерение спектров КРС через значительные интервалы времени. Сравнение спектров, измеренных при разных значениях мощности возбуждающего лазерного излучения, для разных частиц (Рис. 1) позволило предложить физико-химическую модель деградации допированного LTO с фазовым переходом типа «порядок-беспорядок». При протекании быстрых процессов, индуцированный фазовый переход сопровождался лазерной абляцией образца с переосаждением наночастиц, но с сохранением формы частицы, испытавшей фазовый переход.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Госзадания FEUZ-2020-0054 с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ.

Термомеханические свойства композиционных покрытий на основе водорастворимых полимеров и наночастиц Al_2O_3

А.С. Петровская, Д.Л. Радюкевич, Г.Б. Мельникова, С.А. Чижик

*Государственное научное учреждение «Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси», 220072, Минск, Беларусь
e-mail: agata.petrovskaya@gmail.com*

Введение. Основные методы определения локальных механических свойств полимеров – методы индентирования, основанные на динамическом или статистическом вдавливании индентора в испытуемый материал и оценке свойств материала по параметрам вдавливания: величине контактного усилия, глубине вдавливания и т. д. Применение неорганических наночастиц для модифицирования полимерных материалов, изучение свойств новых композитных материалов позволяет получать покрытия с требуемыми эксплуатационными свойствами. Исследования влияния содержания наночастиц на термомеханические характеристики поверхности исходных мембран методом атомно-силовой микроскопии позволяют, не разрушая поверхность, охарактеризовать процессы, происходящие на нанометровом уровне.

Методы и материалы. Методом спин-коатинга были получены однослойные пленки хитозана, поливинилового спирта (ПВС), и композиционные с наночастицами Al_2O_3 , полученные путем смешения раствора полимера с концентрацией 1 мг/мл с 0,65 % раствором наночастиц в объемном соотношении 1 к 1 ($d = 30-60$ нм; Sigma-Aldrich, China).

Измерения модуля упругости (E) проводили на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Республика Беларусь) с термоплатформой. Использовали кремниевые кантилеверы FMG01 (TipsNano, Эстония) с радиусом кривизны острия зонда $R = 10$ нм и константой жесткости консоли $k = 3$ Н/м. Для каждого образца было получено по 20 кривых отвода-подвода. Калибровку осуществляли путём внедрения острия зонда в поверхность кремния. Модуль упругости рассчитывали по модели Джонсона-Кенделла-Робертса.

Для исследования термомеханических свойств однослойные пленки хитозана, ПВС, хитозана с Al_2O_3 и ПВС с Al_2O_3 в течение 15 мин нагревали от $20^\circ C$ до $100^\circ C$ с интервалом $20^\circ C$ на термоплатформе АСМ.

Результаты и их обсуждение. На основании полученных методом АСМ данных было установлено, что однослойное покрытие на основе хитозана обладает наибольшим значением модуля упругости равным 704,4 МПа (экспериментальная ошибка 10%), введение наночастиц Al_2O_3 в пленку приводит к уменьшению E до 509,6 МПа. Модуль упругости пленки ПВС с введением наночастиц значительно не изменяется и составляет 509,5 МПа для ПВС и 491,3 МПа для ПВС с Al_2O_3 . Поскольку хитозан относится к жесткоцепным полимерам, а ПВС к полужесткоцепным, снижение модуля упругости пленки хитозана можно объяснить тем, что введение наночастиц разупорядочивает направленную структуру полимера. В случае ПВС наночастицы распределяются между цепями макромолекул полимера.

На Рисунке 1 представлены результаты исследования термомеханических свойств композиционных полимерных покрытий. Установлено, что модуль упругости исследуемых пленок после воздействия температур значительно снижается: наибольшее изменение значений E происходит в диапазоне температур $20-40^\circ C$, дальнейшее увеличение температуры значительного влияния на модуль упругости не оказывает, отклонения от значений E происходят в пределах экспериментальной ошибки. Следует отметить, что наименьшие значения E после воздействия температур зафиксированы у пленок с наночастицами: для пленки хитозана с Al_2O_3 модуль упругости составил $(257,5 \pm 22,0)$ МПа,

для ПВС с Al_2O_3 . – $(271,1 \pm 34,9)$ МПа, что свидетельствует о разупорядочивании полимерной матрицы вследствие введения неорганических наночастиц.

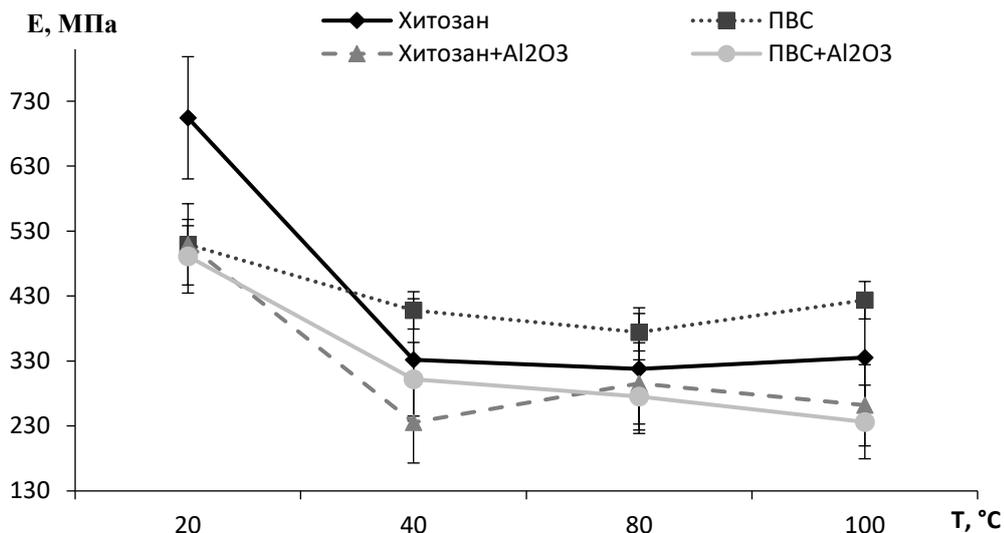


Рисунок 1. Термомеханические свойства однослойных полимерных покрытий на основе хитозана и ПВС.

Заключение. В результате исследования термомеханических свойств композиционных полимерных покрытий было установлено, что модуль упругости исследуемых однослойных покрытий после воздействия температур значительно снижается в диапазоне 20–40°C, дальнейшее увеличение температуры влияния на модуль упругости не оказывает. Наименьшие значения E после воздействия температур (от 40°C до 100°C) зафиксированы у полимерных пленок с наночастицами.

Работа выполнена при поддержке гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № Т21М-051 от 01.07.2021.

Визуализация κ_1 -фазы твердого раствора $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ в протонообменных слоях на поверхности кристалла ниобата лития

И.В. Петухов¹, А.В. Сосунов¹, В.И. Кичигин¹, С.С. Мушинский¹, Б.Н. Слаутин²

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, Пермь, Россия
e-mail: alexeisosunov@gmail.com

²Уральский Федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Россия

Протонный обмен в кристаллах ниобата лития – широко используемая технология для создания волноводов. Протонный обмен в зависимости от его условий приводит к формированию протонообменных слоев, которые могут содержать 7 различных фаз твердого раствора $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ [1]. Чаще всего процесс формирования волноводов происходит в два этапа – протонный обмен с последующим отжигом. Мягкий протонный обмен, в ходе которого непосредственно формируется стабильная α -фаза, достаточно сложно реализовать в серийной технологии. В ходе отжига происходит ряд структурно-фазовых превращений. На определенной стадии процесса отжига в протонообменных слоях, формируемых на X-срезе ниобата лития, образуется модулированная структура, состоящая из выделений κ_1 -фазы [2]. Выделения частиц κ_1 -фазы приводят к увеличению оптических потерь, поэтому необходимо контролировать отсутствие κ_1 -фазы в сформированном волноводе. Частицы κ_1 -фазы обнаруживались методом оптической микроскопии в поляризованном свете [2].

Однако при проведении протонного обмена в расплаве бензойной кислоты в достаточно жестких условиях (210°C, 2 ч) модулированные структуры, образовавшиеся при отжиге, можно наблюдать методом оптической микроскопии даже в неполяризованном свете в темном поле (Рисунок 1а). Глубина волновода при этом по результатам метода призмного ввода составляла ~ 7,3 мкм. Почти параллельные полосы – это дефекты, сформировавшиеся в результате создания высоких механических напряжений в протонообменном слое.

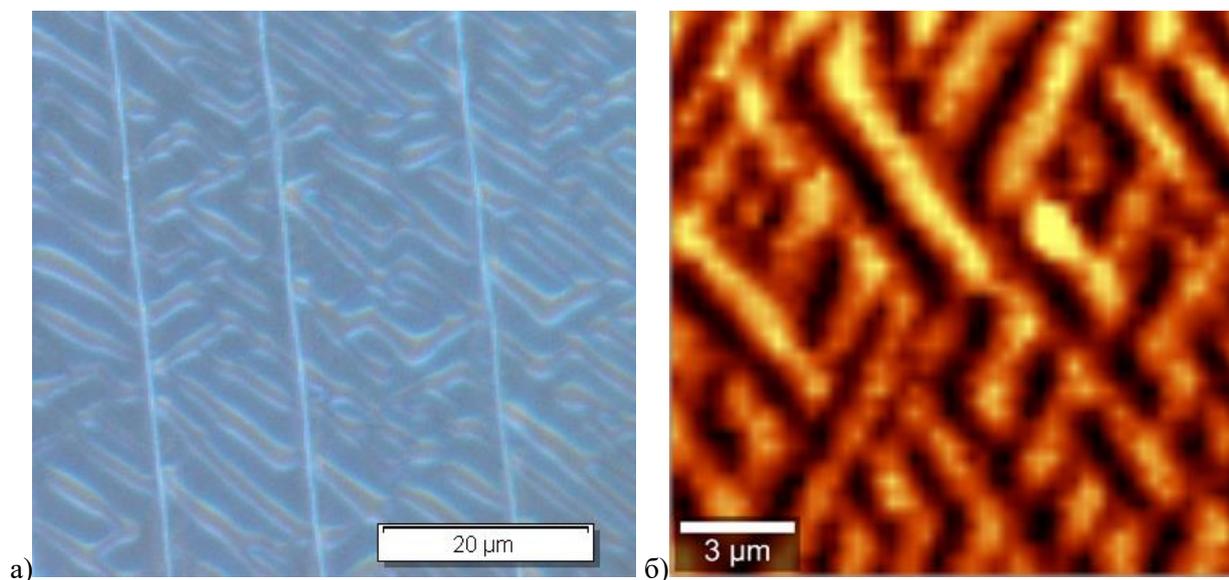


Рисунок 1. Модулированные структуры из κ_1 -фазы, образовавшиеся в протонообменных слоях на поверхности кристалла ниобата лития (производства Фомос-материалы): а – оптическая микроскопия в темном поле; б – конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния, глубина сканирования 2,5 мкм.

В то же время, методы оптической микроскопии не позволяют оценить, каким образом в объеме протонообменного слоя располагаются частицы κ_1 -фазы. Для этого

проводились исследования методом конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния. Измерение спектров комбинационного рассеяния света (КР) проводилось при помощи системы отображающей конфокальной микроскопии КР Alpha 300 AR (WiTec GmbH, Германия) на длине волны 488 нм. Для построения карт распределения включений κ_1 -фазы (Рисунок 1б) использовалась интенсивность линии $E(TO_1)$, расположенной на частоте $\sim 150 \text{ см}^{-1}$. Производилось сканирование областей $15 \times 15 \text{ мкм}$ на различной глубине от поверхности образца. Сканирование по глубине протонообменного слоя позволило выявить глубину слоя, в котором еще сохраняется модулированная структура. Оказалось, что в процессе отжига глубина слоя, в котором располагается модулированная структура, увеличивается вместе с глубиной волновода. Эти величины близки друг к другу при различных временах отжига.

Таким образом, показано, что используемые методы могут применяться для визуализации выделений κ_1 -фазы и их контроля в протонообменных слоях для обеспечения низких оптических потерь в волноводах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 20-42-596001.

1. Ю.Н. Коркишко, В.А. Федоров, *Кристаллография* **44**, 271 (1999).
2. S.S. Mushinsky, V.I. Kichigin, I.V. Petukhov, et al., *Ferroelectrics* **508**, 40 (2017).

Влияние полимерных пленок различного состава на гидрофобные свойства структурированных поверхностей

А.В. Хабарова, В.А. Лапицкая, Т.А. Кузнецова, Г.Б. Мельникова, С.А. Чижик

*Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 220072, Минск, Беларусь
e-mail: AV.Khabarova@mail.ru*

Современные достижения в области нанотехнологии, связанные с созданием новых функциональных материалов, обладающих уникальными механическими, электрофизическими и оптическими свойствами, стимулировали поиск новых сочетаний элементов, которые могут быть использованы при создании наноструктур [1]. Методы Ленгмюр-Блоджетт (ЛБ) и спин-коатинг (СК) являются одними из перспективных для формирования слоев нанометровой толщины с заданной ориентацией, образуя различные структуры, характер которых существенно зависит от структуры, химии поверхности подложки, способа ее обработки, кислотности, вязкости, концентрации суспензий [2].

На структурированные поверхности (СП) методами ЛБ и СК были нанесены полимерные пленки различного состава с добавлением SiO_2 из растворов CHCl_3 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: поливинилкарбазола (ПВК), поливинилпиридина (ПВП), полиметилметакрилата (ПММА). Исследования структуры, количественное определение удельной поверхностной энергии и модуля упругости проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) Dimension FastScan (Bruker, США).

Установлено, что на исходной СП без рельефа присутствуют частицы размером 100-130 нм, собранные в цепочки. Нанесение пленок полимеров различных составов приводит к снижению удельной поверхностной энергии на СП.

Наименьшее значение удельной поверхностной энергии (0,2-0,3 Н/м) имеет образец с частицами SiO_2 , нанесенный из раствора CHCl_3 и ПММА с частицами SiO_2 . Модуль упругости значительно снижается (до 130-150 МПа) у СП с частицами SiO_2 , нанесенными из раствора $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, по сравнению с исходной поверхностью СП.

Если сравнить две пленки из ПВК и ПВК с частицами SiO_2 можно сказать, что пленка из ПВК с SiO_2 повторяет структуру исходной поверхности СП. Частицы SiO_2 размером 100-150 нм выстраиваются в линейные цепочки и цепочки, замкнутые в виде окружностей и эллипсов. Между ними появляются перемычки из частиц меньшего размера. Значения удельной поверхностной энергии для пленки ПВК не зависят от рисунка СП и составляют 1,0-1,2 Н/м. Модуль упругости для пленки, нанесенной на СП с рисунком, составляет 450-500 МПа, а для пленки, нанесенной на поверхность без рисунка, увеличивается до 700 МПа.

В структуре пленки из ПВП с SiO_2 просматривается сетчатая структура из наночастиц, создаваемая ПВП. Распределение наночастиц в полимерной матрице более равномерно за счет более низкого значения молекулярной массы макромолекул полимера и, как следствие, возможности образовывать более плотную однородную структуру. В некоторых областях имеются кольцеобразные структуры, как и на образце ПВК с SiO_2 , на краях которых присутствуют большие скопления частиц.

Согласно значениям удельной поверхностной энергии, нанесение плёнок полимеров позволяет придать поверхности СП гидрофобные свойства. Среди использованных полимеров наименьшие значения удельной поверхностной энергии методом АСМ определены у составов «ПММА+ SiO_2 » (0,2-0,3 Н/м), «ПВК+ SiO_2 » и «ПММА» (0,3-0,4 Н/м).

Исследование выполнено в рамках задания 3.03.3 ГПНИ «Конвергенция–2025» на 2021–2025 гг.

1. Y. Dahman, *Nanotechnology and Functional Materials for Engineers* (MRS Bulletin), 556 (2018).
2. С.К. Wong, X. Qiang, A. Muller, A.H. Groschel, *Progress in Polymer Science* **102**, 101211 (2020).

Исследование особенностей структур сверхпроводящего спинового клапана Fe/Nb/Fe

А.А. Валидов, М.И. Насырова, Р.Р. Хабибуллин, И.А. Гарифуллин

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, 240029, Казань, Россия
e-mail: validov@kfti.knc.ru

В данной работе исследуются новые структуры сверхпроводящих спиновых клапанов, работа которых построена за пределами классического эффекта близости сверхпроводник/ферромагнетик. Интерфейс сверхпроводник – ферромагнетик разделён дополнительным изолирующим слоем. Косвенное свидетельство о возможности наблюдения эффекта сверхпроводящего спинового клапана в таких структурах было показано в работе [1].

Образцы готовились на высококачественных монокристаллических подложках MgO (001) с использованием классического метода электронно-лучевого испарения в сверхвысоком вакууме 1×10^{-9} мбар. Толщина слоев во время роста контролировалась при помощи стандартного кварцевого измерителя толщины. Все материалы, используемые для приготовления образцов, имели чистоту выше 4N, что соответствует уровню загрязнения 0.01 ат. %. Подложки закреплялись на специальном вращающемся держателе образцов, который позволяет изготавливать до 8 образцов в одном вакуумном цикле. После чего держатель образцов помещался в загрузочную камеру.

Как показано в работе [2] на границе между железом и ниобием возникает так называемый «мертвый» слой. Это немагнитная область толщиной 7 \AA . Именно это свойство интерфейса Fe/Nb использовалось для магнитного разделения ферромагнетика и сверхпроводника. Для первоначального определения необходимой толщины слоев была изготовлена серия двухслойных структур с фиксированной толщиной слоя железа (5 нм) и различной толщиной слоя ниобия от 15 до 70 нм. На Рисунке 1 показана зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) от толщины слоя ниобия (Рис. 1). Согласно полученным результатам, представленных на Рис. 1, нам удалось определить оптимальную толщину сверхпроводящего слоя. Толщина слоя составила порядка 30 нм. При такой толщине сверхпроводник уже достаточно чувствителен к ферромагнитному слою, а T_c еще достаточно высока, что дает широкий температурный интервал для исследований свойств сверхпроводящего спинового клапана.

Следующим шагом наших исследований будет переход на полную структуру сверхпроводящего спинового клапана, и дальнейшая его оптимизация.

Исследования поддержаны грантом РФФИ № 22-22-00916.

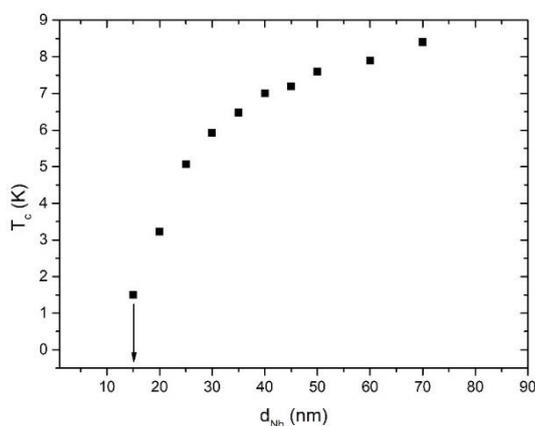


Рисунок 1. Температурная зависимость перехода в сверхпроводящее состояние в системе Fe(5nm)/Nb.

1. G. Deutscher, F. Meunier, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 395 (1969).
2. Th. Mühge, K. Westerholt, H. Zabel, et al., *Phys. Rev. B* **55**, 8945 (1997).

Движение доменных стенок и скачки Баркгаузена в монокристаллах ниобата лития с двумерной доменной структурой

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

Уральский Федеральный Университет, 620000, Екатеринбург, Россия
e-mail: ilya.kipenko@urfu.ru

Ниобат лития (LiNbO_3 , LN) - один из наиболее востребованных сегнетоэлектриков для создания устройств нелинейной оптики [1]. Точный контроль доменной структуры в кристаллах LN необходим для создания высокоэффективных устройств преобразования частоты лазерного излучения на основе регулярных доменных структур за счет достижения фазового квази-синхронизма. В данной работе проведено исследование изменения доменной структуры при переключении поляризации в монокристаллах LN конгруэнтного состава (CLN) с двумерной доменной структурой.

Методами фотолитографии были созданы образцы с двумерными структурами (2D), состоящие из изолированных доменов, расположенных в узлах квадратной и шестиугольной решеток. Для исследования кинетики доменной структуры в процессе переключения поляризации использовался метод *in situ* оптической визуализации доменной структуры с синхронной регистрацией тока переключения.

Показано, что при переключении поляризации в образцах с квадратной решеткой формируются изолированные домены, вытянутые вдоль одного из Y направлений образца, совпадающего с базисным вектором решетки 2D доменной структуры. Обнаружено формирование доменных стенок (Рис. 1) с ориентациями, не характерными для основных доменных стенок кристаллов ниобата лития (медленные, быстрые и сверхбыстрые стенки) [2]. Для данных образцов построены кинетические диаграммы Вульфа (зависимости скорости стенки от ориентации). Показано, что скорости обнаруженных нетипичных доменных стенок превышают более чем на четыре порядка скорости доменных стенок с такой же ориентацией в монодоменных образцах.

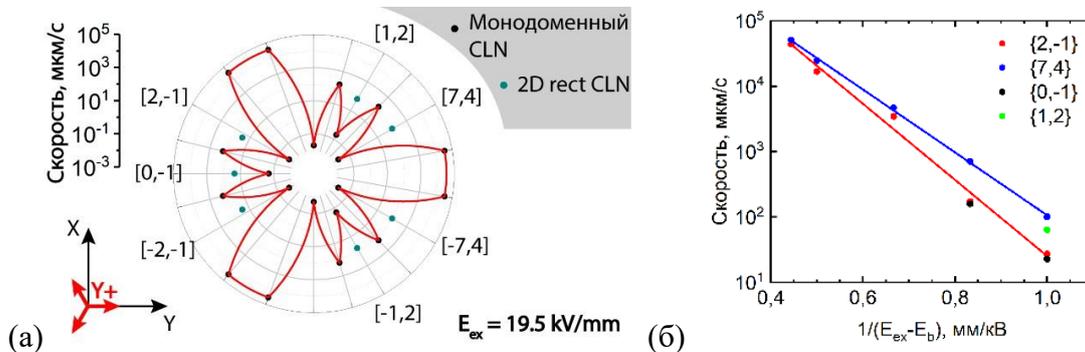


Рисунок 1. (а) Кинетическая диаграмма Вульфа для доменных стенок в монодоменном CLN и в CLN с модельной 2D доменной структурой на квадратной решетке. (б) Зависимость скоростей доменных стенок от поля: $\{2,-1\}$ – обозначение стенок $[2,-1]$ и $[-2,-1]$, $\{0,-1\}$ – $[0,-1]$, $\{1,2\}$ – $[1,2]$ и $[-1,2]$, $\{7,4\}$ – $[7,4]$ и $[-7,4]$.

Исследована полевая зависимость скоростей обнаруженных типов доменных стенок. Показано, что скорости этих доменных стенок возрастают с ростом поля по активационному закону.

Для статистического анализа особенностей кинетики доменной структуры проводился анализ токов переключения. Установлено, что типичный ток переключения в CLN с 2D доменной структурой, как и в случае монодоменного образца [3] состоит из большого количества пиков тока – импульсов Баркгаузена – разделенных областями низкого тока. Импульсы Баркгаузена соответствуют актам слияния доменной структуры. Однако само число импульсов Баркгаузена в CLN с 2D структурой на два-три порядка превосходит

типичное число импульсов в монодоменном образце. Этот факт связан с непрерывным слиянием растущего домена с доменами 2D структуры.

Зафиксированный ток был проанализирован методом Корчака. В образцах с прямоугольной решеткой полученные значения показателя Херста лежат ниже 0,5, что указывает на неперсистентный, более случайный, характер процесса с отсутствием постоянного долгосрочного тренда. При этом в образцах с гексогональной решеткой показатель Херста для всего исследованного диапазона полей больше 0,5, что указывает на персистентный характер процесса. Следует отметить, что в монодоменных кристаллах родственного материала танталата лития показатель Херста составлял $H = (0.70 \pm 0.05)$, что также указывало на персистентный характер переключения [4].

Полученные результаты имеют важное значение для развития методов создания регулярных полосовых доменных структур в сегнетоэлектриках, так как в том числе позволяют ограничить разрастание полосовых доменов в ширину.

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

1. K.K. Wong, *Properties of Lithium Niobate* (INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London), 417 (2002)
2. A.A. Esin, A.R. Akhmatkhanov, V.Ya. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **114**, 192902 (2019)
3. A.R. Akhmatkhanov, I.A. Kipenko, A.A. Esin, V.Ya. Shur, *Appl. Phys. Lett.* **117**, 022903 (2020)
4. V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin, E.V. Shishkina, *J. Appl. Phys.* **111**, 014101 (2012).

Локальное переключение поляризации в ниобате лития в результате облучения сфокусированным излучением фемтосекундного лазера

Б.И. Лиских, М.С. Кособоков, А.В. Ефимов, А.Р. Ахматханов, В.Я. Шур

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

e-mail: boris.lisikh@urfu.ru

Основными преимуществами фемтосекундного излучения в сравнении с пико- и наносекундными являются высокая плотность мощности, позволяющая модифицировать даже прозрачные материалы за счет процессов многофотонного поглощения, а также проводить абляцию поверхности материала без возникновения термических напряжений за счет того, что длительность импульсов меньше характерного времени электрон-фононной релаксации [1, 2].

Особый интерес в настоящее время представляет возможность создания сфокусированным излучением фемтосекундного лазера внутриобъемных микро- и наноструктур для получения двух- и трехмерных дифракционных решеток, реализации нелинейно-оптических преобразований, а также создания оптических волноводов для устройств интегральной оптики [1]. Кроме того, в последние годы наблюдается повышенный интерес к использованию фемтосекундного излучения для задач доменной инженерии – создания в сегнетоэлектрических кристаллах стабильной доменной структуры с заданной геометрией. Продемонстрирована возможность создания в сегнетоэлектрических кристаллах двух- [3] и трехмерных [4] периодических доменных структур с периодами до 2 мкм, а также точечных и протяженных модифицированных областей [5]. В работе [6] фемтосекундное излучение использовалось для создания нитевидных модифицированных областей в сегнетоэлектрическом кристалле. Нагрев кристалла до 200 °С с последующим охлаждением приводил к росту сегнетоэлектрических доменов от концов «нитей».

В представленной работе исследовалась возможность внутриобъемной модификации и создания доменной структуры в сегнетоэлектрических кристаллах легированного магнием ниобата лития LiNbO_3 (MgO:LN). Исследуемые образцы представляли собой монодоменные монокристаллические пластины толщиной 0,5 мм, вырезанные перпендикулярно полярной оси, с полярными гранями полированными до оптического качества.

Источником лазерного излучения служил иттербиевый волоконный лазер, оснащенный регенеративным фемтосекундным усилителем ТЕТА-10 (Avesta, Россия). Рабочая длина волны лазера 1033 нм, длительность импульсов - 240 фс, энергия импульса изменялась в диапазоне от 0,3 до 10 мкДж. Частота следования импульсов изменялась от 100 до 200 кГц. Для фокусировки лазерного излучения использовался 50-кратный объектив с числовой апертурой 0,65.

Пластины MgO:LN закреплялись на двухосевом моторизованном столике с шагом по каждой из осей 5 мкм. Фемтосекундное излучение фокусировалось на глубине 50 мкм от Z-полярной поверхности. Сканирование образца осуществлялось со скоростью 200 мкм/с вдоль Y-кристаллографического направления при средней выходной мощности излучения 0,3 – 1,0 Вт и частоте 200 кГц. Визуализация модифицированных областей и доменных структур в объеме образца осуществлялась методом микроскопии генерации второй гармоники.

Показано, что при использовании энергии импульса 0,3 мкДж возможна внутриобъемная модификация кристалла на глубине около 20 мкм без повреждения (абляции) входной грани. Размеры модифицированной области составляли около 40 мкм в глубину и 10 мкм в ширину. Обнаружено, что модифицированная область, записанная при

линейном сканировании кристалла, состоит из отдельных перекрывающихся точечных областей, что обусловлено дискретным движением механической подвижки.

При точечном облучении кристалла импульсами с энергией 5 мкДж обнаружено формирование вблизи области облучения изолированных доменов неправильной формы микронных размеров. Визуализация доменной структуры в объеме показала, что сформированные домены прорастают на всю толщину кристалла. Уменьшение энергии импульса до 1 мкДж приводило к формированию локализованных в объеме кристалла несквозных доменов глубиной около 200 мкм. Предложен механизм формирования доменов за счет действия пирозлектрических полей, возникающих при локальном разогреве образца сфокусированным фемтосекундным излучением.

Полученные результаты являются основой для дальнейшего развития методов доменной инженерии для создания двух- и трехмерных фотонных кристаллов на основе прецизионных регулярных доменных структур.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030". Использовано оборудование УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ.

1. R.R. Gattass, E. Mazur, *Nat. Photonics* **2**, 4 (2008).
2. A.Y. Vorobyev, C. Guo, *Laser Photonics Rev.* **7**, 3 (2013).
3. X. Chen, P. Karpinski, V. Shvedov, K. Koynov, B. Wang, J. Trull, C. Cojocaru, W. Krolikowski, Y. Sheng, *Appl. Phys. Lett* **107**, 14 (2015).
4. L.M. Mazur, S. Li, X. Chen, W. Krolikowski, Y. Sheng, *Laser Photonics Rev.* **15**, 9 (2021).
5. P. Karpinski, V. Shvedov, W. Krolikowski, C. Hnatovsky, *Opt. Express* **24**, 7 (2016).
6. J. Imbrock, H. Hanafi, M. Ayoub, C. Denz, *Appl. Phys. Lett* **113**, 25 (2018).

Самоупорядочение доменной структуры в кристаллах танталата лития индуцированное излучением ИК лазера

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

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

Изменение сегнетоэлектрической доменной структуры в результате лазерного облучения без приложения электрического поля является перспективным направлением современной физики твердого тела [1,2]. В нашей работе в качестве модельного сегнетоэлектрического материала использован одноосный сегнетоэлектрический танталат лития LiTaO_3 (LT), который используется для применений в различных электрооптических, нелинейно-оптических, пьезоэлектрических и пироэлектрических устройствах, благодаря уникальному сочетанию важных характеристик [3–5].

Для облучения использовалась лазерная установка VLS3.50, Universal Laser System ($\lambda = 10.6$ мкм, 40 Вт). Статическая доменная структура на поверхности визуализировалась сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) после химического травления в плавиковой кислоте.

В работе обнаружено и исследовано упорядочение структуры изолированных круглых сегнетоэлектрических нанодоменов, образующихся в кристаллах LT при многократном сканировании излучением инфракрасного лазера. Эффект представлял собой возникновение и рост доменов под действием знакопеременного пироэлектрического поля, возникающего при нагреве и последующем охлаждении образца. Круглые домены появлялись в результате 1D в 2D трансформации формы после второго сканирования и росли при последующих сканированиях путем слияния с вновь возникающими доменами и восстановления круглой формы. Упорядочивание доменной структуры при сканировании характеризовалось увеличением пика автокорреляционной функции и объяснялось взаимодействием доменов. Процесс упорядочения был подтвержден компьютерным моделированием с использованием кинетического подхода, основанного на аналогии между ростом доменов и кристаллов. Было показано, что сканирование со смещением позволяет создать квазирегулярную структуру, состоящую из круглых доменов одного размера. Аналогичный эффект упорядочения структуры изолированных доменов наблюдался ранее только в магнитных материалах.

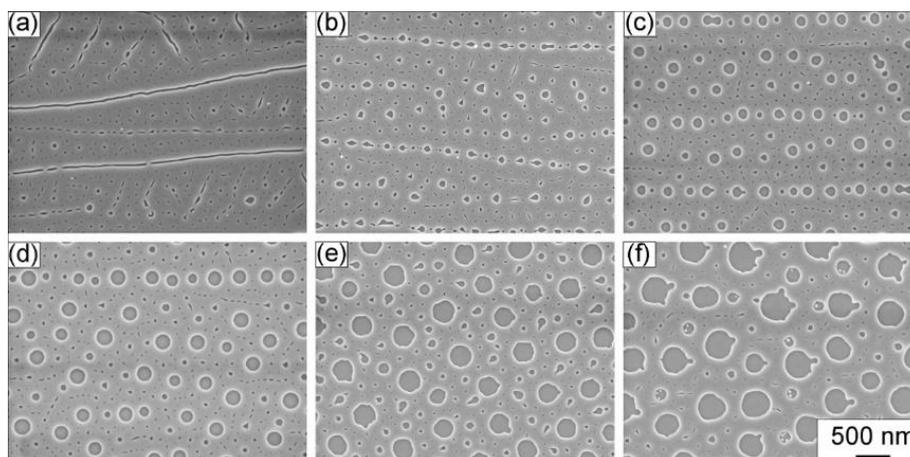


Рисунок 1. СЭМ изображения доменных структур в центре облучённой зоны, полученных в результате сканирования Z+ полярной поверхности для разного количества сканов: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 5, (e) 40, (f) 80. Доменная структура выявлена селективным химическим травлением.

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

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

1. J. Guo, W. Chen, H. Chen, et al., *Adv. Opt. Mater.* **9**, 2002146 (2021).
2. B. Zhang, L. Wang, F. Chen, *Laser Photonics Rev.* **14**, 1900407 (2020).
3. R.T. Denton, *J. Appl. Phys.* **38**, 1611 (1967).
4. A. Glass, *Phys. Rev.* **172**, 564 (1968).
5. V.Y. Shur, E.L. Romyantsev, E.V. Nikolaeva, et al., *Ferroelectrics* **257**, 191 (2001).
6. V.Y. Shur, M.S. Kosobokov, A.V. Makaev, et al., *Acta Materialia*, **219**, 117270 (2021).

Использование сканирующей зондовой литографии для создания планарных микрочастиц на поверхности ниобата лития.

Н.И. Нургазизов¹, Д.А. Бизяев¹, А.А. Бухараев¹, А.П. Чукланов¹, В.Я. Шур², А.Р. Ахматханов²

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420029, Казань, Россия
e-mail: niagn@mail.ru

²Институт естественных наук и математики, УрФУ, 620000, Екатеринбург, Россия

Сканирующую зондовую микроскопию можно использовать не только для исследования физико-химических свойств микро и наноструктур, но и для формирования таких структур методами сканирующей зондовой литографии. Например, с их помощью можно создавать ферромагнитные микроструктуры с необходимыми магнитными свойствами [1]. При этом магнитная микроструктура может непосредственно вырезаться из сплошных пленок материала при помощи зонда атомно-силового микроскопа (АСМ). Также можно использовать технологию «lift-off», когда на поверхность подложки вначале наносится тонкая полимерная пленка, затем в ней формируется специальная маска и проводится напыление (электрохимическое осаждение) материала. Затем полимер и излишки материала удаляются растворителем. В данной работе зондовая литография использовалась для создания Ni микрочастиц на поверхности ниобата лития (LiNbO₃).

Для создания маски использовался полиметилметакрилат (PMMA), который наносился в виде капли раствора в хлорбензоле на быстро вращающуюся поверхность подложки (методика spin coating). Затем осуществлялся процесс сушки подложки в муфельной печи при температуре около 100 °С. Далее с помощью сканирующего зондового микроскопа Р47 (NT MDT) формировались окна заданной формы, для напыления микрочастиц и их дальнейшего формирования методом lift-off [2]. Как показали проведенные эксперименты, твердость PMMA, покрывающего ниобат лития, была существенно выше твердости такого же PMMA, нанесенного на поверхность кремния. Используемый АСМ зонд не мог продавить слой PMMA толщиной 60 нм до поверхности ниобата лития и сформировать маску, как это происходило ранее на кремниевых и стеклянных подложках. По всей видимости, это связано с разными коэффициентами теплового расширения ниобата лития по разным осям. За счет того, что процесс полимеризации PMMA происходил при высокой температуре во время сушки, при охлаждении до комнатной температуры в нем наводились одноосные механические напряжения величиной около 100 МПа. Для устранения данных проблем при проведении процесса литографии образец нагревался до температуры 50 °С, при помощи термостоллика. Такой подход позволил существенно уменьшить величину наведенных механических напряжений и успешно сформировать литографические маски для проведения дальнейшего напыления материала.

Проведенные исследования показали, что увеличение температуры образца на время процесса создания литографической маски может снизить величину давления необходимого для полного удаления материала маски. Это позволяет существенно увеличить время жизни используемого АСМ зонда, и как следствие, повторяемость формируемых масок и структур, создаваемых на их основе.

Работа выполнена в рамках госзадания ФИЦ КазНЦ РАН.

1. А.А. Bukharaev, D.A. Bizyaev, N.I. Nurgazizov, et al., *JMMM* **500**, 166315 (2020).
2. Д.А. Бизяев, А.А. Бухараев, С.А. Зиганшина, et al., *Микроэлектроника* **44**, 437 (2015).

Создание периодических доменных структур в кристаллах PMN-PT в результате облучения электронным пучком

Е.А. Пашнина¹, А.С. Слаутина¹, Д.С. Чезганов¹, А.Р. Ахматханов¹,

М.С. Небогатиков¹, М.Д. Холоденко¹, X. Liu², Y. Zhao², Q. Hu², X. Wei², В.Я. Шур¹

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

e-mail: elena.pashnina@urfu.ru

² *Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education and International Center for Dielectric Research, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China*

Проведено исследование формирования доменной структуры при облучении сфокусированным электронным пучком кристаллов $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) и $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PIN-PMN-PT). Измерены основные геометрические параметры доменных структур, формирующихся при точечном и полосовом облучении. Определена глубина прорастания созданных доменных структур. Продемонстрировано создание сквозных регулярных доменных структур с периодом 40 мкм в кристаллах PMN-PT толщиной 200 мкм.

Интерес к кристаллам семейства PMN-PT связан с малыми значениями диэлектрических потерь и одним из самых больших пьезоэлектрических коэффициентов [1]. Исследования генерации второй гармоники на порошках кристаллов PMN-PT указали на достаточно высокие значения нелинейно-оптических коэффициентов, которые сравнимы с нелинейно-оптическими коэффициентами в кристаллах ниобата лития. Поэтому перспективной задачей является разработка методов создания регулярных доменных структур (РДС) в PMN-PT для высокоэффективных нелинейно-оптических преобразований. Ранее на примере ниобата лития показано, что облучение электронным пучком поверхности кристалла, покрытой диэлектрическим слоем, может быть использовано для создания РДС [2, 3].

Исследуемые образцы представляли собой кристаллы PMN-PT и PIN-PMN-PT, толщиной 200 мкм и 800 мкм. Для исследования были выбраны составы, находящиеся при комнатной температуре в тетрагональной фазе. Перед облучением на Z- поверхность методом центрифугирования наносился слой фоторезиста AZ 2020 nLOF (Microchemicals, Германия) толщиной 2,5 мкм, а на противоположную Z⁺ поверхность методом магнетронного распыления – сплошной Cu или ITO электрод, который заземлялся во время облучения. Облучение производилось с помощью рабочей станции EVO LS (Carl Zeiss, Германия). Сформированная доменная структура визуализировалась на поверхности методом сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) [4] и в объеме методом микроскопии генерации второй гармоники (МГВГ) [5].

Облучение матриц точек 5×5 с периодом 10 мкм в кристаллах PMN-PT и PIN-PMN-PT толщиной 800 мкм приводило к формированию круглых доменов, с вектором спонтанной поляризации, ориентированным вдоль [001]-направления (с-домены). Показано, что площадь доменов монотонно возрастает с увеличением дозы и совпадает в пределах погрешности для обоих кристаллов. Измеренная зависимость может быть объяснена тем, что возникающее при переключении деполяризующее поле экранируется инжектированными зарядами, играющими роль тока во внешней цепи при традиционном переключении поляризации в сегнетоэлектрическом конденсаторе.

Производилось облучение изолированных полос и решеток полос длиной 100 мкм с периодом 10 мкм и длиной 200 мкм с периодом 40 мкм в диапазоне доз от 100 до 1400 мкКл/см². Формирование полосовых доменов происходило при дозах выше 200 мкКл/см² в кристаллах толщиной 200 мкм и 500 мкКл/см² в кристаллах толщиной 800 мкм. Для исследованного диапазона расстояний между сближающимися доменными стенками

ширина полосовых доменов не зависела от соседних доменов. Показано, что ширина доменов линейно возрастала с дозой облучения (Рис. 1 (а)). В кристаллах толщиной 200 мкм ширина полосовых доменов была в 1,5 раза больше, чем в кристаллах 800 мкм при одинаковых дозах, что обусловлено более короткой стадией прямого прорастания доменов.

МГВГ позволила визуализировать полосовые доменные структуры в объеме кристалла. Показано, что с глубиной увеличивается шероховатость доменной стенки и полосы разбиваются на изолированные домены. В кристаллах PIN-PMN-PT при дозах выше 900 мкКл/см² глубина полосовых доменов достигала 15 мкм, а глубина прорастания изолированных доменов, образованных после разбиения - 250 мкм. В кристаллах PMN-PT толщиной 200 мкм при дозах 1000 мкКл/см² домены прорастали сквозь всю глубину образца, однако на глубине 100 мкм происходило частичное разбиение на изолированные домены (Рис. 1 (б, в)).

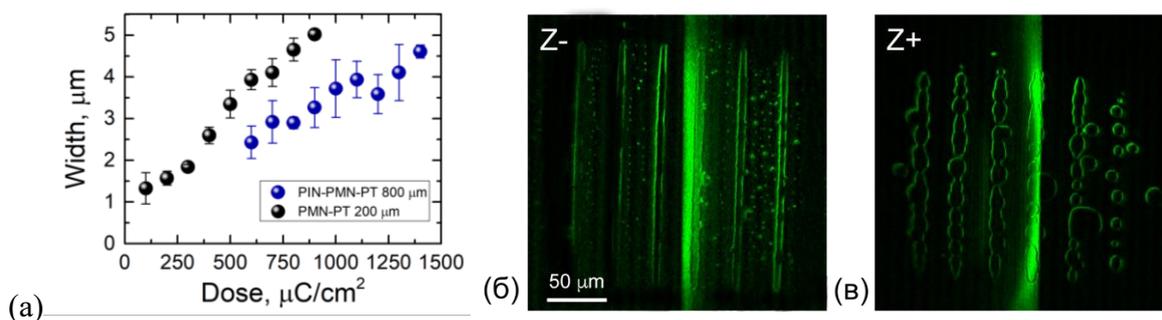


Рисунок 1. (а) Зависимость ширины доменов от дозы облучения. МГВГ изображение полосовой доменной структуры в образцах PMN-PT толщиной 200 мкм на (б) Z-, (в) Z+ поверхностях.

Полученные результаты представляют интерес для разработки методов создания РДС для нелинейно-оптических преобразователей частоты лазерного излучения.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ (рег.№ 2968), при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Проект 075-15-2021-677 и Проект 075-15-2021-1387).

1. E. Sun, W. Cao, *Progr. Mater. Sci.* **65**, 124 (2014).
2. V.Ya. Shur, D.S. Chezganov, A.R. Akhmatkhanov, D.K. Kuznetsov, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 232902 (2015).
3. E.O. Vlasov, D.S. Chezganov, L.V. Gimadeeva, E.A. Pashnina, et al, *Ferroelectrics* **542**, 85 (2019).
4. E.J. Soergel, *Phys. Appl. Phys.* **44**, 464003 (2010).
5. Y. Sheng, A. Best, H.-J. Butt, W. Krolikowski, A. Arie, K. Koynov, *Opt. Express* **18**, 16539 (2010).

Переключение поляризации в одноосном сегнетоэлектрике при полной компенсации деполяризующего поля

Е.Л. Румянцев, А.П. Турыгин

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

В работе были исследованы возможные особенности переключения поляризации в одноосном сегнетоэлектрике LiTaO_3 с искусственно созданной в объеме плоской заряженной доменной стенкой (ПЗДС), расположенной перпендикулярно полярной оси [1]. Показано, что кинетика доменов в такой полидоменной структуре определяется в основном законом сохранения заряда. Отмечается, что необходимость учета сохранения заряда возникает уже при описании переключения поляризации, осуществляемого в обычно используемых условиях. Выполнение закона сохранения заряда требует, чтобы общий связанный заряд, создаваемый возникающим новым доменом, должен быть точно равен нулю. Этот простой и очевидный факт, тем не менее, приводит к далеко идущим последствиям для поведения переключения поляризации в создаваемой доменной структуре. Поскольку предполагается, что переключение поляризации начинается из состояния с полным экранированием деполяризующего поля за счет объемных носителей заряда, то выполнение закона сохранения заряда требует, что зарождение доменов должно происходить преимущественно на ПЗДС. Это связано с тем, что общее количество экранирующих носителей, высвобождаемых в ходе такого переключения, во все моменты времени равно суммарному связанному заряду, создаваемому растущим выпячиванием домена. При дополнительном учете образования каналов проводимости вдоль ЗДС [2], мы приходим к полной компенсации вклада деполяризующего поля во все моменты времени. Экспериментальным подтверждением этого предположения было бы отсутствие в идеальном случае регистрируемого тока во внешней цепи. Такое обнуление позволяет разрешить парадокс Ландауэра [3] и облегчает переключение поляризации, существенно увеличивая вероятность двумерного зародышеобразования на доменной стенке и, соответственно, скорость роста домена. Отсутствие вклада деполяризующего поля в поверхностную энергию из-за закона сохранения заряда также должно приводить к нестабильности ПЗДС. Теперь в игру вступает разница в поверхностной энергии доменных стенок «хвост к хвосту» (или «голова к голове») по сравнению со 180° стенками. Это отличие напрямую связано с дисперсионной поверхностью неустойчивых оптических колебаний, являющихся причиной фазового перехода – так называемой «мягкой моды». В результате ПЗДС прорывается в игольчатую («дикообразную») устойчивую структуру, что и наблюдается экспериментально [1].

1. E.D. Greshnyakov, V.I. Pryakhina, B.I. Lisjikh, et al., *Ferroelectrics* **574**, 136 (2021).
2. M. Schroder, A. Haußmann, A. Thiessen, et al., *Adv. Funct. Mater.* **22**, 3936 (2012).
3. R. Landauer, *J. Appl. Phys.* **28**, 227 (1957).

Разработка системы ультразвуковой модуляции для микрофлюидной технологии ускоренного синтеза новых функциональных наноматериалов

А.Н. Рыбьянец, Н.А. Швецова, И.А. Швецов, С.В. Чапек, Е.И. Муханова

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

В последнее время наметилась тенденция к разработке новых конструкций химических реакторов и процессов, основанных на непрерывном потоке. Реакторы с микро- и милли-структурированными элементами также все чаще применяются для непрерывной обработки, благодаря своим преимуществам, таким как лучший тепло- и массообмен, большая удельная поверхность, безопасность и возможность масштабирования. Однако, у этих реакторов есть ограничения по работе с твердыми частицами, особенно когда твердые частицы (катализаторы, твердые реагенты или побочные продукты) участвует в химической реакции. Одно из предлагаемых решений основано на использовании ультразвука для кавитационного, механического и микрофлюидного воздействия для интенсификации химических реакций и синтеза наноматериалов.

В настоящей статье представлены результаты разработки системы ультразвуковой модуляции для микрофлюидной технологии ультразвуковой активации гидро/сольво-термального синтеза новых функциональных наноматериалов с возможностью регулирования мощности и частоты ультразвукового излучения:

- разработана конструкция и изготовлены методом 3D печати экспериментальные образцы микрофлюидного чипа размером 2x15x100 мм с поперечным сечением каналов от 100x100 мкм до 500x500 мкм;

- проведено моделирование и разработана система ультразвуковой модуляции и зональной ультразвуковой активации каналов микрофлюидного чипа с использованием миниатюрных многочастотных ультразвуковых преобразователей;

- изготовлен экспериментальный образец (демонстратор) микрофлюидного чипа с системой ультразвуковой модуляции;

- создан экспериментальный стенд с использованием стандартного прецизионного оборудования для оптимизации и контроля рабочих параметров системы ультразвуковой активации процессов гидро/сольво-термального синтеза новых функциональных наноматериалов;

- проведены испытания экспериментального образца микрофлюидного чипа с системой ультразвуковой модуляции для ускоренного синтеза наночастиц в различных режимах ультразвукового воздействия.

Показано, что ультразвуковая интенсификация реакций синтеза при использовании низкочастотного режима воздействия (от 50 до 500 кГц) определяется кавитационными и механическими механизмами и позволяет удалять засоры в каналах микрофлюидного чипа. Использование высокочастотного ультразвукового воздействия (от 500 кГц до 5 МГц) обладает преимуществами, связанными с возможностью интенсификации процессов за счет эффектов микроперемешивания, микростриминга и ультразвукового нагрева. Разработанная ультразвуковая микрофлюидная технология интенсификации реакций синтеза новых функциональных наноматериалов может быть использована для органического синтеза, синтеза наночастиц, реакций полимеризации, реактивной дистилляции, микрофлюидных процессов, а также для создания каталитических микрореакторов.

Работа выполнена в рамках программы ПСАЛ ЮФУ «Приоритет - 2030».

Аномальная эволюция доменной структуры в монокристаллах семейства ниобата лития модифицированных методом мягкого протонного обмена

Е.Д. Савельев^{1,2}, А.Р. Ахматханов¹, А.С. Слаутина¹, Л.В. Гимадеева¹, В.Я. Шур¹

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

² *Université Côte d'Azur, CNRS, Institut de Physique de Nice, Nice, France*
e-mail: evgeny.savelyev@urfu.ru

Ниобат лития (LiNbO_3 , LN) - распространённый материал нелинейной оптики, с хорошо разработанной технологией выращивания монокристаллов по методу Чохральского [1]. Для применения в области интегральной оптики в монокристаллах LN необходимо создание волноводов. Для этого кристалл помещается в горячий источник протонов, слабую кислоту, например бензойную, что приводит к диффузии протонов из кислоты в приповерхностный слой кристалла и замещению ионов лития протонами. Выделяют метод мягкого [2] протонного обмена, в этом случае к бензойной кислоте добавляют от 2,3 до 3% бензоата лития. Операция мягкого протонного обмена позволяет сохранить высокие значения нелинейно-оптических коэффициентов в кристалле и получить достаточно большой скачок показателя преломления 5×10^{-2} [3]. Создание регулярной доменной структуры в LN в области волновода позволяет реализовать в нем различные типы нелинейно оптических преобразований, включая генерации второй гармоники и параметрическую генерацию света. Максимальная мощность накачки при реализации нелинейно-оптического преобразования ограничена порогом фоторефрактивного повреждения кристалла. Для увеличения порога фоторефрактивного повреждения LN легируют магнием (MgOLN) [4].

В данной работе исследовались монодоменные пластины LN конгруэнтного состава (CLN) толщиной 0,5 мм и MgOLN толщиной 1 мм, вырезанные перпендикулярно полярной оси и отполированные до оптического качества. В пластинах методом мягкого протонного обмена с использованием 2,9% бензоата лития для CLN и 3,0% бензоата лития для MgOLN были созданы планарные волноводы. Для исследования особенностей эволюции доменной структуры к пластинам прикладывалось электрическое поле напряженностью до 23 кВ/мм продолжительностью до 300 секунд. Одновременно с приложением поля проводилась *in situ* визуализация доменной структуры. Для визуализации доменов в объеме использовалась сканирующая конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния и микроскопия генерации второй гармоники.

В CLN кинетика эволюции доменной структуры на Z+ и Z- поверхностях кристалла отличался. На Z+ поверхности в полях от 2,4 до 21 кВ/мм образуются и растут доменные лучи, ориентированные преимущественно вдоль направлений, незначительно отклонённых от Y+ направления (Рис. 1 а,б). В полях 21-22 кВ/мм наблюдается переходный режим роста, при котором сначала формировались и росли доменные лучи, а затем формировались и росли домены в форме многоугольников (Рис. 1 в). В полях более 22 кВ/мм наблюдается традиционный рост доменов шестиугольной формы, как и в немодифицированных кристаллах CLN. Анизотропия роста доменных лучей исследована с использованием Фурье-анализа мгновенных изображений доменной структуры. На Z- поверхности в диапазоне от 10 до 20 кВ/мм наблюдалось образование и рост аномальных вытянутых доменов неправильной формы (Рис. 1 г,д).

В MgOLN эволюция структуры на Z+ и Z- поверхностях также имела значительные отличия. Было выделено два режима переключения. В полях 2,4-3,5 кВ/мм в приповерхностном слое кристалла на обеих полярных поверхностях образуются и растут домены неправильной формы с размерами от сотен нанометров до единиц микрометров (Рис. 2). В полях более 3,5 кВ/мм начинается сквозное прорастание приповерхностных

доменов от Z^- полярной поверхности к Z^+ поверхности и образование доменов правильной шестиугольной формы. При слиянии шестиугольных доменов обнаружена быстрая перестройка доменной структуры с восстановлением шестиугольной формы образовавшегося домена (эффект стабильности формы).

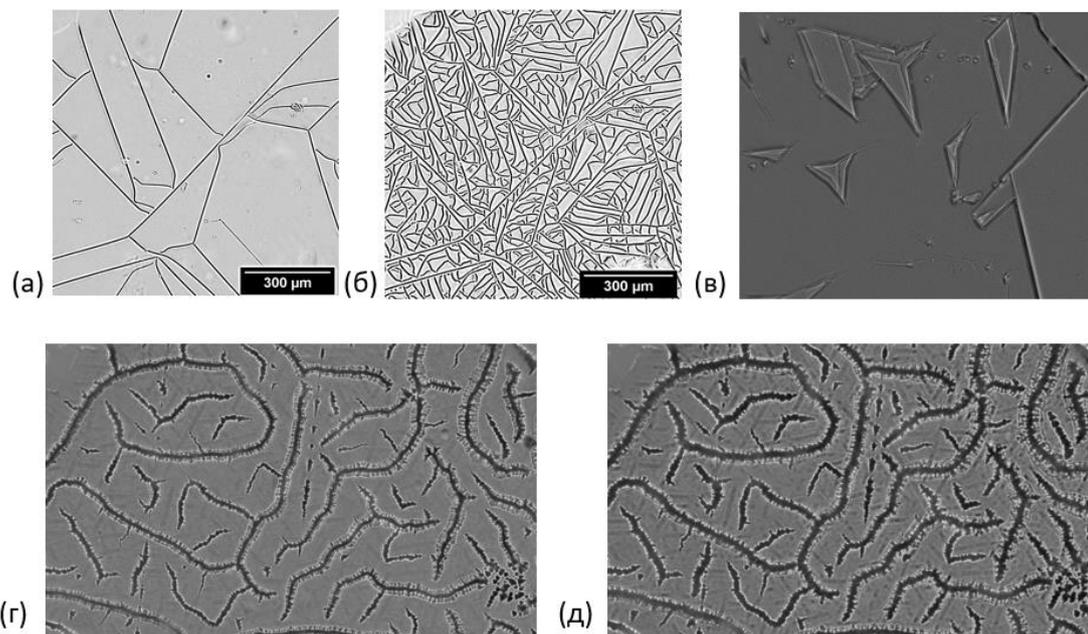


Рисунок 1. Кинетика доменной структуры при переключении. (а,б) Z^+ полярная поверхность кристалла, поле 4 кВ/мм, (в) Z^+ полярная поверхность кристалла, поле 21 кВ/мм, (г,д) Z^- полярная поверхность кристалла, поле 10 кВ/мм.

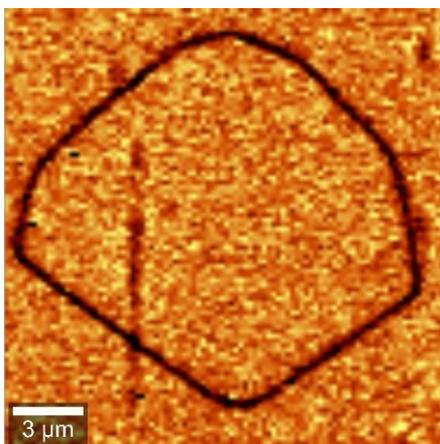


Рисунок 2. Статическая доменная структура, Z^+ полярная поверхность кристалла, конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-32-90192 Аспиранты).

1. J. Czochralski, *Z. Physiol. Chem.* **92**, 219 (1918).
2. L. Chanvillard et al., *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1089 (2000).
3. C. Rei-Shin et. al., *IEEE Photon. Technol. Lett.* **7**, 1282 (1995).
4. D. A. Bryan, et. al., *Opt. Eng.* **24**, 241138 (1985).

Анизотропная дифракция лазерного излучения на регулярных доменных структурах в кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3

Е.Н. Савченков¹, Н.И. Буримов¹, С.М. Шандаров¹, Д.А. Губинская¹, М.А. Федянина¹,
А.Р. Ахматханов², М.А. Чувакова², В.Я. Шур²

¹Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 634050, Томск, Россия

e-mail: rossler@mail.ru

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

Регулярные доменные структуры (РДС) в сегнетоэлектрических кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 представляют значительный интерес для использования в устройствах преобразования спектрального состава и временной модуляции лазерного излучения [1]. Линейная дифракция света на РДС, обусловленная возмущениями оптических свойств кристалла доменными стенками, является известным неразрушающим способом контроля их качества [2]. Такие возмущения связаны с квадратичным электрооптическим эффектом вследствие вариаций спонтанной поляризации, а также с фотоупругостью, благодаря упругим деформациям, создаваемым стенками за счет электрострикции и обратного флексоэлектрического эффекта [3]. В данной работе была рассмотрена и изучена экспериментально связанная с упругими полями РДС анизотропная дифракция коллинеарного типа, а также предсказана возможность наблюдения анизотропной дифракции Брэгга, реализованная далее для РДС с пространственным периодом $\Lambda = 8,79$ мкм в кристалле $5\% \text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ на длине волны света $\lambda = 655$ нм.

В настоящем сообщении представлены результаты экспериментальных исследований эффективности анизотропной дифракции Брэгга в различные дифракционные порядки на РДС с $\Lambda = 8,79$ и $9,43$ мкм в кристаллах $5\% \text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ конгруэнтного состава, и $\Lambda = 7,99$ мкм в стехиометрическом образце $1\% \text{MgO}:\text{LiTaO}_3$, которые были созданы переключением поляризации во внешнем пространственно-периодическом поле в компании Labfer LTD, для лазерного излучения с $\lambda = 532$ и 633 нм.

РДС с $\Lambda = 8,79$ мкм, сформированная в образце $5\% \text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ с размерами $40 \times 2 \times 1$ мм³ по осям X , Y и Z , имела угол наклона доменных стенок $\alpha = \pm 0,31^\circ$. РДС во втором образце $5\% \text{MgO}:\text{LiNbO}_3$, с соответствующими размерами $9 \times 2,5 \times 1$ мм³, характеризовалась периодом $\Lambda = 9,43$ мкм и углом $\alpha = \pm 0,36^\circ$. РДС в кристалле $1\% \text{MgO}:\text{LiTaO}_3$ (с размерами $5 \times 2 \times 1$ мм³ по осям X , Y и Z) имела ненаклонные доменные стенки и период $\Lambda = 7,99$ мкм.

Измерения эффективности анизотропной дифракции Брэгга на исследуемых РДС проводились на экспериментальной установке, схематично показанной на Рисунке 1а. На Рисунке 1б представлена соответствующая векторная диаграмма.

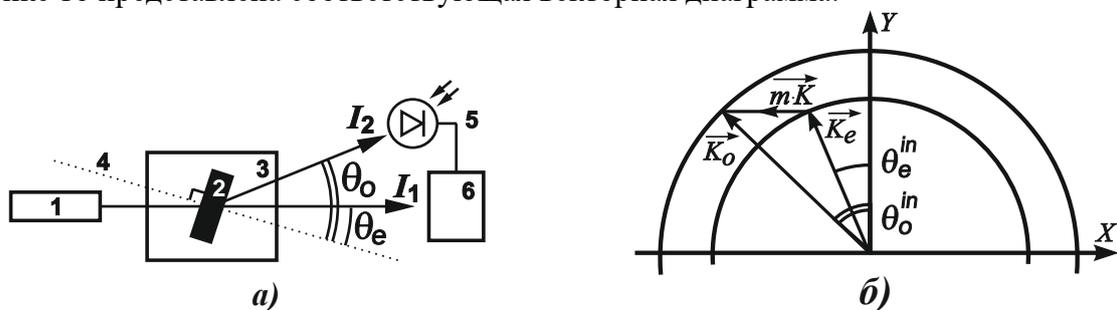


Рисунок 1. Схема установки (а) и векторная диаграмма (б). 1 - лазер; 2 - кристалл с РДС; 3 - поворотный столик; 4 - нормаль к граням; 5 - фоточувствительный элемент измерителя мощности THORLABS-100D и 6 - блок ее отображения; I_1 - прошедший и I_2 - дифрагированный пучок; θ_0 - угол выхода обыкновенного и θ_e - необыкновенного луча, $K = 2\pi/\Lambda$, m - порядок дифракции, $K_{o,e} = n_{o,e} 2\pi/\lambda$ - модуль волнового вектора для обыкновенного и необыкновенного лучей, соответственно.

Результаты измерения эффективности дифракции Брэгга, определяемых для исследованных РДС как $\eta_m = I_{2m} / (I_{1m} + I_{2m}) \cdot 100\%$, где I_m – интенсивности пучков при наблюдении m -го дифракционного порядка по схеме (Рис. 1а), представлены в Таблице 1. Эти данные соответствуют экспериментально измеренным значениям η_m , а при теоретическом анализе эффективности анизотропной дифракции следует учитывать различия в коэффициентах пропускания для выходящих из кристалла лучей с обыкновенной и необыкновенной поляризацией.

Таблица 1. Эффективность анизотропной дифракции Брэгга η_m на РДС в кристаллах LiTaO_3 ($\Lambda = 7.99$ мкм), LiNbO_3 ($\Lambda = 8.79$ мкм) и LiNbO_3 ($\Lambda = 9.43$ мкм) для различных порядков m

Кристалл, период РДС	λ , нм	M											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
LiTaO_3 7,99 мкм	532	0,038	0,071	0,153	0,043	0,198	0,398	0,330	-	-	-	-	-
	633	0,011	0,008	0,065	0,023	0,272	0,457	0,403	-	-	-	-	-
LiNbO_3 9,43 мкм	532	-	-	-	-	0,059	0,173	0,037	0,019	0,011	0,006	0,004	0,003
	633	-	-	-	0,175	0,072	0,029	0,012	0,006	0,003	0,002	-	-
LiNbO_3 8,79 мкм	532	-	-	-	-	0,159	0,094	0,044	0,021	0,010	0,006	0,004	-
	633	-	-	-	0,149	0,097	0,053	0,025	0,012	0,007	-	-	-

Анализ результатов показывает, что в кристаллах ниобата лития анизотропная дифракция наблюдается в порядке начиная с пятого, для света с длиной волны $\lambda = 532$ нм, и с четвертого – для $\lambda = 633$ нм. В то же время, для РДС в кристалле танталата лития анизотропная дифракция наблюдается уже с первого дифракционного порядка. Различия в наборе наблюдаемых порядков дифракции в этих кристаллах обусловлены значительным отличием в двулучепреломлении $\delta n_{oe} = n_o - n_e$ в ниобате лития по сравнению танталатом лития. Полученные данные качественно согласуются с результатами работы [4], где была изучена эффективность анизотропной дифракции для лазерного излучения с $\lambda = 655$ нм на РДС с пространственным периодом $\Lambda = 8,79$ мкм, сформированной в кристалле $5\% \text{MgO}:\text{LiNbO}_3$.

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

1. P. Ferraro, S. Grilli, P. DeNatale, *Ferroelectric Crystals for Photonic Applications* (Springer-Ferlag, Berlin-Heidelberg) (2009, 2014).
2. А.Л. Александровский, О.А. Глико, И.И. Наумова, В.И. Прялкин, *Квантовая электроника* **23**, 657 (1996).
3. S.M. Shandarov, A.E. Mandel, A.V. Andrianova, et al., *Ferroelectrics* **508**, 49 (2017).
4. S.M. Shandarov, A.E. Mandel, T.M. Akylbaev, et al., *J. Phys.: Conf. Series*. **867**, 012017 (2017).

Исследование доменной структуры тонких сегнетоэлектрических пленок импульсным лазером

А.М. Пугачев, А.А. Соколов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук (ИАиЭ СО РАН), 630090, Новосибирск, РОССИЯ
e-mail: sokolovaa@iae.nsk.su

Знание о форме и расположении доменов в сегнетоэлектрической пленке важно для понимания физических процессов, в ней происходящих. В данной работе изучалась доменная структура тонких сегнетоэлектрических пленок с помощью изучения пирозлектрического отклика на нагрев импульсным лазером. Исследовались пленки ниобата бария-стронция (Strontium-Barium Niobate – $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ – SBN), выращенные плазменным напылением на слое оксида индия-олова (indium-tin-oxide – ITO), который был нанесен на сапфировую подложку.

Сделать выводы о том, как устроены домены в тонких пленках можно по поведению временной зависимости пирозлектрического отклика на короткий импульсный нагрев поверхности пленки [1,2]. Доменная структура определяет распределение пирозлектрического коэффициента по глубине пленки, а задача определения распределения пирокоэффициента по глубине представляет из себя решение уравнения Фредгольма 1 рода. Несмотря на то, что в общем случае эта задача является некорректной, она решается при дополнительных предположениях о виде резольвенты.

Для нагрева использовался 6 нс лазер. Измерения доменной структуры пленки SBN на ITO на сапфировой подложке производилось сквозь тонкий Cr электрод. Это давало возможность увидеть распределение пирокоэффициента по глубине образца в конкретной точке под электродом, поскольку время распространения вглубь образца много меньше времени растекания тепла по поверхности.

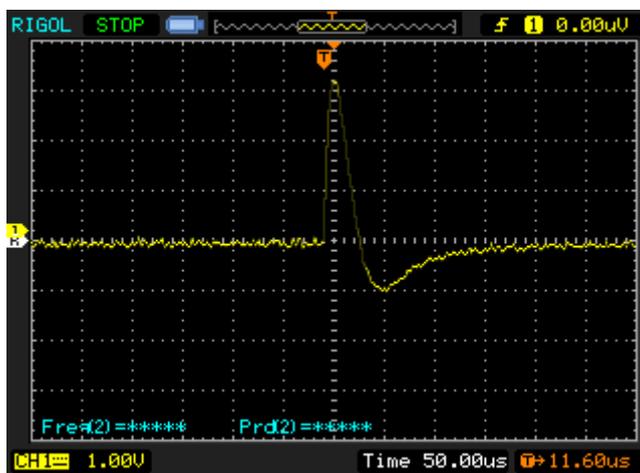


Рисунок 1. Пирозлектрический отклик от пленки SBN при нагреве нанесенного на неё Cr электрода 6 нс импульсным лазером.

На Рисунке 1 показана типичная кривая пирозлектрического отклика.

1. В.Д. Анцыгин, Э.Г. Косцов, А.А. Соколов, *Автометрия* **2**, 30 (1986).
2. А.А. Соколов, И.Д. Иванов, *Автометрия* **58**, 54 (2022).

Двумерные электромеханические волны в МЭМС структурах с нанозазором

С.Д. Иванов, А.А. Соколов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук (ИАиЭ СО РАН), 630090, Новосибирск, РОССИЯ
e-mail: sokolovaa@iae.nsk.su

В современной микроэлектронике наиболее интенсивно развивающимся сектором являются микроэлектромеханические системы МЭМС (MicroElectroMechanical Systems MEMS). В ряде работ предлагается для создания МЭМС большой удельной механической мощности использовать систему «подвижный электрод - нанометровый зазор - тонкая кристаллическая пленка материала с большим значением диэлектрической проницаемости – неподвижный электрод» [1,2]. Подвижный электрод (ПЭ) представляет из себя металлическую пластину, опирающуюся на неровности диэлектрика. Прижим ПЭ осуществляется электростатическими силами. В данной работе проведен анализ основных закономерностей движения ПЭ. Показано, что в такой системе возникают двумерные электромеханические волны, что открывает широкие возможности применения таких структур.

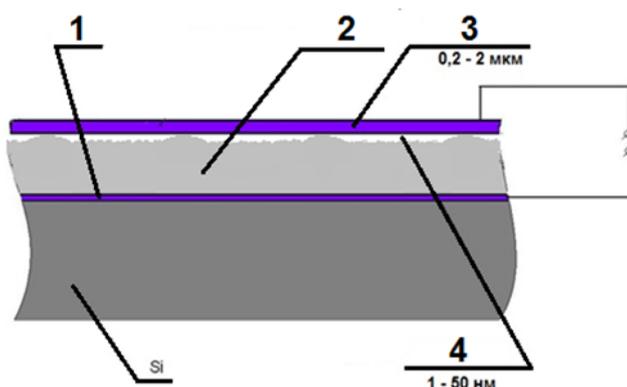


Рисунок 1. Активный элемент МЭМС большой удельной механической мощности: 1 – неподвижный электрод, 2 – диэлектрик с высоким значением ϵ , более 1000, 3 – подвижный электрод, 4 – нанозазор между поверхностью диэлектрика и ПЭ.

На Рисунке 1 показан активный элемент МЭМС большой удельной механической мощности. В таких системах могут возникать бегущие волны, причем из-за нелинейностей, обусловленных особенностями статистического распределения микронеоднородностей, между этими возбуждениями существует взаимодействие, поскольку система не линейна. Такую особенность структуры с протяженным нанозазором следует учитывать при разработке МЭМС устройств на ее основе, а, также, возможно создание специальных МЭМС устройств, использующих эти особенности.

1. E.G. Kostsov, *IEEE Trans. Ultrasonics, Ferroelectric Frequency Control: Special Issue on Nanoscale Ferroelectric* **53**, 2294 (2006).
2. И.Л. Багинский. *Автометрия* **57**, 85 (2021).

Магнитоэлектрические и магнитострикционные исследования малых магнитных областей и гетероструктур

А.О. Чибирев, Д.А. Бизяев, А.А. Камашев, Р.Ф. Мамин

*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420029, г. Казань, Россия
e-mail: chibirev12@mail.ru*

Исследуются магнитоэлектрические свойства гетероструктур и малых магнитных областей, созданных на поверхности сегнетоэлектрика, в которых магнитоэлектрические свойства возникают за счет пьезоэлектрических и магнитострикционных эффектов. В современной теории магнетизма магнитострикцию рассматривают как результат проявления основных типов взаимодействий в ферромагнитных телах: электрического обменного взаимодействия и магнитного взаимодействия. В соответствии с этим возможны два вида различных по природе магнитострикционных деформаций кристаллические решётки: за счёт изменения магнитных сил (диполь-дипольных и спин-орбитальных) и за счёт изменения обменных сил. Магнитострикция относится к чётным магнитным эффектам, так как она не зависит от знака магнитного поля. На магнитострикцию в сильной степени влияют также температура, упругие напряжения и даже характер размагничивания, которому подвергался образец перед измерением. В работе показано, что влияя на сегнетоэлектрическую подложку можно не только управлять направлением магнитного момента ферромагнитной пленки, но и изменять картину неоднородной ферромагнитной намагниченности и ферромагнитной доменной структуры в случае малых магнитных областей.

Эволюция доменной структуры монокристаллов ортованадата кальция в однородном электрическом поле

В.В. Южаков¹, Е.В. Шишкина¹, М.А. Чувакова¹, А.Д. Ушаков¹, А.Р. Ахматханов¹,
М.С. Небогатилов¹, Э.А. Линкер¹, Л.И. Ивлева², В.Я. Шур¹

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

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

Ортованадат кальция $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (CVO) является высокотемпературным сегнетоэлектриком с температурой Кюри $T_C=1110\pm 10^\circ\text{C}$ и величиной спонтанной поляризации $68\cdot 10^{-2}$ Кл/м² [1]. Номинально чистые и легированные редкоземельными элементами монокристаллы CVO обладают нелинейно-оптическими свойствами, что делает их перспективными материалами для генерации второй гармоники [2,3]. Создание периодической доменной структуры может существенно улучшить эффективность преобразователей частоты излучения, однако, до сих пор никому не удавалось переключить поляризацию в CVO.

Исследуемые пластины CVO толщиной 0,4 мм были вырезаны перпендикулярно полярной оси. Переключение поляризации производилось при повышенной температуре импульсами электрического поля напряженностью до 10 кВ/мм и длительностью от 100 мс до 30 с. Производилась *in situ* оптическая визуализация эволюции доменной структуры с одновременной регистрацией тока переключения. Для визуализации доменов в объеме использовалась сканирующая конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния и микроскопия генерации второй гармоники.

Исследуемые образцы имели исходную доменную структуру, образовавшуюся вблизи фазового перехода при охлаждении кристалла, состоящую из изолированных округлых доменов в объеме монодоменной матрицы с заряженными доменными стенками (ЗДС), аномально сильно отклоненными от полярного направления [4,5]. Переключение поляризации осуществлялось после предварительной обработки приложением десяти знакопеременных треугольных импульсов поля длительностью 0,5 с и амплитудой до 6,3 кВ/мм. При последующем приложении импульса поля амплитудой 6,3 кВ/мм при температуре 350°C на поверхности образца наблюдалось появление круглых доменов диаметром до 10 мкм.

Таким образом, впервые при переключении поляризации при повышенной температуре в кристаллах CVO была продемонстрирована и изучена кинетика доменной структуры. Наблюдаемые особенности свидетельствовали об образовании стабильных доменов с нейтральными вертикальными стенками в результате прорастания выступов от заряженной доменной стенки к полярной поверхности. Таким образом, впервые в сегнетоэлектриках наблюдалось аномальное дискретное переключение, представляющее собой появление стабильных изолированных доменов за счет прорастания от ЗДС без зарождения доменов на полярной поверхности.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-02-00588).

1. A.M. Glass, et al., *Ferroelectrics* **17**, 579 (1978).
2. P.S. Bechthold, J. Liebertz, *Optics Communications* **27**, 393 (1978).
3. I.S. Voronina, et al., *J. Crystal Growth* **555**, 125965 (2021).
4. E.V. Shishkina, et al., *Crystals* **11**, 1508 (2021).
5. E.V. Shishkina, et al., *Ferroelectrics*, **592**, 83 (2022).

Пульсирующий режим в рентгеновских генераторах на основе кристалла SBN-61

В.А. Андрианов¹, А.Л. Ерзинкян¹, Л.И. Ивлева², П.А. Лыков²

¹НИИЯФ МГУ, 119991 Москва, Россия
e-mail: andrva22@mail.ru

²Институт Общей физики РАН, 119991 Москва, Россия

В последние годы ведутся работы по созданию портативных источников рентгеновского и нейтронного излучения на основе пироэлектрических кристаллов. В данных устройствах поляризованный пироэлектрический кристалл помещается в вакуумную камеру, в которой производится его циклический нагрев и охлаждение. При изменении температуры на поверхности кристалла образуется большой нескомпенсированный заряд, и соответственно сильное электрическое поле, достигающее значений в несколько десятков кВ. Это поле используется для инжекции электронов и их ускорения в сторону мишени. При столкновении электронного потока с мишенью происходит генерация рентгеновского излучения.

Для создания больших напряжений желательно использовать кристаллы с большим пироэлектрическим коэффициентом γ . В работе [1] нами были исследованы кристаллы SBN-61, имеющие коэффициент $\gamma = 85 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. Кристаллы SBN-61 относятся к классу сегнетоэлектрических релаксоров, имеют размытый фазовый переход с низкой температурой Кюри, около 80°C , и малое электрическое коэрцитивное поле $E_c = 2,5 \text{ кВ/см}$. При нагреве кристалла в интервале температур $10^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ было зарегистрировано рентгеновское излучение, а также электронный поток, который проходил через сеточную мишень и визуализировался на флуоресцентном экране.

Особенность кристалла SBN-61 состояла в том, что в режиме охлаждения рентгеновское излучение отсутствовало. Излучение отсутствовало и при последующем нагреве. Для объяснения этого факта следует учесть малое коэрцитивное поле кристаллов SBN. При охлаждении, возникающее электрическое поле направлено против поляризации кристалла и вызывает деполяризации верхней грани.

Необычные явления наблюдались на образцах с деполяризованной верхней гранью при заполнении рабочей камеры газом в конце режима нагрева при $T \approx 50^\circ\text{C}$. При достижении давления $2 \cdot 10^{-2}$ Торр и вплоть до давления 10^{-1} Торр наблюдались периодические пульсации рентгеновского излучения и электронного потока. Фото- и видеосъемка электронного потока показала, что в плане он имеет вид креста, расположенного в центре кристалла и ориентированного вдоль длинной оси a . Длительность вспышки электронного потока не превышала длительности кадра 0.04 с. Интервал между вспышками не был постоянен и изменялся от значения 0.2 с в начале и до 5 с и более в конце процесса. Рентгеновское излучение также имело пульсирующий характер. Энергетический спектр имел вид широкого максимума при энергии $\approx 6 \text{ кэВ}$ и простирался до энергии $\approx 25 \text{ кэВ}$, соответствующей максимальному напряжению между кристаллом и мишенью.

Наблюдаемый режим пульсаций может объяснить движением доменных стенок на внешней c -грани кристалла SBN-61 под действием давления окружающего газа. При сдвиге доменной границы происходит нарушение баланса между связанным и компенсирующим зарядами. Это приводит к образованию поверхностных зарядов, которые многократно превосходят заряды, возникающие при изменении температуры. Данный эффект может быть использован для создания мощных импульсных электронных потоков.

1. V.A. Andrianov, A.L. Erzinkian, L.I. Ivleva, P.A. Lykov, *AIP Advances* 7, 115313 (2017).

Исследование кристаллической и магнитной структуры сложных оксидов железа при высоком давлении

Н.М. Белозерова, С.Е. Кичанов, Д.П. Козленко, Е.В. Лукин, Б.Н. Савенко

Объединенный Институт Ядерных Исследований, 141980, Дубна, МО, Россия
e-mail: nmbelozerova@jinr.ru

Изучение ферритов со структурой шпинели имеет большое значение в связи с большим разнообразием их структурных и магнитных свойств, интересных с точки зрения фундаментальных и прикладных исследований. В частности, в этих соединениях могут реализовываться скошенные состояния антиферромагнетика, ферримагнетика, спинового стекла [1].

Значительная намагниченность насыщения, относительно высокое электрическое сопротивление, низкие электрические потери и хорошая химическая стабильность делают ферриты шпинельного типа важными для широкого спектра технологических применений в качестве сердечников трансформаторов, радиочастотных цепей, стержневых антенн, устройств хранения данных [2,3]. Более того, такие ферриты могут быть полезны в биомедицине: как эффективный нагревательный агент для лечения раковых тканей посредством магнитной гипертермии, как биомаркеры для МРТ-диагностики и в магнитных системах доставки лекарств [3].

Широкий спектр магнитных свойств ферритов шпинели определяется особенностями распределения ионов железа между различными кристаллографическими позициями в кристаллических структурах шпинельного типа [2]. Одной из важных частей перспективных исследований ферритов типа шпинели является синтез сложных ферритов с контролируемым перераспределением ионов железа между позициями А и В, приводящим к изменению магнитных свойств ферритов [3]. Понимание взаимосвязи между структурными свойствами и магнитным порядком ферритной шпинели может быть дано исследованиями модификаций магнитной структуры при изменении структурных параметров под действием давления.

В настоящей работе феррит со структурой шпинели $Zn_{0.34}Fe_{2.53}O_4$ был выбран для проведения исследований по рентгеновской и нейтронной дифракции при высоком давлении, в широком диапазоне температур. Эксперименты по нейтронной дифракции в широком диапазоне температур проводились на дифрактометре ДН-12 импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 [ЛНФ, ОИЯИ]. Рентгеновские дифракционные данные были получены на специализированном дифрактометре Xeuss 3.0 (Xenocs SAS, Франция) с использованием ячейки высокого давления с алмазными наковальнями.

Поведение магнитных моментов ионов железа в кристаллографических позициях А и В при изменении температуры были изучены. Рассчитаны параметры решетки, длины и углы межатомных связей, магнитные моменты железа как функции температуры и давления. Обсуждаются структурные механизмы магнитного перехода в ферритах со структурой шпинели.

Работа поддержана грантом РФФИ № 20-02-00550-а.

1. S.S. Ata-Allah, M. Yehia, *Physica B*. **404**, 2382 (2009).
2. H. El. Moussaoui, et al., *J. Supercond. Novel Magn.* **25**, 2473 (2012).
3. M. Veverka, Z. Jirák, O. Kaman, et al., *Nanotechnology* **22**, 345701 (2011).

Модель расчета дисперсии оптических констант ниобатов бария стронция

А.П. Ковтун¹, Л.И. Ивлева², П.А. Лыков², К.М. Жидель³, А.В. Павленко^{1,3}

¹Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, 344006, Ростов-на-Дону, Россия

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

³Институт физики Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: Kovtun.ap@mail.ru

В настоящее время ниобат бария стронция $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.29}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN61) является объектом пристального внимания как в фундаментальном [1], так и в прикладном отношении. Стехиометрический коэффициент 0.61 замечателен тем, что при этом составе достигается важная для приложений оптическая однородность кристалла [2].

Однако, оптические характеристики «чистого» (не легированного) SBN61 до сих пор изучены слабо [1]. По литературным данным для SBN61 существует неопределенность (до ~ 1 эВ) в величине края поглощения. В работе предлагается теоретическая модель для обработки оптических спектров в некотором классе оксидов переходных металлов, включая SBN61. Так, например, для SBN61 демонстрируется корректное описание дисперсии показателя преломления в широкой области длин волн [2], а также корректный учет малых величин коэффициента поглощения в межзонных переходах. Предлагается новый способ учета правила Урбаха в межзонных переходах. На Рисунке 1 кружочками представлены экспериментальные данные показателя преломления [2] и формы спектра пропускания кристаллической пластины SBN61 толщиной 0.5 мм по работе [1] и для толщины 1 мм, измеренной в настоящей работе для Z- и X-срезов, соответственно. Сплошными линиями представлены теоретические кривые.

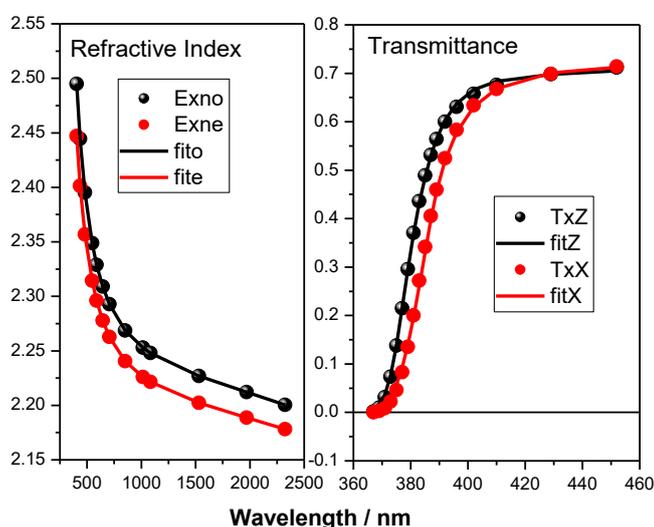


Рисунок 1. Показатель преломления (слева) и спектры пропускания (справа) кристаллических пластин SBN61.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания ЮНЦ РАН по проекту № 122020100294-9

1. E. Beyreuther, J. Ratzemberger, M. Roeper, et al., *Crystals* **11**, 780 (2021).

2. Th. Woike, T. Granzow, U. Dörfler, et al., *Phys. Stat. Sol. (a)* **186**, R13 (2001).

Нецентральность атомов железа в узле А в SrTiO₃: расчеты и эксперимент

А.И. Лебедев, И.А. Случинская

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия.
e-mail: swan@scon155.phys.msu.ru

Поиск новых мультиферроиков – многофункциональных материалов, открывающих новые возможности для современной электроники и спинтроники – в настоящее время является актуальной задачей. В частности, это касается поиска новых магнитных нецентральных примесей, легирование которыми может индуцировать магнитоэлектрическое взаимодействие их дипольных и магнитных моментов.

Оксиды со структурой перовскита ABO₃ и, в частности, титанат стронция SrTiO₃, уже давно являются предметом интенсивных исследований благодаря своим уникальным свойствам, которые находят различное применение. Легирование SrTiO₃ магнитными примесями 3d-элементов позволяет расширить его функциональные возможности за счет управления свойствами материала с помощью магнитного поля. Однако положение примесного атома в кристаллической решетке и его локальное окружение могут существенно влиять на величину магнитного момента иона. Для атомов переходных 3d-элементов, кроме того, характерна возможность их существования в нескольких зарядовых состояниях, которые зависят от положения атома в решетке, его локального окружения и присутствия в образцах других доноров и акцепторов. Поэтому при исследовании таких образцов возникает необходимость изучения локального окружения атомов 3d-элементов. Влиять на зарядовое и спиновое состояние можно изменяя условия синтеза.

Хотя титанат стронция, легированный 3d-элементами, изучается начиная с 60-х годов, долгое время считалось, что эти элементы замещают атомы Ti в SrTiO₃ благодаря близости ионных радиусов. Первые результаты, указывающие на вхождение атомов 3d-элементов в узел А, были получены для примеси Mn [1]. Несколько позже, используя аналогичный подход к синтезу образцов и технику EXAFS-спектроскопии, были получены и исследованы образцы SrTiO₃ с нецентральной примесью Co [2, 3]. Наш интерес к образцам, легированным железом, обусловлен тем, что диэлектрические измерения на керамических образцах SrTiO₃(Fe) с намеренно созданным дефицитом Sr [4] обнаружили в них такие же релаксационные явления, как и в образцах, легированных нецентральной примесью Mn и Co. До сих пор считалось, что железо замещает атомы Ti в узле В, а возможность его введения в узел А практически не рассматривалась.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности получения SrTiO₃, легированного нецентральной примесью Fe²⁺ в узле А. Одновременное появление дипольных и магнитных моментов у таких примесей должны способствовать появлению у титаната стронция мультиферроидных свойств.

Образцы SrTiO₃, легированные 2–3% Fe, с различным отклонением от стехиометрии получались методом твердофазного синтеза на воздухе при 1100°C. Часть образцов дополнительно отжигалась при 1500°C. Для преимущественного введения примесей в узлы А или В структуры перовскита состав образцов преднамеренно отклонялся от стехиометрии соответственно в сторону избытка Ti или Sr. Рентгеновские спектры поглощения записывались путем регистрации рентгеновской флуоресценции на К-крае поглощения Fe при 300 К на станции КМС-2 источника синхротронного излучения BESSY. Обработка EXAFS спектров осуществлялась с помощью пакета программ IFEFFIT.

Геометрия и магнитные свойства различных примесных центров Fe в SrTiO₃, с которыми, судя по литературным данным, мы могли столкнуться при обработке спектров EXAFS, рассчитывались из первых принципов с помощью программы ABINIT в приближении LDA+U на 80-атомных кубических сверхъядерках. При расчете геометрии

примесного центра проводилась полная структурная релаксация как параметров решетки, так и положения всех атомов в сверхъячейке. Для описания атомов Fe с частично заполненной *d*-оболочкой использовались псевдопотенциалы PAW. При необходимости направленно изменить зарядовое состояние примеси в сверхъячейку дополнительно вводились вакансии кислорода, акцепторная или донорная примесь.

Расчеты показали, что положение примесных ионов Fe²⁺ в узле A в SrTiO₃ является неустойчивым. Во всех трех возможных конфигурациях с нецентральной смещением вдоль направлений [100], [110] и [111] ионы железа находятся в высокоспиновом состоянии (4μ_B), а нецентральное смещение составляет 1.14, 0.96 и 0.95 Å. Ионы Fe⁴⁺ в узле B имеют магнитный момент 4μ_B и, будучи ионами с электронной конфигурацией *d*⁴ в октаэдрическом окружении, испытывают заметное ян-теллеровское искажение. Изолированные ионы Fe³⁺ в узле B, равно как и комплексы Fe³⁺ с ближайшими вакансиями кислорода, имеют магнитный момент 5μ_B. Выигрыш энергии при образовании комплекса с вакансией составляет ~0.8 эВ. Полученная геометрия указанных структур использовалась в качестве структурных моделей при обработке экспериментальных спектров EXAFS.

Судя по рентгеновским данным, все образцы SrTiO₃, легированные Fe, имели кубическую структуру перовскита при 300 К.

Результаты обработки экспериментальных спектров EXAFS образцов SrTiO₃(Fe) и их подгонки с использованием разных теоретических моделей показали, что для образцов, отожженных при 1500°C, наилучшее согласие экспериментальных и расчетных кривых достигается при использовании модели, допускающей одновременное вхождение примесных атомов Fe в узлы A и B структуры перовскита. Сравнение модельных спектров EXAFS с экспериментом показало, что наилучшее согласие получается в модели с нецентральной смещением атомов Fe вдоль оси [100] на расстояние ~1 Å. Все найденные при обработке спектров EXAFS межатомные расстояния Fe–O согласуются с результатами расчетов из первых принципов и ранее установленными тенденциями по изменению зарядового состояния атомов Fe при изменении температуры отжига [5]. Доля примесных атомов в узле A в образцах, отожженных при 1500°C, увеличивалась от ~0.24 в образце с номинальным составом SrTi_{0.97}Fe_{0.03}O₃, до ~0.31 в образце с номинальным составом Sr_{0.98}Fe_{0.02}TiO₃ [6]. В образцах, отожженных при 1100°C, атомы Fe находятся в узле B. Таким образом, установлено, что при высоких температурах синтеза примесь Fe, несущая на себе магнитный момент, может входить в узлы A в SrTiO₃ и создавать там переориентируемые дипольные моменты.

1. А.И. Лебедев, И.А. Случинская, А. Ерко, В.Ф. Козловский, *Письма в ЖЭТФ* **89**, 545 (2009).
2. И.А. Случинская, А.И. Лебедев, *ФТТ* **61**, 521 (2019).
3. I.A. Sluchinskaya, A.I. Lebedev, *J. Alloys and Compounds* **820**, 153243 (2020).
4. C. Garg, J. Kumar, S. Nair, *Phys. Rev. Materials* **2**, 094409 (2018).
5. M. Vračar, A. Kuzmin, R. Merkle, et al., *Phys. Rev. B* **76**, 174107 (2007).
6. И.А. Случинская, А.И. Лебедев, *ФТТ* **64**, 345 (2022).

Исследование кристаллической и магнитной структур мультиферроика $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ при воздействии высокого давления

О.Н. Лис^{1,2}, С.Е. Кичанов¹, Д.П. Козленко¹, Е.В. Лукин¹

¹Лаборатория нейтронной физик им И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, 141980, Дубна, Россия
e-mail: lisa_9477@mail.ru

²Институт физики, Казанский федеральный университет, 420008, Казань, Россия

Магнитоэлектрические мультиферроики, в которых ферромагнитный и сегнетоэлектрический порядки сосуществуют и связаны в одной фазе, долгое время были актуальной темой исследования в физике конденсированных сред, также благодаря обнаруженным перспективам их применения для создания устройств спиновой электроники, магнитной памяти и сенсорной техники. Главным образом, понимание магнитоэлектрического эффекта в однофазных материалах является одной из самых захватывающих и интересных тем исследований в области физики твердого тела. $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (PFWO) принадлежит к семейству мультиферроичных релаксорных сегнетоэлектрических перовскитов на основе $(\text{AB}'_{1-x}\text{B}''_x\text{O}_3)$. Общеизвестно, что этот материал обладает неупорядоченной структурой перовскита, где ионы Fe^{3+} и W^{6+} случайным образом распределены в центрах октаэдров BO_6 . Однако недавние исследования выявили наличие множества отражений сверхрешетки, что указывает на некоторый вид упорядочения В-катионов в PFWO, который считался полностью неупорядоченным. Было обнаружено, что кристаллическая структура PFWO должна описываться частично упорядоченным кубическим перовскитом (пр.гр. $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), кроме того, слабые ферромагнитные свойства и избыточный магнитный момент PFWO могут быть поняты на основе неслучайного распределения катионов Fe между позициями 4a и 4b. Несмотря на интенсивные исследования, понимание точной природы многофункциональных свойств PFW оставалось проблемой на протяжении десятилетий. Определение взаимосвязи между свойствами магнитной и кристаллической структур в таких соединениях, которое может быть получено в результате исследований под высоким давлением, очень важно для понимания природы и механизма наблюдаемых в нем физических явлений.

В настоящей работе были проведены нейтронно-дифракционные исследования PFWO при высоких давлениях и низкой температуре. Исследования данного соединения по нейтронной дифракции при высоких давлениях до 7 ГПа проводились с помощью дифрактометра ДН-12 на высокопоточном импульсном реакторе ИБР-2 [ЛНФ, ОИЯИ, Дубна, Россия] с использованием сапфировой ячейки высокого давления. Для улучшения понимания неустойчивости решетки, были проведены исследования PFWO с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света при давлениях до 30 ГПа. Кристаллическая структура этого соединения также была изучена методом рентгеновской дифракции при высоких давлениях. Также были рассчитаны зависимости объема от давления, параметров элементарной ячейки и магнитных моментов антиферромагнитной (АФМ) фазы, температуры Нееля. Однако с повышением температуры и давления наблюдалось незначительное уменьшение магнитных моментов ионов железа в PFWO, хотя кристаллическая структура остается стабильной вплоть до высоких давлений с пространственной группой $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. На спектрах комбинационного рассеяния были обнаружены некоторые моды комбинационного рассеяния, которые в таких соединениях коррелируют с существованием нанобластей, однако с увеличением давления эти моды заметно расширяются и исчезают. При давлениях вплоть до 30 ГПа исследуемое соединение сохраняет кубическую структуру с пространственной группой $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, показывая монотонное уменьшение параметров элементарной ячейки.

Работа выполнена при поддержке Гранта ОИЯИ для молодых ученых 22-402-03.

Фазовый состав, кристаллическая и наноструктура двухслойника ВFO/SBN/MgO(001)

Я.Ю. Матяш, Д.В. Стрюков, А.В. Павленко

Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук,
344006, Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: matyash.ya.yu@gmail.com

Мультиферроик феррит висмута (BiFeO_3 , ВFO) характеризуется структурой типа перовскита и показывает рекордные температуры электрического (1083 К) и антиферромагнитного (643 К) упорядочения [1]. ВFO обладает такими значимыми оптическими свойствами, как сильное линейное двулучепреломление [2] и слабое поглощение в ближнем ИК диапазоне [3]. Кроме этого, у ВFO высокие значения спонтанной поляризации (более 100 мкК/см^2) и достаточно низкая относительная диэлектрическая проницаемость в гигагерцовом диапазоне ($\epsilon = 30\text{-}50$) [4]. Наибольший интерес в настоящее время уделяется гетероструктурам на основе феррита висмута, где в тонких слоях ВFO наблюдается гигантский магнитоэлектрический эффект ($\sim 3 \text{ В/см} \cdot \text{Э}$) [5] и высокий электро-калорический эффект. Все это делает ВFO интересной базой для создания принципиально новых устройств следующего поколения. В данной работе представлены результаты исследований фазового состава, кристаллической и наноструктуры двухслойника ВFO/SBN/MgO(001) (толщина каждого слоя $\sim 300 \text{ нм}$), полученного методом высокочастотного катодного распыления с использованием методов рентгendifракционного анализа и атомно-силовой микроскопии. По результатам рентгendifракционных исследований гетероструктуры ВFO/SBN/MgO(001) не обнаружено следов примесных фаз, регистрировались только отражения от слоев ВFO, SBN и подложки MgO. Показано, что реализуется эпитаксиальный рост указанных слоев, также установлены ориентационные соотношения между кристаллографическими направлениями в слоях и подложке.

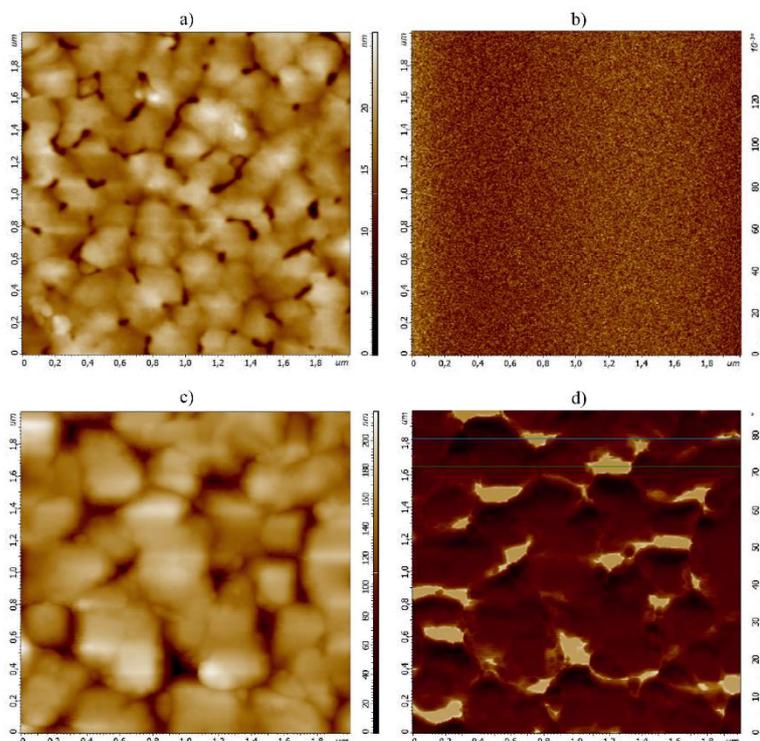


Рисунок 1. АСМ-изображения поверхности (а) и распределение магнитного отклика (б) для пленки SBN/MgO и гетероструктуры ВFO/SBN/MgO (с) и (d), соответственно.

Параметры элементарных ячеек вдоль направления нормали к поверхности подложки составили – $c_{\text{BFO}} = 3.960 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $c_{\text{SBN}} = 3.972 \pm 0.001 \text{ \AA}$, а деформация элементарной ячейки слоя ВФО, характеризуемой моноклинным искажением, незначительная ($a = b = c = 0.3964 \text{ нм}$, $\alpha = \beta = 89.75^\circ$, $\gamma = 90^\circ$), для слоя SBN - достигает 0.8% в направлении нормали к поверхности подложки.

Результаты исследования наноструктуры и магнитного отклика (Рис. 1) показали, что оба слоя имеют однородную сформированную из ростовых блоков (реализуется механизм Фольмера-Вебера) холмистую структуру с величиной среднеквадратичной шероховатости 2.7 нм (для SBN) и 25.9 нм (для ВФО). Для пленки ВФО был обнаружен неоднородно распределенный по поверхности магнитный отклик, наиболее ярко меняющийся на границах ростовых кристаллитов, а для пленки SBN/MgO в режиме магнитно-силовой микроскопии никаких локальных областей намагниченности не выявлено.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания ЮНЦ РАН по проекту № 122020100294-9 и гранта Президента МД-483.2022.1.2.

1. C.W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, G. Srinivasan, *J. Appl. Phys.* **103**, 031101 (2008).
2. J.-P. Rivera, H. Schmid, *Ferroelectrics* **204**, 23 (1997).
3. A. Kumar, R.C. Rai, N.J. Podraza, et al., *Appl. Phys. Lett.* **92**, 121915 (2008).
4. G. Catalan, J.F. Scott, *Adv. Materials* **21**, 2463 (2009).
5. J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, et al., *Science* **299**, 1719 (2003).

Твердые растворы $\text{BiFe}_{1-x}(\text{M}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, x=0-0.1$) с мультиферроичными свойствами

И.В. Лисневская, Д.С. Поподько, А.А. Манукян

Южный федеральный университет, химический факультет, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: popodko@sfedu.ru

Феррит висмута BiFeO_3 и твердые растворы на его основе являются редким примером высокотемпературных однофазных мультиферроиков и вызывают пристальный интерес исследователей как материалы, сочетающие в себе свойства ферро(ферри)магнетиков, сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков. Феррит висмута имеет ромбоэдрически искаженную структуру перовскита (пространственная группа $R3c$ [1]) с сегнетоэлектрической температурой Кюри 1100 К. Поляризация в BiFeO_3 обусловлена стереохимической активностью $6s^2$ -неподеленной электронной пары катиона Bi^{3+} , благодаря чему он смещается из центра координационного полиэдра, и у элементарной ячейки возникает ненулевой электрический момент диполя. Одновременно BiFeO_3 является антиферромагнетиком G-типа, температура Нееля 643 К. Намагниченность обеспечивают ионы Fe^{3+} , при этом антисимметричное обменное взаимодействие Fe-O-Fe приводит к сложному магнитному упорядочению, которое представляет собой спиральную (циклоидальную) спиновую структуру, вектор модуляции которой имеет длительный период $\lambda = 620-640 \text{ \AA}$ [2]. Есть немалые сложности в процессе синтеза BiFeO_3 , т.к. это метастабильное соединение, устойчивое лишь до температуры $\sim 800^\circ\text{C}$, выше которой оно подвергается перитектическому разложению на Bi_2O_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [3]. Как следствие, получение чистого, без примесей, продукта крайне затруднительно. В то же время феррит висмута в виде поликристаллических керамических образцов не пригоден для практического применения, что обусловлено низкой остаточной поляризацией, присутствием вторичных фаз, обуславливающих высокие токи утечки, которые принято связывать также с наличием примесных катионов Fe^{2+} , а также слабой магнитоэлектрической связью, наблюдаемой в BiFeO_3 [4]. Эффективным способом улучшения свойств BiFeO_3 является введение легирующих добавок как в позиции висмута, так и в позиции железа [5], а для снижения содержания примесных фаз эффективны низкотемпературные методы [6-7]. В настоящей работе исследованы твердые растворы $\text{BiFe}_{1-x}(\text{M}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, x = 0-0.1$), синтезированные твердофазным способом из оксидов. Показано, что в исследованном диапазоне значений x материалы сохраняют ромбоэдрически искаженную структуру перовскита, характерную для нелегированного феррита висмута, при этом введение легирующих добавок несколько снижает, хотя и не исключает полностью образование примесных фаз Bi_2O_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Уточненные параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{BiFe}_{1-x}(\text{M}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_x\text{O}_3$, если $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$, с увеличением x закономерно уменьшаются, а если $\text{M} = \text{Zn}$, то имеют тенденцию к увеличению, т.к. ионный радиус Fe^{3+} (0.785 \AA , [8]) больше, чем у смешанных катионов $(\text{Co}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})^{3+}$ и $(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})^{3+}$ (соответственно 0.748 и 0.743 \AA) и несколько меньше, чем у $(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})^{3+}$ (0.813 \AA). Co- и Ni-содержащие образцы демонстрируют сочетание пьезоэлектрических и магнитных свойств (пьезомодуль d_{33} составляет в среднем ~ 5 пКл/Н, регистрируются петли магнитного гистерезиса).

1. Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская, В.А. Исупов, *ФТТ* **1**, 990 (1959).
2. D. Khomskii, *Physics (College Park, Md)* **2**, 3 (2009).
3. G.J.C. Maitre, M. Francois, *J. Phase Equilibria Diffus.* **25**, 597 (2004).
4. G. Catalan, J.F. Scott, *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
5. I.V. Lisnevskaya, K.V. Myagkaya, V.V. Butova etc., *Ceramics Int.* **46**, 6333 (2020).
6. I.V. Lisnevskaya, A.V. Petrova, *Inorg. Mater.* **45**, 930 (2009).
7. I.V. Lisnevskaya, I.A. Bobrova, T.G. Lupeiko, *J. Magn. Magn. Mater.* **397**, 86 (2016).
8. R.D. Shannon, *Database of Ionic Radii* <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>

Структурные, диэлектрические и мессбауэровские исследования керамики твердых растворов $(1-x) \text{Pb}_2\text{MgWO}_6$ - $x\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ (В-Mg, Со), полученных с помощью высокоэнергетической механоактивации

С.И. Раевская¹, А.А. Гусев², Н.С. Шевченко², С.П. Кубрин¹, И.Н. Захарченко¹, В.В. Титов¹,
М.А. Малицкая¹, И.П. Раевский¹

¹НИИ физики и физический факультет Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: igorraevsky@gmail.com

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, Новосибирск, Россия

Тройные перовскиты $\text{Pb}_2\text{M}^{2+}\text{W}^{6+}\text{O}_6$ (М- Mg, Со), вследствие большой разницы зарядов ионов M^{2+} и W^{6+} , характеризуются очень высокой степенью их упорядочения по типу NaCl и антисегнетоэлектрическими свойствами. Учитывая низкие значения диэлектрических потерь и невысокие (менее 1000°C) температуры спекания керамик, они перспективны для создания различных функциональных материалов, в частности, для твердотельных накопителей энергии [1]. Для такого применения желательно уменьшить напряженность электрического поля индуцирования сегнетоэлектрической фазы и увеличить размытие максимума диэлектрической проницаемости. Обе эти цели могут быть достигнуты путем частичного разбавления подрешетки В другими ионами, то есть, образования твердых растворов. В качестве объектов исследования нами были выбраны системы твердых растворов $(1-x)\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$ - $x\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ (В-Mg, Со). Дополнительной причиной выбора этих систем была информация о том, что некоторые составы твердых растворов $(1-x)\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$ - $x\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ обладают ферримагнитными свойствами, что связывается с частичным упорядочением ионов Mg, Fe и W [2].

Для получения твердых растворов использовалась высокоэнергетическая механоактивация, которая также способствует разупорядочению тройных перовскитов [3]. Применение высокоэнергонапряженной планетарно-центробежной мельницы– активатора АГО-2 с ускорением стальных шаров 40 г позволило уменьшить время, необходимое для синтеза до 10-20 мин. по сравнению с десятками часов, при использовании промышленно выпускаемых планетарных мельниц [3]. Размер частиц порошков, полученных механосинтезом, составлял 15-20 нм.

Ранее было установлено, что температуры T_m максимума диэлектрической проницаемости керамик $\text{Pb}_2\text{M}^{2+}\text{W}^{6+}\text{O}_6$ (М- Mg, Со), полученных с помощью высокоэнергетической механоактивации, сильно зависят от температуры обжига [4]. В отличие от этого, значения T_m твердых растворов $(1-x)\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$ - $x\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ (В-Mg, Со) слабо менялись при изменении температуры обжига. Концентрационная зависимость температуры T_m максимума диэлектрической проницаемости механоактивированной керамики отличается от аналогичной зависимости керамик, полученных обычным методом [3], хотя и близка к ней. В то же время мессбауэровские исследования показали, что температура T_N антиферромагнитного перехода $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ существенно зависит от температуры обжига. Обсуждаются факторы, влияющие на величины T_N и T_m твердых растворов $(1-x)\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$ - $x\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ (В-Mg, Со), приготовленных с использованием механической активации.

Методами импеданс-спектроскопии определены механизмы диэлектрической релаксации и проводимости, составов, обладающих повышенной проводимостью, в том числе - гигантскими значениями диэлектрической проницаемости на низких частотах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00920_а.

1. H. Wang, Y. Liu, T.Q. Yang, et al., *Adv. Func. Materials* **29**, 1807321 (2019).
2. Г.А. Смоленский и др., *Изв. АН СССР Сер. физическая* **25**, 1333 (1961).
3. X. Gao, J. Xue, J. Wang, *Mater. Sci. Eng. B* **99**, 63 (2003).
4. I.P. Raevski, S.P. Kubrin, A.A. Gusev, et al. *Ferroelectrics* **576**, 29 (2021).

Структурные и импеданс-спектроскопические исследования керамик Pb_2BWO_6 (В-Mg, Со), полученных с использованием высокоэнергетического механосинтеза

И.П. Раевский¹, С.П. Кубрин¹, А.А. Гусев³, Н.С. Шевченко², С.И. Раевская¹, В.В. Титов¹,
И.Н. Захарченко¹, П.А. Шишкина¹, С.И. Колосов¹, М.А. Малицкая¹

¹НИИ физики и физический факультет Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: igorraevsky@gmail.com

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, Новосибирск, Россия

В настоящее время активно ведется 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 [1]. Аналогичные высокоупорядоченные антисегнетоэлектрические перовскиты $\text{Pb}_2\text{M}^{2+}\text{W}^{6+}\text{O}_6$ (М- Mg, Со) также перспективны для этих целей, особенно учитывая очень низкие температуры спекания керамик этих соединений. Для такого применения желательно уменьшить напряженность электрического поля, необходимую для индуцирования сегнетоэлектрической фазы, и увеличить размытие максимума диэлектрической проницаемости ϵ . Обе эти цели могут быть достигнуты путем частичного разупорядочения, однако в случае $\text{Pb}_2\text{M}^{2+}\text{W}^{6+}\text{O}_6$ до сих пор это сделать не удавалось.

Нами для разупорядочения $\text{Pb}_2\text{M}^{2+}\text{W}^{6+}\text{O}_6$ (М- Mg, Со) использован высокоэнергетический механосинтез. 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) [2, 3]. Использование для механоактивации высокоэнергонапряженной планетарно-центробежной мельницы – активатора АГО-2 с ускорением стальных шаров 40 g позволило уменьшить время, необходимое для синтеза $\text{Pb}_2\text{M}^{2+}\text{W}^{6+}\text{O}_6$ до 10-20 мин. Размер частиц порошка, полученного механосинтезом составлял 15-20 нм.

Установлено, что температура T_m и размытие максимума $\epsilon(T)$ керамик $\text{Pb}_2\text{M}^{2+}\text{W}^{6+}\text{O}_6$, спеченных из этих порошков, сильно зависят от температуры обжига. Максимальные значения T_m керамик $\text{Pb}_2\text{M}^{2+}\text{W}^{6+}\text{O}_6$, полученных с использованием механосинтеза на 20–40 градусов ниже, чем у керамики, полученной по обычной керамической технологии или монокристаллов. Обсуждаются возможные причины такого различия свойств (частичное разупорядочение ионов Mg^{2+} и W^{6+} , изменение размеров кристаллитов керамики, загрязнение порошков железом при высокоэнергетической механоактивации в стальных барабанах с использованием стальных шаров, приводящее к образованию твердого раствора $\text{Pb}_2\text{M}^{2+}\text{W}^{6+}\text{O}_6$ - $\text{Pb}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$).

Керамика Pb_2CoWO_6 обладала довольно высокими значениями проводимости, вследствие чего на низких частотах максимумы $\epsilon(T)$, соответствующие антисегнетоэлектрическим фазовым переходам, маскировались релаксационными максимумами. С помощью импеданс-спектроскопии определены механизмы диэлектрической релаксации и проводимости, составов, обладающих повышенной проводимостью.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00920_а.

1. H. Wang, Y. Liu, T.Q. Yang, et al. *Adv. Func. Materials* **29**, 1807321 (2019).
2. X. Gao, J. Xue, J. Wang, *Mater. Sci. Eng. B* **99**, 63 (2003).
3. I.P. Raevski, S.P. Kubrin, A.A. Gusev, et al. *Ferroelectrics* **576**, 29 (2021).

Влияние структурного фазового перехода на функциональные свойства твердых растворов $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$

А.П. Турыгин¹, Д.О. Аликин¹, А.Д. Ушаков¹, А.С. Абрамов¹, А. Жалудкевич²,
А. Pakalniškis³, А. Kareiva³, Д. Карпинский², В.Я. Шур¹

¹Институт Естественных Наук и Математики, Уральский Федеральный Университет, 620000, Екатеринбург, Россия

e-mail: anton.turygin@urfu.ru

²ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", Минск, Беларусь

³Институт химии Вильнюсского университета, Вильнюс, Литва

Интерес к мультиферроикам в последнее десятилетие значительно вырос со стороны исследователей в области новых функциональных материалов. Недавно обнаруженные мультиферроики серии REFeO_3 ($\text{RE}=\text{Lu}, \text{Yb}$) имеют сегнетоэлектрические и магнитные свойства при комнатной температуре [1,2], а также характеризуются орторомбическим типом искажений с центросимметричной кристаллической структурой [3]. Эти составы относятся к мультиферроикам второго типа с незначительной величиной магнитоэлектрического взаимодействия, поскольку их сегнетоэлектрические свойства обусловлены магнитным упорядочением [4]. Подобное взаимодействие между магнитными и сегнетоэлектрическими доменами представляет значительный интерес для создания магнитных датчиков, устройств памяти и накопления энергии [5]. Однако оно может наблюдаться исключительно в полярной гексагональной фазе, для стабилизации которой в таких составах используют различные схемы химического замещения исходного соединения LuFeO_3 .

В работе исследовались твердые растворы на основе LuFeO_3 , легированные Sc и изготовленные методом твердофазного синтеза и золь-гель методом. Номинально макроскопически однофазные керамики $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$ на локальном уровне имеют отклонения в фазовом составе и степени легирования, выявленные при помощи конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния. Также, впервые была визуализирована доменная структура твердых растворов на основе LuFeO_3 и показано, что максимальные значения пьезоэлектрического отклика наблюдаются вблизи 75% замещения Lu ионами Sc. Измеренные диэлектрические характеристики в $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$, показали размытый пик вблизи температур 200-240°C. Анализ максимума диэлектрической проницаемости при помощи модифицированного закона Кюри-Вейса указывает на наличие релаксорно-подобного состояния, что может быть обусловлено фазовой гетерогенностью керамики. Также было обнаружено, что при комнатной температуре керамики обладают прыжковой проводимостью с энергией активации ~ 0.36 eV, а при повышении температуры свыше 200-240°C происходит изменение характера проводимости на омическую.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ № 21-52-04011 и БРФФИ №T21RM-040)

1. S. Dong, J.-M. Liu, S.-W. Cheong, Z. Ren, *Adv. Phys.* **64**, 519 (2015).
2. Y.K. Jeong, J.-H. Lee, S.-J. Ahn, H.M. Jang, *Chem. Mater.* **24**, 2426 (2012).
3. W. Wang, J. Zhao, W. Wang et al., *Phys. Rev. Lett.* **110**, 237601 (2013).
4. U. Chowdhury, S. Goswami, D. Bhattacharya et al., *Appl. Phys. Lett.* **105**, 052911 (2014).
5. N.A. Spaldin, R. Ramesh, *Nat. Mater.* **18**, 203 (2019).

Магнитоэлектрический эффект в малых магнитных частицах

Т.С. Шапошникова, Р.Ф. Мамин

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

Магнитоэлектрический эффект изучался ещё во второй половине двадцатого века [1], но он наблюдался только при низких температурах, а возникающие намагниченность и поляризация были малы по абсолютной величине. В последние годы были синтезированы новые материалы с более привлекательными для применения характеристиками [2, 3]. Также были синтезированы высококачественные гетероструктуры и композиционные материалы, в которых был обнаружен магнитоэлектрический эффект [4].

Магнитоэлектрический эффект часто наблюдается в мультиферроиках, в том числе манганитах [3]. Зарядовое и фазовое расслоение в таких материалах вблизи фазового перехода приводит к образованию малых ограниченных областей с магнитным порядком. Мы рассматриваем возможность появления магнитоэлектрического эффекта в таких системах. Неоднородное магнитное упорядочение в таких нанобластях может приводить к магнитоэлектрическому отклику. Это отчасти напоминает механизм появления поляризации, которая наблюдается в доменных стенках в магнитоупорядоченных материалах. В данной работе мы рассматриваем возможность возникновения электрической поляризации в малых шарообразных и цилиндрических магнитных частицах, находящихся в парамагнитной матрице.

Неоднородное распределение намагниченности и связанной с ней неоднородной электрической поляризации в таких малых магнитных частицах было получено нами ранее в рамках феноменологической модели. Микроскопический механизм возникновения магнитоэлектрического эффекта обусловлен наличием взаимодействия Дзялошинского-Мории [5, 6]. Конкретный вид выражений для намагниченности и поляризации определяется геометрической формой нанобластей. Определена область существования таких состояний. Ненулевая средняя сегнетоэлектрическая поляризация и магнитоэлектрический эффект наблюдаются только в присутствии внешнего магнитного поля. Определены параметры и область существования магнитоэлектрического эффекта.

1. T.H. O'Dell, *The Electrodynamics of Magneto-Electric Media* (North-Holland, Amsterdam), (1970).
2. N.A. Spaldin, R. Ramesh, *Nat. Mater.* **18**, 203 (2019).
3. M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, M. Trassin, *Nat. Rev. Mater.* **1**, 16046 (2016).
4. Z. Zhou, S. Zhao, Y. Gao, et al., *Sci. Rep.* **6**, 20450 (2016).
5. И.Е. Дзялошинский, *ЖЭТФ* **37**, 81 (1960).
6. T. Morya, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).

Синтез и диэлектрические свойства перовскитов PbSc_{1/4}In_{1/4}Nb_{1/4}Ta_{1/4}O₃ и PbSc_{1/5}In_{1/5}Nb_{1/5}Ta_{1/5}Ti_{1/5}O₃

И.Г. Шептун¹, В.Г. Смотраков¹, К.А. Чебышев², Ю.А. Куприна¹, А.В. Нагаенко¹,
С.И. Шевцова¹, Н.В. Тер-Оганесян¹

¹Южный федеральный университет, 344090, г. Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: sheptun.ivan@mail.ru

²Донецкий национальный университет, г. Донецк

Перовскиты PbB'_{1/2}B''_{1/2}O₃ (B' = Sc, In; B'' = Nb, Ta) демонстрируют различные диэлектрические свойства в зависимости от степени упорядочения катионов B' и B'' – релаксороподобное поведение с размытым фазовым переходом при условии полного разупорядочения катионов либо более резкий фазовый переход в упорядоченном случае [1]. Введение в систему большего количества атомов разного сорта приводит к увеличению комбинаторной энтропии, что предположительно может способствовать повышению температуры упорядочения. В данной работе описаны синтез и сравнение электрофизических свойств двух соединений PbSc_{1/4}In_{1/4}Nb_{1/4}Ta_{1/4}O₃ (PSINT) и PbSc_{1/5}In_{1/5}Nb_{1/5}Ta_{1/5}Ti_{1/5}O₃ (PSINTT) со структурой перовскита.

Синтез проводили классическим твердофазным способом из оксидов соответствующих металлов. Смешение и помол исходных веществ проводили в планетарной мельнице со скоростью вращения 400 мин⁻¹, время помола составляло 4 часа. Первый обжиг проводили при 800 °С 4 ч., второй при 900 °С 2 ч. с промежуточным помолом. Шихту для получения керамики измельчали до размера частиц ≈ 1 мкм, гомогенизировали с добавлением 5%-го раствора поливинилового спирта в количестве 5%; прессовали в диски d = 12 мм и спекали при 1150 °С в течение 2 ч.

Анализ полученных при комнатной температуре рентгеноструктурных данных дает неискаженную структуру перовскита с полным разупорядочением катионов в подрешетке B. Рефлексы примесной фазы со структурой пирохлора и долей до 3% описаны методом Ле-Бейла. Длительный отжиг при температурах 700 – 850 °С не приводит к диагностируемому появлению атомного упорядочения.

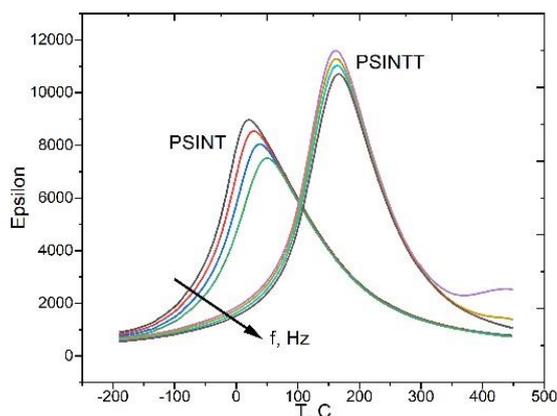


Рисунок 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости PSINT и PSINTT на частотах 1, 10, 100 и 1000 kHz.

PSINT имеет релаксорное поведение (Рис. 1) с более сильной частотной зависимостью, чем в магнониобате свинца. Добавление титана приводит к росту максимальных значений диэлектрической проницаемости в PSINTT, сдвигу положения максимума в сторону высоких температур и подавлению частотной зависимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00678).

I. F. Chu, N. Setter, A.K. Tagantsev, *J. Appl. Phys.* **74**, 5129 (1993).

Влияние влажности на формирование доменной структуры в поле зонда сканирующего зондового микроскопа в монокристаллах ниобата бария-стронция

В.А. Шихова¹, А.С. Слаутина¹, А.Р. Ахматханов¹, М.С. Небогатиков¹, А.П. Турыгин¹,
Е.А. Пашнина¹, Д.С. Чезганов¹, Л.И. Ивлева², В.Я. Шур¹

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

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

Было исследовано формирование доменной структуры при локальном переключении поляризации в поле зонда сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) при различной влажности в монокристаллах ниобата бария-стронция (SBN), легированного Ni (0,05 мас. % Ni₂O₃). Переключение поляризации производилось как в образцах с исходной лабиринтовой нано-доменной структурой, так и в образцах, монодоменизированных пучком электронов средних энергий [1]. Домены формировались при комнатной температуре, при относительной влажности 20, 40, 60 и 80%. Для локального переключения поляризации использовались прямоугольные импульсы электрического поля длительностью от 1 мс до 1000 с и напряжением от 10 до 300 В. Расстояние между точками приложения поля составляло 20 мкм, время после переключения до визуализации домена не превышало 60 мин. Доменные структуры визуализировались на поверхности с помощью силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика и в объеме с помощью микроскопии генерации второй гармоники по типу Черенкова [2].

Изображения доменных структур, сформированных в монокристалле SBN с исходной доменной структурой, при различной влажности, импульсами длительностью 1 с и разным напряжении приведены на рисунке 1. При небольших значениях прикладываемого напряжения и влажности переключение поляризации приводило к формированию изолированных круглых доменов, что соответствует стохастическому зародышеобразованию [3]. Было обнаружено, что при увеличении влажности радиус доменов значительно увеличивается, что можно объяснить образованием на поверхности образца тонкого слоя воды, который выступает в качестве высокоомного электрода [4]. При увеличении напряжения и влажности помимо основного домена было обнаружено формирование дополнительного домена (Рис. 1 д, е), возникающего из-за водяного мениска между зондом и поверхностью образца. Размер дополнительного домена при других одинаковых условиях переключения сильно отличался, в то время как размер основного домена остается практически постоянным, что может быть отнесено за счет различной формы формирующегося мениска.

Были проанализированы усредненные по радиусу профили доменов (без учета дополнительного домена) и определены зависимости эффективного радиуса основного домена от длительности импульса, напряжения и влажности. При длительности импульса менее 0,1 с радиус доменов практически не изменялся, а при больших длительностях наблюдалась линейная зависимость эффективного радиуса от логарифма длительности импульса при всех влажностях и напряжениях. Был обнаружен линейный рост эффективного радиуса основного домена при увеличении напряжения для всех исследуемых влажностей. Размеры доменов, формирующихся в монодоменном и полидоменном кристаллах, были практически одинаковыми для одинаковых условий записи. Полученные зависимости радиуса домена от длительности импульса качественно подобны аналогичным зависимостям в монокристаллах ниобата лития и танталата лития [5], что подтверждает подобие механизмов формирования и роста доменов.

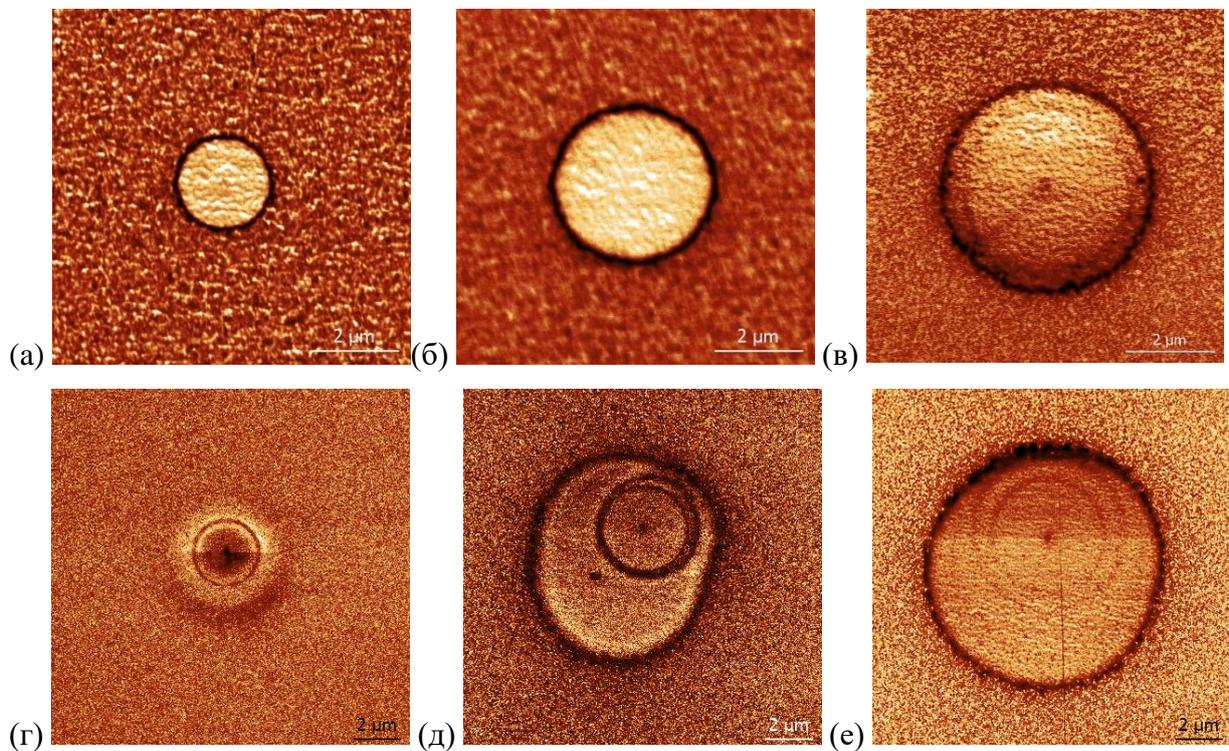


Рисунок 1. СМПО изображения доменов, формирующихся в результате локального переключения поляризации СЗМ зондом. Длительность импульса 1 с. Напряжение, В: (а-в) 200, (г- е) 300. Влажность, %: (а, г) 20, (б, д) 40, (в, е) 60. Сигнал амплитуда.

Кроме того, было проведено исследование взаимодействия между доменами при уменьшении расстояния между ними. Было проведено сравнение формы и радиуса доменов при расстоянии между ними 10, 20, 50 и 100 мкм. Различия радиуса доменов составило не более 2%, что не превышает погрешность определения радиуса. Кроме того, была исследована релаксация доменов от времени после локального переключения. В исследуемом временном диапазоне (до 60 минут) релаксация доменов не наблюдалась, изменения радиуса домена не превышали 2% и носили несистематический характер. Таким образом, при исследуемых расстояниях между доменами и времени после записи домена релаксация формируемых доменов не наблюдается.

При исследовании доменных структур в объеме кристалла, было обнаружено уменьшение размера домена и его полное исчезновение на глубине около 250 мкм для домена с радиусом на поверхности 5 мкм. Таким образом, домены, формирующиеся в поле СЗМ зонда, представляют собой конусы с соотношением сторон 25. В глубине монодоменных кристаллов была обнаружена форма сечения доменов близкая к квадратной, что соответствует симметрии SBN – C_{4v} .

Полученные результаты могут быть использованы для создания трехмерных доменных структур произвольной формы (3D-доменная инженерия) для устройств нелинейной оптики (в том числе управляемых дифракционных оптических элементов).

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

1. D.S. Chezganov, et al., *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectrics. Freq. Contr.* **67**, 191 (2020).
2. Y. Sheng, et al., *Opt. Express* **18**, 16539 (2010).
3. V.Ya. Shur, *J. Mater. Sci.* **41**, 199 (2006).
4. A.V. Ievlev, et al., *Appl. Phys. Lett.* **104**, 092908 (2014).
5. B.J. Rodriguez, et al., *Appl. Phys. Lett.* **86**, 012906 (2005).

Управление морфотропной фазовой границей в твердых растворах $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ изменением условий прессования

А.С. Абрамов¹, Д.О. Аликин¹, В.А. Сафина¹, Д.В. Карпинский², Д.В. Желудкевич²,
В.И. Пряхина¹, Е.А. Киселев¹, А.Л. Желудкевич², В.Я. Шур¹, А.Л. Холкин¹

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

e-mail: alexander.abramov@urfu.ru

²Научно-практический центр материаловедения НАН Беларуси, 220072, Минск, Беларусь

Наиболее важным применением пьезоэлектрической керамики являются пьезоэлектрические приводы и электромеханические датчики [1], в которых в настоящее время используется керамика на основе цирконата-титаната свинца (PZT). Поиск кандидатов на замену PZT актуален в связи с необходимостью ухода от свинца, приносящего вред для экологии и человека. Основным механизмом усиления пьезоэлектрического отклика является создание соединений вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ) путем химического замещения или создания твердых растворов [1,2]. В бесвинцовых твердых растворах $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ (BFO-BTO), в которых согласно данным рентгеновской дифракции формируется кубическая фаза [2], не допускающая наличия пьезоэлектричества, однако наблюдается пьезоэлектрический отклик [2,3]. Это состояние было отнесено к формированию сегнетоэлектрической фазы релаксорного типа [4,5] происхождения и свойства которой слабо изучены.

В данной работе исследованы локальные пьезоэлектрические свойства твердых растворов BFO-BTO близких к МФГ, изготовленные с различными условиями прессования [6]. Установлено, что МФГ может быть весьма чувствительна к условиям прессования во время синтеза, что приводит к различной степени перемешивания неполярной псевдокубической и полярной ромбоэдрической фаз, которая обусловлена локальным разделением ионов висмута и бария. Установлено, что переключение поляризации происходит по-разному в зависимости от условий сосуществования фаз. Так неполярная фаза необратимо трансформируется в полярную под действием электрического поля в широком диапазоне концентраций BTO в керамиках, спрессованных при высоком давлении и обладающих наноразмерным распределением фаз. В керамиках, спрессованных при низком давлении, где фазы сосуществуют на микро-масштабе, индуцированный электрическим полем необратимый фазовый переход наблюдался в узком диапазоне концентраций. Таким образом, повышенное давление способствует более гомогенного распределению фаз, что стабилизирует поляризацию и обеспечивает более высокие значения остаточной поляризации. Полученные результаты дают новое понимание уникального релаксорного поведения системы BFO-BTO, что является важным фактором для получения керамики с улучшенными характеристиками.

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. E. Aksel, J.L. Jones, *Sens.* **10**, 1935 (2010).
2. D.V. Karpinsky et al., *Nanomater.* **10**, 801 (2020).
3. A. Pakalniškis et. al., *J. Alloys Compd.* **830**, 154632 (2020).
4. Q. Fan et. al., *J. Electroceramics.* **36**, 1 (2016).
5. S. Kim et. al., *J. Appl. Phys.* **122**, 164105 (2017).
6. A. Abramov et al., *Ferroelectrics* **590**, 91 (2022).

Пьезокерамика на основе титаната-цирконата свинца для создания высокочувствительной ультразвуковой аппаратуры

К.П. Андрюшин, М.О. Мойса, Е.В. Глазунова, С.И. Дудкина, И.Н. Андрюшина,
И.А. Вербенко, Л.А. Резниченко

Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia
e-mail: kpandryushin@gmail.com

Стремление к универсальности наукоемкой продукции и обусловленное этим совмещение в одной химической композиции нескольких разнородных функций затруднило реализацию принципов действия многих устройств. Стало очевидным, что возможности создания новых электрически активных материалов исчерпаны из-за практически полного использования существующих химических основ, прежде всего, базирующихся на известной бинарной системе ЦТС ($\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$), способов их получения и ограниченности опций объектов. В связи с этим актуален переход к многокомпонентным системам, в том числе, с неизоструктурными соединениями.

В настоящей работе в качестве таковых выступили твердые растворы (ТР) тройной системы $\text{PZT}-\text{CdNb}_2\text{O}_6$ с участием перовскитовых (PZT) и колумбитового (CdNb_2O_6) компонентов, синтез которых, как предполагалось, позволит значительно улучшить свойства используемой в настоящее время в ультразвуковой аппаратуре пьезокерамики состава $\text{PZT}-\text{Pb}(\text{W}, \text{Cd})\text{O}_3$ [1]. И этого удалось добиться, что подтверждается вдвое увеличенными параметрами d_{33} (пьезомодуль) и g_{33} (пьезочувствительность) (см. табл.).

Таблица. Сравнение электрофизических характеристик

Материалы	Электрофизические характеристики					
	T_K, K	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	K_p	$d_{33}, \text{пКл/Н}$	$g_{33}, \text{мВ}\cdot\text{м/Н}$	Q_m
Материал из [1]	673	454	0,32	90	20	200
Наш материал	643	490	0,36	185	42.68	241

Немаловажную роль при этом сыграло присутствие в композициях пентаоксида ниобия, Nb_2O_5 . Известно, что в соединениях и ТР кислородно-октаэдрического типа ANbO_3 основную роль в формировании сегнетоэлектрических свойств играет подсистема октаэдров NbO_6 . Кроме того, с блочным строением десяти из четырнадцати полиморфных модификаций Nb_2O_5 связана возможность в нем дефектообразования (дефекты Уодсли). Формирующиеся при этом либо изолированные плоскости кристаллографического сдвига, либо случайные наборы таких плоскостей [2] можно рассматривать как самоорганизующийся способ согласования аниондефицитной нестехиометричности, свойственной перовскитовым структурам, без введения точечных дефектов и изменения координации катионов. Все это способствует улучшению электрофизических свойств объектов, что и наблюдалось на практике, и позволяет использовать разработанный материал в ультразвуковых приемниках, сенсорах, актюаторах, линиях задержки и пр.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № 0852-2020-0032)/(БА30110/20-3-07ИФ) под руководством директора НИИ физики ЮФУ, д.ф.-м.н, Вербенко И.А. ЦКП НИИ физики ЮФУ.

1. Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Н.В. Дергунова, С.И. Дудкина, А.Н. Клевцов, В.А. Сервули *Пьезоэлектрический керамический материал*, А.с. №975681 М клз С04В 35/49, опубл.23/11/1982.
2. Ч.Н.Р. Рао, Дж. Гопалакришнан *Новые направления в химии твердого тела* (Пер с англ. Новосибирск: Наука. Сиб.отд-ие), 519 (1990).

Релаксация поляризации в легированной керамике ниобата лития

Е.В. Барабанова

Тверской государственный университет, 170002, Тверь, Россия
e-mail: pechenkin_kat@mail.ru

Ниобат лития LiNbO_3 находит широкое практическое применение благодаря своим уникальным электрооптическим и пьезоэлектрическим свойствам. Это перспективный материал для доменной инженерии. Поэтому исследование поведения поляризации после локального воздействия полем является актуальной задачей.

В данной работе мы исследовали чистую и легированную титаном Ti и магнием Mg керамику на основе ниобата лития. Керамика получена по традиционной керамической технологии. Синтез производился при температуре 700°C , спекание при 1100°C . Легирование осуществлялось оксидами титана и магния в количестве 10 и 5 мас.% каждого. Доменная структура керамики исследовалась с помощью силовой микроскопии пьезоотклика. Размер и тип доменной структуры зависят от типа примеси и ее концентрации. В чистой керамике ниобата лития домены сравнимы с размерами граней зерен. Также наблюдаются шестигранные домены. При легировании Ti и Mg в концентрации 5% домены сопоставимы по размеру и форме с чистым ниобатом лития. С увеличением концентрации примеси домены уменьшаются. В керамике, легированной Ti , наблюдается доменная структура типа «рыбий скелет», а в легированной Mg - в форме многоугольников.

Исследовалась также локальная релаксация поляризации. Для этого на проводящий зонд подавалось постоянное напряжение $+50$ или -50 В импульсами разной длительности. После выключения поля образец возвращается в исходное состояние, так как величина напряженности недостаточна для переключения области под зондом. При этом сигнал пьезоотклика в этой точке, пропорциональный поляризации, изменяется экспоненциально. Характер кривой зависит от времени действия поля. Например, керамика чистого ниобата лития и легированная 5% примесей требует более длительной выдержки в поле для получения экспоненциального отклика, чем керамика с большой концентрацией примеси. По полученным временным зависимостям сигнала пьезоотклика после снятия поля рассчитывались времена релаксации поляризации. Для керамики, легированной 10% и 5% Mg , можно сделать вывод, что время релаксации увеличивается с увеличением времени приложения поля. Так, время релаксации составило 4, 10 и 14 с при воздействии полем -50 В в течение 10, 30 и 60 с, соответственно, для керамики $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (10%). Аналогичные зависимости времен релаксации поляризации от концентрации и времени воздействия наблюдаются при легировании Ti . Таким образом, увеличение концентрации примеси приводит к уменьшению времени релаксации.

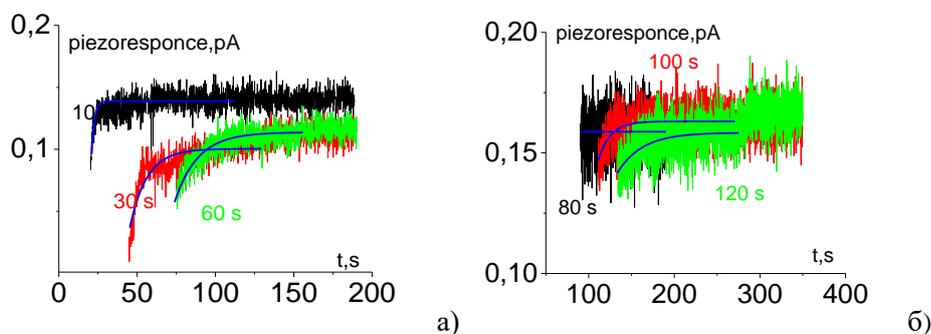


Рисунок 1. Временная зависимость пьезоотклика после приложения поля -50 В для образцов керамики (а) $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (10%) and (б) $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (5%).

Пьезоотклик поверхности пленки $GdK_2Nb_5O_{15}$

М.А. Бунин¹, Y. Gagou², M. El Marssi², И.П. Раевский¹, В.А. Чичканов¹,
С.М. Тарханян¹, О.А. Бунина¹

¹Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета Ростов-на-Дону, 344090, Россия

e-mail: bunin.m.a@gmail.com

²LPMC, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex, France

Сегнетоэлектрические оксиды со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) – ближайший аналог семейства перовскита – применяются во множестве устройств нелинейной оптики. Чаще остальных исследуются тонкие пленки ниобатов бария-стронция.

Каркас структуры решетки оксидов ТВБ образован двумя типами кислородных октаэдров - VO_6 и B_2O_6 , соединенных вершинами и образующих туннельные межоктаэдрические позиции трех типов различного размера и координации, что делает благоприятными структурные модификации и обуславливает особые свойства. Позиции А1 в четырехугольных каналах, позиции А2 – в пятиугольных, С – в треугольных каналах. А1 и А2 могут занимать (частично или полностью) разные катионы: лантаноиды, щелочные, щелочноземельные, переходные металлы. Позиции С, как правило, вакантны, либо могут быть заняты (частично или полностью), ионами малого размера, например лития или тантала.

Происхождение и особенности проявления электрической активности сегнето-пьезоэлектриков успешно изучаются методами силовой микроскопии пьезоотклика (PFM). В [1-4] она применена для систематического изучения мезо/нано– размерных электрически активных подсистем в оксидах ТВБ. Непосредственное наблюдение подобных образований представляет собой непростую задачу, поэтому для выделения малых/слабых деталей используется Фурье-фильтрация изображений пьезоотклика [3-5].

Этот подход применен для исследования влияния упорядочения катионов в А-подрешетке ТВБ на PR поверхности, для чего специально выбраны «модельные» образцы высокоплотной текстурированной керамики $K_4Bi_2Nb_{10}O_{30}$, $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ (KSN) и $Na_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ (NSN), соответствовавших полному упорядочению в пятиугольных и квадратных каналах, затем – частичному их упорядочению и полному разупорядочению [3,4]. Фурье – фильтрация позволила выделить вклады электрически активных мезо/нано-масштабных участков, проявление которых зависит от типа упорядочения А-подрешетки ТВБ: при полном упорядочении это могут быть доменные границы, при частичном упорядочении – наномасштабные структуры, а при полном разупорядочении проявляются оба типа. Текстура керамики не влияет на этот результат [4], что позволяет применить эту методику для пленок.

Эпитаксиальная с– ориентированная пленка $GdK_2Nb_5O_{15}$ толщиной 300 нм получена методом импульсного лазерного осаждения на подслое $SrRuO_3$ на подложке MgO : $[001]GKN||[001]SRO||[001]MgO$ [6]. По структурным характеристикам эта пленка ближайший аналог KSN. Поскольку размер иона Gd^{3+} меньше, чем Sr^{2+} , он может попадать и в А– и С– каналы. Проявление особенностей упорядочения катионов в пленке $GdK_2Nb_5O_{15}$ можно проверить, основываясь на результатах для аналогичных оксидов ТВБ [4].

Изображения пьезоотклика (PR) получены на СЗМ Veeco Multimode VS. Топография, амплитуда PR и его фаза регистрировались одновременно. Проводящий зонд MESP, $k \approx 3.8$ Н/м, $V_{ac} = 4$ В, $f_{ac} = 400, 79, 12$ кГц, сила прижима зонда к поверхности $\sim 100-180$ нН, смещение на зонде: $V_{dc} \pm 5$ В. Нижняя поверхность образцов – серебряный электрод. Размеры сканов 5×5 мкм².

Поверхность пленки GKN образована однородным слоем «треугольных» блоков со средним размером 150–170 нм шероховатость поверхности \approx 35–45 нм. Посторонних включений нет. Контраст PR изменяется на противоположный при смене полярности смещения, свидетельствуя о наличии электрически активной подсистемы. При переходе от частоты контактного резонанса (\sim 400 кГц) к 79 кГц и к 12 кГц принципиальных изменений контраста PR не происходит. Элементы изображения PR похожи на блоки рельефа, но их средний размер немного больше. Если полагать, что такие элементы соответствуют доменам, то, в среднем, один домен может включать не более двух блоков поверхности, что может свидетельствовать о небольшом радиусе корреляции, как, например в легированном лантаном ЦТС [5].

Результаты Фурье- фильтрации изображений PR (рис.3) показывают наличие электрически активной подсистемы, аналогично KSN [1,4]. Но, в отличие от последнего, при переключении полярности смещения Фурье-фильтрованная картинка изменяется сложнее: кроме инверсии положения отдельных линий, возникают дополнительные элементы. При этом отсутствуют элементы изображения, характерные для полностью разупорядоченного распределения катионов, как в NSN [4]. Возможно, на особенности фильтрованного изображения может влиять упомянутое выше распределение ионов Gd по треугольным каналам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ [Гос. Задание в области науки, научный проект No. 0852-2020-0032 (БА30110/20-3-08ИФ)].

1. M.A. Bunin, O.A. Bunina, Yu.A. Kuprina, I.P. Raevski, et.al. *Ferroelectrics* **525**, 18 (2018).
2. M.A. Bunin, O.A. Bunina, Yu.A. Kuprina, V.P. Zav'yalov. *Tech. Phys. Lett.* **45**, 843 (2019)
3. M.A. Bunin, O.A. Bunina, K.S. Chumachenko, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1967**, 012017 (2021).
4. M.A. Bunin, O.A. Bunina, K.S. Chumachenko, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1967**, 012016 (2021).
5. A.L. Kholkin, D.A. Kiselev, I.K. Bdikin et. al., *Approach. Materials* **3**, 4860 (2010).
6. B. Allouche, Y. Gagou, A. Zeinert, et al., *J. Alloys and Comp.* **724**, 1070 (2017).

Морфология поверхности пленок NaNbO_3

М.А. Бунин¹, А.В. Павленко², В.А. Ёршин^{1,3}, М.Д. Мирущенко^{1,4}, И.П. Раевский¹

¹НИИ Физики Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: bumin.m.a@gmail.com

²Федеральный исследовательский центр Южного научного центра РАН, Ростов-на-Дону, Россия

³ИВТиПТ, Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

⁴Университет ИТМО, Центр информационных оптических технологий, 197101, Санкт Петербург, Россия

Ниобат натрия, NaNbO_3 (NN), принадлежит семейству оксидов со структурой перовскита. Он известен сложной зависимостью фазового состояния от температуры. При охлаждении из высокотемпературной пераэлектрической фазы он претерпевает шесть фазовых переходов, переходя из параэлектрической фазы в антисегнетоэлектрическую, и в сегнетоэлектрическую при -120°C . [1] Последние годы он привлекает большое внимание ввиду требований экологичности и возможности достижения характеристик, близких к свинец-содержащим аналогам в материалах на его основе [2]. Возрос интерес и к пленкам ниобата натрия, которые ранее изучались нечасто [3-7].

Недавно полученные [100] – ориентированные гетероструктуры $\text{NaNbO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{MgO}$ толщиной 500 нм обладали униполярностью, а их сегнетоэлектрические свойства обусловлены деформацией несоответствия (ДН) [6]. Последнее привлекает внимание многих исследователей как инструмент инженерии деформаций, с помощью которой стремятся управлять свойствами материалов. Однако, хорошо известно, что проявление ДН сильно зависит от толщины пленки [8]. Поэтому вначале следует рассмотреть влияние толщины пленки на морфологию её поверхности. Для этого применен метод сканирующей зондовой микроскопии.

Измерения выполнены на сканирующем зондовом микроскопе Veeco Multimode VS, зонд MESP ($k \approx 3.6 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, $\text{ROC} = (20-30) \text{ nm}$, резонансная частота 63.69 kHz). Результаты представлены на Рисунке 1 и в таблице.

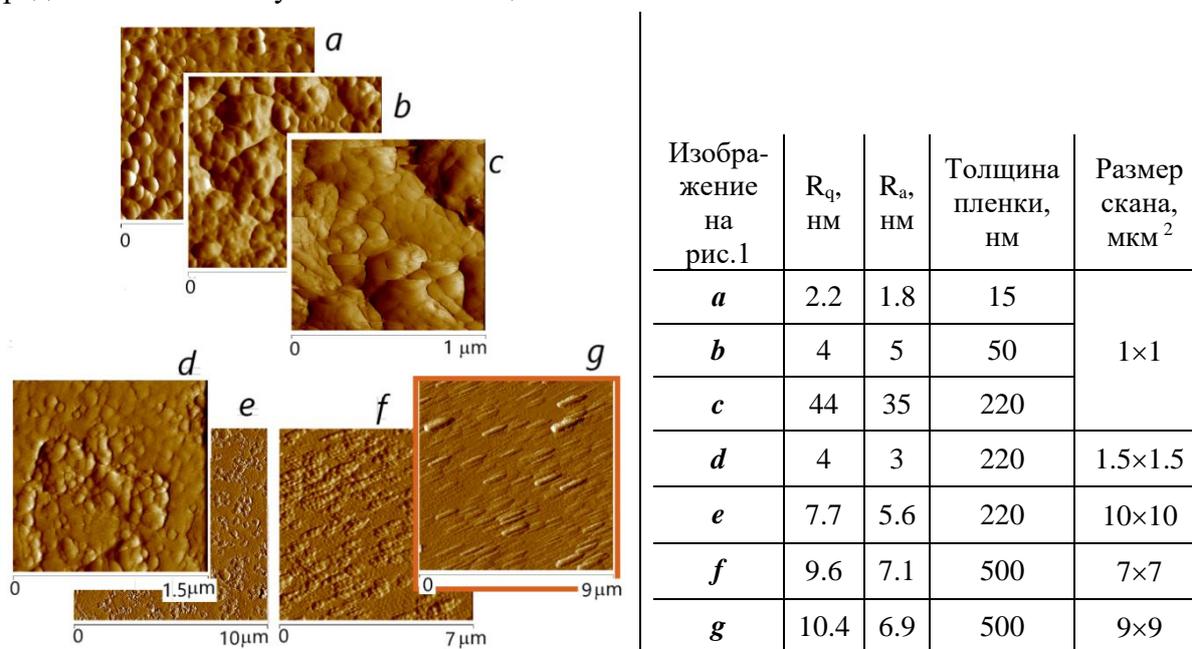


Рисунок 1. Сканы топографии поверхности пленок NaNbO_3 разной толщины: (a) 15 нм, (b) 50 нм, (c-e) 220 нм, (f-g) 500 нм. Размеры сканов указаны на рисунке. Параметры шероховатости приведены в таблице справа. R_a – среднеарифметическое значение, R_q – среднеквадратичное значение.

С ростом толщины пленки рельеф сильно изменяется: поверхность наиболее тонкой, 15-нм-ой пленки образована равномерно распределёнными округлыми блоками размером 60–70 нм (Рис. 1a). Те же элементы в пленке толщиной 50 нм формируют более неровную поверхность (Рис. 1b), а в 220-нм пленке поверхность существенно менее гладкая (Рис. 1c), и на ней есть неоднородности (Рис. 1d), которые могут образовывать хаотично расположенные участки (Рис. 1e), либо располагаться сонаправлено. На поверхности более толстой, 500-нм пленке из них формируются сонаправленные блоки размером $\sim (0.8 - 1.1) \times (0.1 - 0.3) \text{ мкм}^2$ и высотой $\sim 20 \text{ нм}$ (Рис. 1 f,g), причем некоторые – большего размера $(1.5 - 2) \times (0.4 - 0.7) \text{ мкм}^2$ высотой $\sim 50 \text{ нм}$ (верху справа Рис. 1g).

Наибольшие измерения рельефа пленки происходят в диапазоне толщин до 200-300 нм, после чего форма поверхности изменяется заметно меньше, а при 500 нм рельеф формируется окончательно. Возможно, что для пленки такой толщины влияние деформации несоответствия на рельеф поверхности NaNbO_3 , в целом, может быть невелико, однако, блоки поверхности могут иметь специфические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ [Гос. Задание в области науки, научный проект No. 0852-2020-0032 (БА30110/20-3-08ИФ)].

1. V. Malic, J. Koruza, J. Hrescak, J. Bernard, et al., *Materials* **8**, 8117 (2015).
2. Anoop R. Damodaran, Josh C. Agar, Shishir Pandya, et al., *J. Phys.: Cond. Matter* **28**, 263001 (2016).
3. T. Mino, S. Kuwajima, T. Suzuki, et al., *Jap.J. Appl. Phys.* **46**, 6960 (2007)
4. M. Tyunina, J. Levoska, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 102903 (2009).
5. Y.I. Yuzyuk, R.A. Shakhovoy, S.I. Raevskaya, et al., *Appl. Phys. Lett.* **96**, 222904 (2010).
6. A.V. Pavlenko, D.V. Stryukov, N.V. Ter-Oganessian, *Tech. Phys. Lett.* **46**, 62 (2020).
7. M.A. Bunin, V.A. Yorshin, M.D. Miruschenko, et al., *Ferroelectrics* (2022).
8. G. Catalan, B. Noheda, J. McAnaney, et al., *Phys. Rev. B* **72**, 020102 (2005).

Влияние механических напряжений на процесс старения в тонких пленках ЦТС.

А.Р. Валеева¹, С.В. Сенкевич¹, И.П. Пронин¹, Е.Ю. Каптелов¹, С.А. Немов², В.П. Пронин³

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

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251, Санкт-Петербург, Россия

³ Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, 191186, Санкт-Петербург, Россия

Тонкие сегнетоэлектрические пленки цирконата-титаната свинца (ЦТС) находят широкое применение в микроэлектромеханике в качестве акустических излучателей и приемников, разнообразных датчиков, ИК-устройств, магнетоэлектрических преобразователей. С практической точки зрения целесообразно использовать самополяризованные пленки, которые не требуют дополнительной поляризационной процедуры и более устойчивы к разнообразным внешним воздействиям [1]. Природа возникновения самополяризации до сих пор вызывает споры, которые связаны с ролью изгибных механических напряжений. Одной из распространенных точек зрения является подход, в соответствии с которым за возникновение макроскопической поляризации в сформированных тонких слоях ЦТС отвечает флексоэлектрический эффект, заключающийся во взаимном смещении атомов под действием градиента механических напряжений [2]. В настоящей работе исследовалось влияние старения на величину внутреннего поля в тонких пленках ЦТС, испытывающих растягивающие механические напряжения.

Тонкие поликристаллические пленки ЦТС составов, соответствующих области морфотропной фазовой границы, формировали двухступенчатым методом. На первом этапе пленки осаждались на холодную подложку платинированного кремния методом ВЧ магнетронного осаждения, а на втором этапе подвергали высокотемпературному отжигу для кристаллизации фазы перовскита. Состав, микроструктура и фазовое состояние пленок контролировалась с помощью оптической и растровой электронной микроскопии. Для определения величины внутреннего поля изучались С-V характеристики на измерителе иммитанса E7 - 20, а также петли диэлектрического гистерезиса на модифицированной установке Сойера-Тауэра. Исследования диэлектрических свойств тонких пленок проводились как на свежеприготовленных конденсаторных ЦТС структурах, так и подвергнутых длительному старению.

В работе было обнаружено, что в результате старения при комнатной температуре в тонких пленках наблюдалось существенное увеличение внутреннего поля. Для объяснения причины этого явления был использован подход, связанный с применением эффекта Горского [3] к перовскитовым структурам. В его основе лежит влияние изгибных напряжений, вызванных различием температурных коэффициентов линейного расширения пленки и кремниевой подложки, на диффузию заряженных кислородных вакансий. Проведены оценки линейных и нелинейных механических напряжений, действующих на пленку со стороны подложки, и коэффициента диффузии кислородных вакансий. Предполагается, что такой диффузионный механизм может быть одной из основных причин возникновения внутреннего поля и самопроизвольной поляризации в оксидных сегнетоэлектрических тонких пленках.

1. N. Balke, I. Bdikin, S.V. Kalinin, A.L. Kholkin, *J. Am. Cer. Soc.* **92**, 1629 (2009).

2. P.V. Yudin, A.K. Tagantsev, *Nanotechnology* **24**, 432001 (2013).

3. W.S. Gorsky, *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion* **8**, 457 (1935).

Создание двухслойных гетероструктур Fe/Nb на монокристаллических подложках

А.А. Валидов, А.А. Камашев, Н.Н. Гарифьянов, И.А. Гарифуллин

*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр
РАН, 240029, Казань, Россия
e-mail: validov@kfti.knc.ru*

Одним из важнейших элементов сверхпроводящей спинтроники может быть сверхпроводящий спиновый клапан. Последние исследования показывают, что структуры сверхпроводящего спинового клапана, построенные на классическом эффекте близости сверхпроводник/ферромагнетик, исчерпали свои возможности в отношении достижения рекордных функциональных параметров. Мы планируем исследовать принципиально новые структуры сверхпроводящих спиновых клапанов. Работа новых структур будет построена за пределами классического эффекта близости сверхпроводник/ферромагнетик, так как будет отсутствовать прямой интерфейсный контакт между сверхпроводником и ферромагнетиком.

На первом этапе мы решили исследовать структуры сверхпроводящего спинового клапана конструкции Fe/Nb/Fe, где предполагается наличие «мертвых» слоев на границе раздела Fe/Nb и Nb/Fe, которые могут служить изоляционными слоями на границе раздела ферромагнетик/сверхпроводник и сверхпроводник/ферромагнетик. Для этого необходимо было отладить технологию приготовления двухслойных систем Fe/Nb.

Образцы готовились на высококачественных монокристаллических подложках MgO и Al₂O₃ с использованием классического метода электронно-лучевого испарения в сверхвысоком вакууме 1×10^{-9} мбар. Были использованы сверхчистые мишени Fe и Nb с чистотой выше значения 4N, что говорит о концентрации примеси менее 0.01 %. В напылительной камере установлено 4 различных мишени, что позволяет осуществлять напыление различных материалов в одном вакуумном цикле. Скорость осаждения контролировалась при помощи водоохлаждаемого кварцевого осциллятора, который непосредственно расположен вблизи подложки. Скорость напыления слоев железа (Fe) составляла порядка 0.5 Å/s, слоев ниобия (Nb) 1-2 Å/s.

Были приготовлены различные серии образцов Fe/Nb на различных подложках (MgO и Al₂O₃) с варьируемыми толщинами Fe и Nb. При этом менялись и условия приготовления образцов, то есть некоторые серии были приготовлены при близкой к комнатной температуре, другие при высоких температурах подложки > 400°C.

Согласно нашим исследованиям, наиболее подходящие условия для приготовления высококачественных двухслойных систем Fe/Nb со стабильными свойствами следующие:
а) использование подложки MgO; б) напыление при высоких температурах подложки.

Сохранение полярного состояния выше температуры фазового перехода в керамике титаната бария

Л.В. Гимадеева¹, Д.О. Аликин¹, Q. Hu², X. Wei², В.Я. Шур¹

¹Уральский Федеральный Университет, 620000, Екатеринбург, Россия
e-mail: lv.gimadeeva@urfu.ru

²Xi'an Jiaotong University, 28 Xianning West rd., Xi'an, China

Существование остаточных областей полярной фазы (полярных наноразмерных включений) в параэлектрической фазе сегнетоэлектрических материалов было предсказано в середине XX века [1]. Позднее это предсказание было подтверждено при помощи измерений методом генерации второй гармоники в керамике титаната бария при переходе через температуру Кюри (T_c) [2]. Недавно полярные нанобласти при температуре выше T_c были визуализированы в титанате бария при помощи сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения [3, 4].

В данной работе исследовались изменение доменной структуры, особенностей пространственного распределения электромеханического отклика и поверхностного заряда в керамике титаната бария при сегнетоэлектрическом фазовом переходе. Использование силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) и микроскопии зонда Кельвина позволило визуализировать доменную структуру и измерить пьезоэлектрические свойства в отдельных зернах керамики при нагреве и охлаждении. Температура поверхности керамики осуществлялась в процессе микроскопических измерений при помощи микро-термопары. Полученные результаты анализировались совместно с данными макроскопических измерений методом диэлектрической спектроскопии и интегральных пьезоэлектрического и электрострикционного коэффициентов.

Показано, что при комнатной температуре доменная структура в зерне керамики состоит из а-доменов, разделённых 90° доменными стенками, а также включает области с-доменов с 180° доменными стенками. С ростом температуры наблюдалось слабое изменение СМПО-отклика вплоть до $T_c = 125^\circ\text{C}$ (температура Кюри согласно данным диэлектрической спектроскопии). При температуре выше T_c исчезали а-домены, а контраст сегнетоэлектрических доменов сохранялся. При этом локальные петли сегнетоэлектрического гистерезиса сохраняли форму при 140°C . Частичное сохранение полярного состояния выше температуры фазового перехода можно отнести за счет влияния полей объемного экранирования, которые сохраняются в параэлектрической фазе и связаны с локализацией заряженных дефектов. В области границ зерен кластеры полярной фазы сохранялись до более высокой температуры, что обусловлено повышенной концентрацией дефектов.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ. Исследование проведено при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 20-32-90201/20).

1. W. Känzig, N. Maikoff, *Helv. Phys. Acta* **24**, 343 (1951).
2. A.M. Pugachev, V.I. Kovalevskii, et al., *A. Phys. Rev. Lett.* **108**, 247601 (2012).
3. V.K. Malinovsky, A.M. Pugachev, et al., *Ferroelectrics* **443**, 124 (2013).
4. A. Bencan, E. Oveisi, et al., *Nat. Commun.* **12**, 3509 (2012).

Влияние механоактивации на кристаллическую структуру и диэлектрические свойства керамики на основе феррита висмута

Е.В. Глазунова¹, Л.А. Шилкина¹, А.В. Нагаенко², И.А. Вербенко¹, Л.А. Резниченко¹

¹Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090, Rostov-on-Don, Russia

²Institute of High Technologies and Piezotechnics, Southern Federal University, 344090, Russia
e-mail: kate93g@mail.ru

Все более важную роль, в связи с интенсивным развитием и модернизацией современной науки и техники приобретают новые многофункциональные материалы, такие как мультиферроики, сочетающие в себе различные типы упорядочения: сегнетоэлектрическое, сегнетоэластическое, сегнетомагнитное. Такие материалы обладают различными функциональными возможностями и имеют свойства, необходимые для их применения в самых разных областях, например, таких как спинтроника, сенсорная техника, устройства хранения и записи информации, энергосберегающие технологии. Однако, их получение осложнено зависимостью структурных и микроструктурных параметров, температур фазовых переходов и физических макрооткликов материала от термодинамической предыстории (условий получения). В связи с этим важной задачей является получение многокомпонентных мультиферроиков в чистом виде и с высокой плотностью.

В настоящей работе в качестве объектов были выбраны твердые растворы (ТР) системы $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2 \text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2 \text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ из разных частей фазовой диаграммы с $x=0.05$ и $x=0.50$. ТР изготавливали методом двухстадийного твердофазного синтеза и спекали по обычной керамической технологии: $T_1 = 800^\circ\text{C}$; $T_2 = 850^\circ\text{C}$; $\tau_1 = \tau_2 = 10$ часов, $T_{\text{сп.}} = 870^\circ\text{C}$ для $x=0.05$, $T_{\text{сп.}} = 890^\circ\text{C}$ для $x=0.50$. Для оптимизации условий получения и повышения относительной плотности керамики была применена механоактивации (МА). МА проводили в шаровой планетарной мельнице АГО-2 в спиртовой среде в течение 15 мин., частота вращения барабана составляла 1820 об/мин.

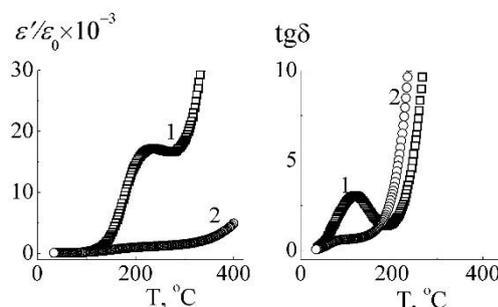


Рисунок 1. Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\text{tg}\delta$ от температуры для ТР $\text{Bi}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{Fe}_{0.979}\text{Nb}_{0.013}\text{W}_{0.008}\text{O}_3$ полученных без МА (1) и с МА (2) на частоте 100кГц.

Показано, что путем применения МА к ТР системы $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2 \text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2 \text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ можно управлять как их структурными параметрами, так и электрофизическими свойствами. В работе установлено, что в процессе МА измельчение кристаллитов проходит по плоскостям кристаллографического сдвига (ПКС). Показано, что размер зерен также зависит от количества направлений ПКС. Применение МА приводит к значительному упрочнению границ зерен керамики и увеличению ее относительной плотности. Установлено, что МА позволяет значительно (на порядок) снизить электропроводность и вклад мнимой части в величину диэлектрической проницаемости.

Полученные данные целесообразно использовать при разработке новых материалов на основе мультиферроиков. Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № 0852-2020-0032)/(БА30110/20-3-07ИФ), ЦКП НИИ физики ЮФУ.

Ab initio исследование гетероструктуры BaTiO₃/Si

И.И. Гумарова^{1,2}, А.Э. Загидуллина², Р.Ф. Мамин¹

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

e-mail: iiriyanzina@kpfu.ru

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

Способность сегнетоэлектриков изменять ориентацию поляризации посредством электрического поля делает их уникальным материалом для приложений микроэлектроники. Кроме этого, они обладают рядом других выдающихся свойств, которые могут расширить сферу применения в наноразмерных электронных устройствах, например, наличие высокой диэлектрической проницаемости, диэлектрической нелинейности, пьезо- и пироактивности, линейных и квадратичных электрооптических эффектов.

Недавно было предложено использовать сегнетоэлектрики в качестве компонентов электрооптических (ЭО) модуляторов [1]. Так, BaTiO₃ (ВТО) является многообещающим материалом благодаря своему большому эффективному коэффициенту Поккельса, особенно в эпитаксиальной форме. Его также можно интегрировать на кремниевую подложку с помощью буферного слоя SrTiO₃. Эти две характеристики делают эпитаксиальный ВТО идеальным для использования в приложениях кремниевой фотоники следующего поколения. Методы эпитаксиальной интеграции BaTiO₃ на Si широко исследовались А. Демковым и со. [1]. Кроме того, А. Демков с сотрудниками также экспериментально исследовали эффект Поккельса в пленках BaTiO₃, выращенных на Si [2]. Однако, теоретические исследования для гетероструктуры ВТО/Si пока не проводились. Тем не менее, анализ из первых принципов линейного электрооптического (ЭО) или эффекта Поккельса в объемном ромбоэдрическом BaTiO₃ был недавно опубликован в [3].

Основной задачей настоящей работы является проведение *ab initio* расчетов для гетероструктуры ВТО/Si. В результате расчетов зонной структуры была продемонстрирована возможность создания проводящего состояния в гетероструктуре ВТО/Si, было исследовано влияние толщины слоя сегнетоэлектрика на структурные искажения (смещение атомов Ti извне) и на проводящие свойства (распределение проводимости по слоям). Влияние поляризации на электронные состояния было продемонстрировано с помощью анализа плотности состояний для двух направлений сегнетоэлектрической поляризации (к поверхности и к интерфейсу). Наконец, были рассчитаны энергии образования кислородных вакансий, расположенных в разных слоях гетероструктуры, рассчитаны спектры плотности состояний, проанализировано влияние на проводящие свойства.

Исследование объемных компонентов и структурных свойств гетероструктуры было выполнено по госзаданию КФТИ КазНЦ РАН, исследование влияния поляризации и дефектов за счет средств Программы Стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030).

1. W. Guo, A.B. Posadas, A.A. Demkov, *J. Vac. Sci. Technol. A* **39**, 030804 (2021).

2. A.A. Demkov et al., *Physica status solidi (b)*, 2000497 (2021).

3. T. Paoletta, A.A. Demkov, *Phys. Rev. B* **103**, 014303 (2021).

Исследование оптических свойств пленок феррониобата бария-неодима спектрофотометрическим методом

К.М. Жидель^{1,2}, А.В. Павленко^{1,2}

¹Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, 344006, Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: karinagidele@gmail.com

²Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

В данной работе нами представлены результаты исследования оптических свойств тонких пленок феррониобата бария-неодима ($\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$, BNFNO), выращенных на подложке MgO(001). Пленки BNFNO обладают свойствами потенциально интересными для практических приложений, что обуславливает интерес исследований. Анализ литературных данных показал, что сведений об оптических характеристиках материала данного состава не представлено.

Измерения спектров оптического пропускания тонких пленок BNFNO/MgO проводились с помощью спектрального эллипсометра-спектрофотометра «ЭЛЛИПС-1991» в диапазоне длин волн $\lambda = 350\text{-}1000$ нм с шагом 2 нм при комнатной температуре и нормальном падении зондирующего луча. Для определения оптических констант материала исследуемых пленок использовался конвертный метод [1–2].

На Рисунке 1 приведен спектр оптического пропускания пленок BNFNO на подложке MgO. На спектрах пропускания видны периодические пики и впадины, которые обусловлены интерференционными явлениями, что свидетельствует о высоком структурном совершенстве тонких пленок.

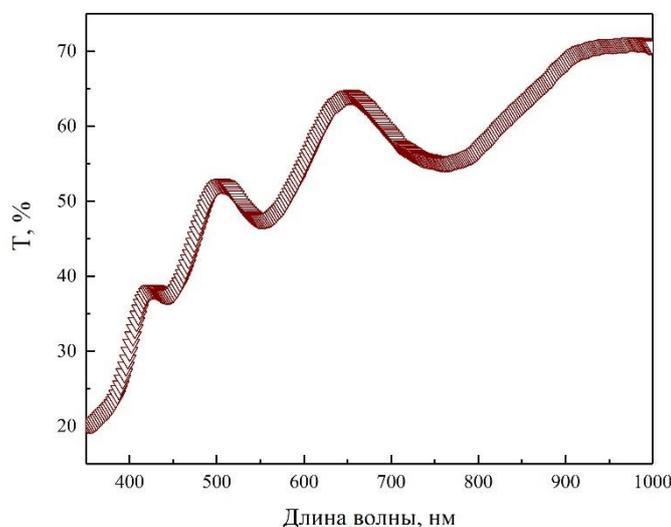


Рисунок 1. Спектр пропускания системы «тонкая пленка-подложка» BNFNO/MgO.

Таким образом, в данной работе были проанализированы спектры оптического пропускания с целью определения толщины пленок d , показателя преломления $n(\lambda)$, коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$ и экстинкции $k(\lambda)$.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 21-72-10180). Использовано оборудование ЦКП «Объединенный центр научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование, разработка, апробация)».

1. R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 1214 (1983).
2. J. Sanchez-Gonzalez, A. Diaz-Parralejo, et al., *Appl. Surf. Sci.* **252**, 6013 (2006).

Моделирование распределения напряжений и магнитных свойств интерфейсов ферромагнетик/сегнетоэлектрик

А.А. Камашев, И.И. Гумарова, А.О. Чибирев, Т.М. Салихов, Р.Ф. Мамин

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

e-mail: kamandi@mail.ru

Настоящая работа связана с изучением нового способа работы сверхпроводящего спинового клапана для перехода к новым технологиям построения сверхпроводящей спинтроники. Новая структура клапана, использующая сегнетоэлектрик в качестве переключающего элемента, может быть интегрирована в конструкцию сверхпроводящего компьютера в качестве ключа для сверхпроводящего тока. Мы планируем использовать дополнительно использовать сегнетоэлектрик в структуре сверхпроводящего спинового клапана. Это позволит управлять свойствами сверхпроводника при помощи воздействия электрическим полем на сегнетоэлектрик, что позволит исключить необходимость использования магнитного поля.

Для этого было необходимо осуществить моделирование распределения напряжений и магнитных свойств интерфейсов ферромагнетик/сегнетоэлектрик с использованием методов *Ab initio* моделирования свойств интерфейсов. Были определены пьезокоэффициенты и напряжения при различном расположении электродов и при различных напряжениях внешнего электрического поля к двухслойной структуре ферромагнетик/сегнетоэлектрик. Был осуществлен поиск оптимального дизайна расположения электродов.

Согласно результатам моделирования, наиболее эффективными подложками ниобата лития для наших исследований являются подложки со срезом Y -cut и $131^\circ Y$ -cut. В обоих этих случаях, расположение электродов должно быть на верхней и нижней грани подложки, то есть на самой поверхности ферромагнитной пленки и обратной стороне сегнетоэлектрической подложки.

Исследования поддержаны грантом РФФИ № 21-72-10178.

Связь структуры и диэлектрических свойств керамики $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$

О.В. Мальшкіна, И.Л. Кислова, А.И. Иванова, В.В. Иванов

¹Тверской государственной университет, 170100, г. Тверь, Россия
e-mail: inkis@mail.ru

В работе методом твердофазного синтеза получены образцы керамики $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ с $x=0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,35; 0,4; 0,5$. Проведены сравнительные исследования их структуры и комплексной диэлектрической проницаемости.

Исследования структуры проводились на растровом электронном микроскопе JEOL JSM6610LV. Установлено, что размеры зерен увеличиваются с уменьшением концентрации Sr (Рис. 1).

Спектральные исследования комплексной диэлектрической проницаемости образцов полученных материалов проводились с использованием ВЕКТОРА-175 в диапазоне частот от 0,1 Гц до 30 МГц.



Рисунок 1. РЭМ изображения структуры зерен керамики $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ (а) и $Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO_3$ (б). Масштабная метка 5 мкм.



Рисунок 2. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь керамики $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$

Установлено, что данное соединение является типичным представителем материалов с релаксорным поведением – на частотных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь имеет место максимум, частотный диапазон которого соответствует резкому уменьшению значений диэлектрической проницаемости (Рис. 2). Наибольшее значение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре на частоте 1 кГц наблюдалось у образца состава с $x = 0,25$ – величина ϵ равна 2350. В других образцах диэлектрическая проницаемость примерно в 1,5-3 раза меньше.

Диаграммы Коула-Коула $\epsilon''(\epsilon')$ для всех образцов имеют вид несимметричной дуги полуокружности, что свидетельствует о том, что в распределении времени релаксации преобладают низкочастотные диполи. На низких частотах наблюдалась линейная дисперсия, что свидетельствует о релаксационной природе проводимости. Установлено, что частота, при которой происходит изменение типа дисперсии, зависит от состава керамики. При уменьшении содержания Sr граница области линейной дисперсии сдвигается в сторону низких частот: от 260 Гц для состава с $x = 0,5$ до 30 Гц для состава с $x = 0,1$. Сравнение диаграмм дисперсии со структурными данными позволяет предположить, что область линейной дисперсии, в которую традиционно связывают с миграционной поляризацией непосредственно связана с размером зерен керамических образцов.

Фазовые превращения в тонких пленках феррониобата бария-неодима

А.В. Павленко^{1,2}, Д.В. Стрюков¹, К.М. Жидель^{1,2}, Л.И. Киселева, Г.Н. Толмачёв

¹Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, 344006 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: antvpr@mail.ru

²Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

Содержащие редкоземельный элемент феррониобаты $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ являются мультиферроиками со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы. Впервые о сосуществовании в такого рода материалах сегнетоэлектрических и ферромагнитных свойств отмечено в 1960 г., однако интенсивные исследования керамик $BLnFNO$ начались только с 2009 г., монокристаллов – с 2012 г., тонких пленок – с 2014 г. В данной работе представлены результаты исследования диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств *c*-ориентированных пленок $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ (BNFNO) в интервале температур $-190 \dots 200^\circ\text{C}$.

Синтез пленок $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ толщиной ~ 660 nm осуществлялся в одну стадию на установке «Плазма-50-СЭ». Исследования относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь получали с помощью стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A и системы Linkam THMS600 stage. Измерения вольт-кулонных $P(U)$ характеристик осуществлялось на анализаторе TFAalyzer2000.

Получены однофазные и беспримесные *c*-ориентированные пленки с деформацией элементарной ячейки (более 1.3%) вдоль полярной оси. Установлено, что при снижении температуры происходят два фазовых превращения: параэлектрик \rightarrow сегнетоэлектрик ($-67 \dots 160^\circ\text{C}$) и сегнетоэлектрик \rightarrow сегнетоэлектрик (-125°C) (Рис. 1). Так как в окрестности -125°C фиксируется снижение величины максимальной поляризации, то в этой области температур в пленке, с нашей точки зрения, происходит фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние с компонентой поляризации в плоскости сопряжения плёнка–подложка.

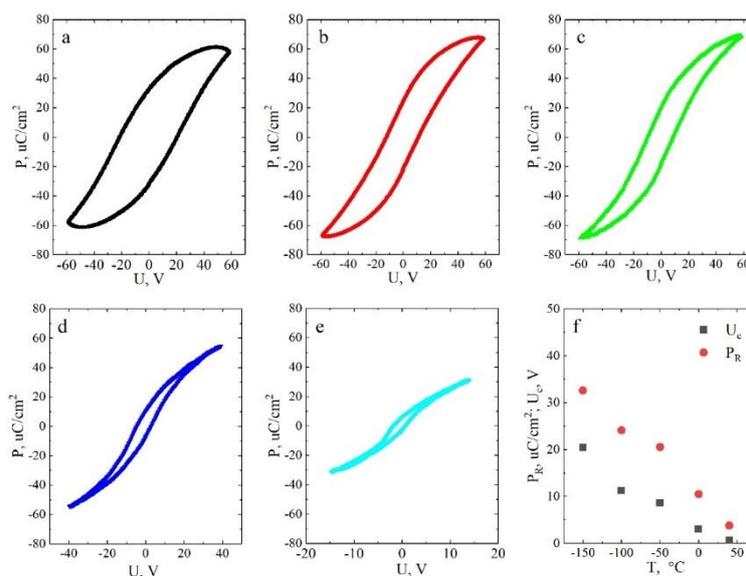


Рисунок 1. Зависимость $P(U)$ гетероструктуры Pt/BNFNO/Pt(001)/MgO(001) на частоте 1 kHz при -150°C (a), -100°C (b), -50°C (c), 0°C (d) и 40°C (e). (f) – зависимости P_r и U_c от температуры.

Исследование выполнено за счёт гранта РНФ (проект № 21-72-10180).

Получение, структура и сегнетоэлектрические свойства двухслойной гетероструктуры SBN/BST/Si(001)

А.В. Павленко, С.П. Зищенко, Б.Я. Севастьянов

¹Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук,
344006 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: antvpr@mail.ru

Гетероструктурам сегнетоэлектрик/полупроводник уделяется большое внимание, что обусловлено перспективами применения в элементах FeRAM и МЭМС. В настоящей работе представлены исследования сегнетоэлектрических характеристик SBN/BST/Si(001) при комнатной температуре с использованием методов диэлектрической спектроскопии и анализа пирозлектрической активности. Гетероструктуры SBN/BST/Si(001) изготавливали по технологии прерывистого напыления [1]. В качестве подложки использовался 100 Si (КДБ-12), толщина слоя SBN составила ~ 250 нм, BST – 35 нм (толщины оценивались по времени напыления с учетом предварительно оцененной скорости роста каждого из слоев). Измерения высокочастотных вольт-фарадных характеристик (конденсаторных структур при комнатной температуре осуществлялось на анализаторе TFAalyzer2000 с модулем FE. Исследования пиротоотклика проводились на стенде, основными элементами которого являлись лазерный источник теплового излучения в инфракрасном диапазоне (LDI-DFB 1550нм), зарядовый усилитель (РШ2731), задающие генераторы (АКИП3408/2), четырёхканальный запоминающий осциллограф (ОЦС-02 РШ). По данным рентгенодифракционных исследований и анализа наноструктуры материала установлено, что пленки SBN характеризуются низкой шероховатостью поверхности (менее 6 нм), средним размером кристаллитов ~ 93 нм. Показано, что в пленке существует самопроизвольная поляризация, направленная от её поверхности к подложке, что и обусловило проявления эффекта поля для случая подложки Si с проводимостью p-типа без внешнего полевого воздействия. До полевого воздействия емкость исследуемой гетероструктуры составляет ~ 10 pF (Рис. 1), что свидетельствует о нахождении поверхности подложки Si(p-типе) в режиме обеднения, что обусловлено проявлением эффекта поля из-за отмеченной выше спонтанной поляризации в СЭ пленке SBN, направленной к подложке. В пользу этого свидетельствовали и пирозлектрические измерения, однако тип и величина фиксируемого комплексного отклика системы сегнетоэлектрик-полупроводник изменялась в зависимости от полевого воздействия и внешних условий. Обсуждаются причины выявленных закономерностей.

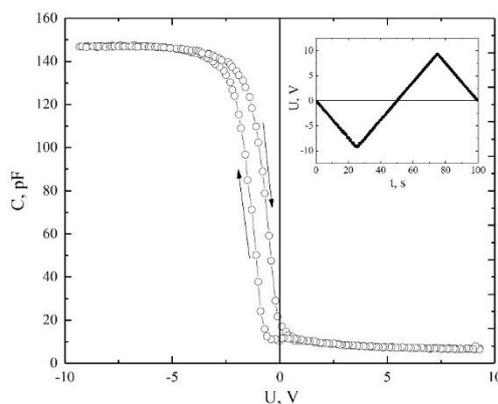


Рисунок 1. Зависимость $C(U)$ гетероструктуры SBN/BST/Si(001) при комнатной температуре. На вставке – закон изменения $U(t)$.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания ЮНЦ РАН по проекту № 122020100294-9.

1. В.М. Мухортов, Ю.И. Головки, А.В. Павленко и др. *ФТТ* **60**, 1741 (2018).

Использование быстрого термического отжига для формирования пленок оксида кобальта

В.В. Поляков, В.В. Бесполудин, Ю.Н. Варзарев, Е.М. Баян, В.В. Петров

*Южный федеральный университет, 347928, г. Таганрог, Россия
e-mail: vpolyakov@sfnu.ru*

Как известно, кобальт является ферромагнетиком, а оксид кобальта является одним из перспективных металлооксидных материалов для использования в газовых датчиках и микросистемной техники. Существует два основных типа оксида кобальта: Co_3O_4 и CoO . Оба оксида кобальта являются полупроводниками р-типа [1-3]. Оксид кобальта можно получить различными способами, однако особый интерес представляет получение оксида кобальта методом быстрого термического отжига (БТО). Основными достоинствами быстрой термической обработки являются: скоростная обработка полупроводниковых пластин и различных микроструктур, сравнительно невысокое энергопотребление, невысокая стоимость оборудования и его эксплуатации, высокая скорость нагрева, широкий диапазон нагрева, воспроизводимость и равномерность обработки, высокая производительность, малые габариты установок. Применение БТО дает возможность формировать оксид кобальта из пленки металлического кобальта на воздухе. Целью данной работы является определение оптимальной температуры быстрого термического отжига галогенными лампами для формирования пленок оксида кобальта.

Пленки металлического кобальта толщиной 0,47 мкм были сформированы на предварительно очищенной подложке ситалла путем вакуумного термического испарения на установке УВН-72. После этого полученные пленки кобальта подвергали быстрому термическому отжигу галогенными лампами на воздухе для образования пленок оксида кобальта. Быстрый термический отжиг проводили при температурах от 400°C до 1000°C с шагом 100°C на установке ИТО-18МВ. После БТО, полученные пленки были исследованы с помощью рентгенофазового анализа. На рисунке 1 представлена зависимость температуры БТО на образование пленок оксида кобальта.

В результате проведенных исследований, установлено, что при температурах отжига 400°C и 500°C образование оксида кобальта не происходит, на дифрактограммах наблюдается пик металлического кобальта (111) ($2\theta = 44,560^\circ$), а при температурах от 600°C до 1000°C оксид кобальта Co_3O_4 формируется. Более того, наиболее интенсивные пики оксида кобальта Co_3O_4 наблюдаются при температурах отжига 600 °C и 700 °C с характерными для этого оксида пиками под углами 2θ , равными 31.42 °, 37.04 ° 41.32 °, 45.34 °, 60.23 ° и 66.27 ° [1]. Следует отметить, что с повышением температуры количество пиков, а также их интенсивность уменьшаются. Таким образом, при температуре отжига 1000 °C наблюдается только один пик Co_3O_4 ($2\theta = 37.04^\circ$).

Из рисунка 1 видно, что дифракционные картины содержат пики поликристаллического оксида алюминия, который является основным материалом подложки. Можно заметить, что начиная с температуры отжига 800°C, количество пиков поликристаллического оксида алюминия уменьшается. А при температуре отжига 1000°C пики поликристаллического оксида алюминия вообще исчезают.

Таким образом, проведенные исследования показали, что БТО при температурах выше 600°C приводит к образованию поликристаллической фазы оксида кобальта из металлического кобальта, а наиболее интенсивные пики Co_3O_4 наблюдаются при температурах отжига 600°C и 700°C. При этом температуры БТО ниже 500°C недостаточны для образования оксида кобальта.

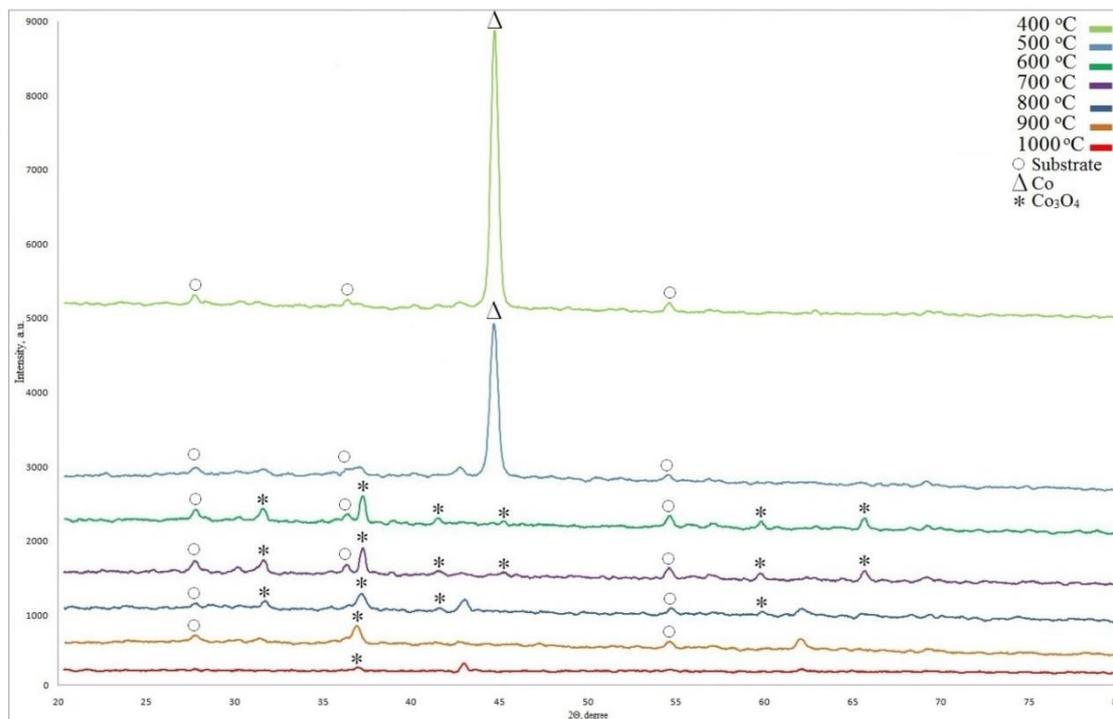


Рисунок 1. Влияние температуры БТО на образование пленок оксида кобальта.

Полученные экспериментальные результаты показали возможность использования БТО для формирования пленок оксида кобальта Co_3O_4 .

Результаты получены с использованием оборудования ЦКП «Микросистемной техники и интегральной сенсорики», ЦКП «Нанотехнологии» и химического факультета ЮФУ. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00621, <https://rscf.ru/project/22-29-00621/> в Южном федеральном университете.

1. V. Patil, S. Pawar, M. Chougule, et al., *Sens. & Trans. J.* **128**, 100 (2011).
2. V. Balouria, A. Kumar, S. Samanta, et al., *AIP Conf. Proc.* **1451**, 289 (2012).
3. V.V. Bespoludin, V.V. Polyakov, V.V. Petrov, et al., *IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. Eng.* **1035** 012006 (2021).

Изготовление нанопорошков BaZrO_3 с максимальным содержанием основной фазы

С.Х. Гаджимагомедов, П.М. Сайпулаев, Р.М. Эмиров,
Н.М.-Р. Алиханов, А.Э. Рабаданова

Дагестанский государственный университет, 36700, Махачкала, Россия
e-mail: darkusch@mail.ru

Интерес к перовскитным наноструктурированным материалам BaZrO_3 с каждым годом растет [1,2]. Эти материалы являются важными объектами для практических применений: для искусственных центров пиннинга в высокотемпературных сверхпроводниках или для фотокаталитического выделения водорода.

Для изготовления нанопорошков эффективно подходит золь-гель метод, включающий процесс смешивание прекурсоров на молекулярном уровне, что обеспечивает высокую однородность по составу и контроль по стехиометрии. Формирование необходимой дисперсности частиц обеспечивалось соответствующей термической обработкой порошка. Использовался следующий режим обработки: при температуре 500°C в течение 30 минут.

На Рисунке 1 представлены морфология и структура нанопорошка BaZrO_3 , обработанного при температуре 500°C . Как видно, порошок состоит из агломератов наночастиц – наряду с «плотными» образованиями, присутствуют включения в виде «хлопьев». Согласно исследованиям структуры, проявившиеся рефлексы, в основном, соответствуют кристаллической фазе перовскита BaZrO_3 с пространственной группой $Pm\bar{3}m$. Однако присутствуют пики, соответствующие побочным фазам карбида бария (BaC_2) и карбоната бария (BaCO_3). Средний размер кристаллитов, рассчитанный по данным структуры, для порошка после обработки составляет примерно 21.5 нм. Согласно фазовому анализу в нанопорошке после термообработки при температуре 500°C содержание (в %) фазы составляет: фазы BaZrO_3 ~90.6%; фазы BaC_2 ~5.7%; фазы BaCO_3 ~3.8%. При этом, в порошке после синтеза содержание основной фазы BaZrO_3 составляло ~92.5%, а средний размер кристаллитов ~22.5 нм.

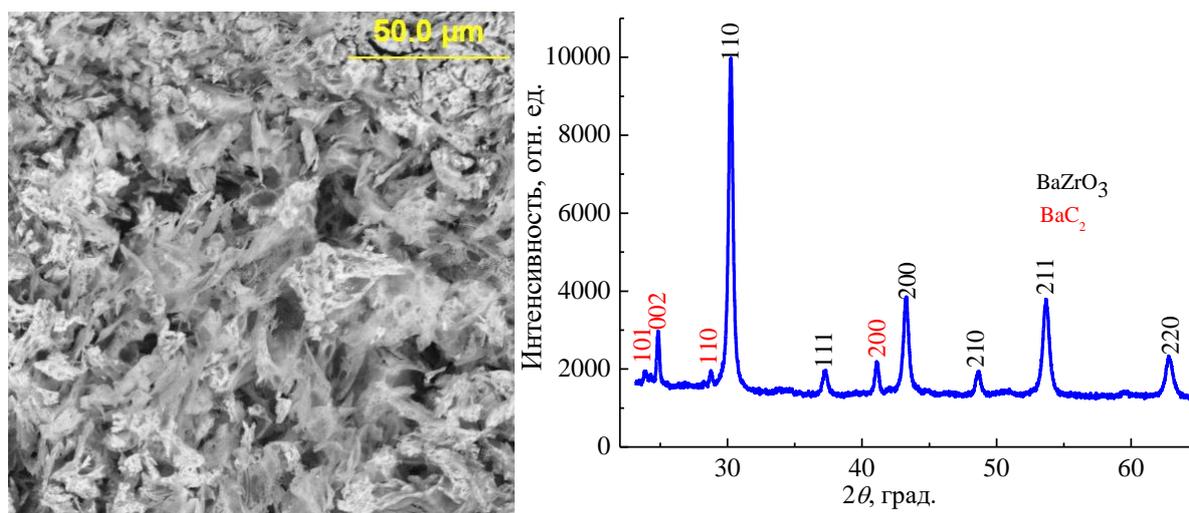


Рисунок 1. Морфология и дифрактограмма нанопорошка BaZrO_3 после обработки при температуре 500°C .

Работа выполнена в рамках проекта УМНИК (Договор 16504ГУ/2021 от 31.05.2021) и частично Гос. задания FZNZ-2020-0002. Исследования выполнены с использованием оборудования НОЦ «Нанотехнологии» ДГУ.

1. F. Antončík, M. Lojka, T. Hlášek, et al., *Mat. Chem. Phys.* **259**, 124047 (2021).
2. K. Ivaniuk, V. Cherpak, P. Stakhira, et al., *Dyes and Pigments* **145**, 399 (2017).

Гидрофильные свойства композиционных пленок желатина с неорганическими наночастицами

Д.В. Сапсалёв¹, Г.Б. Мельникова², Т.Н. Толстая², С.А. Чижик²

¹Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка, 220030, Минск, Беларусь

e-mail: dsapsalev@list.ru

²Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 220072, Минск, Беларусь

Модификация полимеров неорганическими наночастицами – перспективный метод решения задачи получения функциональных тонкопленочных материалов на основе биополимеров с заранее заданными эксплуатационными характеристиками. В работе рассматривается влияние модификации тонких желатиновых пленок наночастицами SiO₂ и ZnO на их гидрофильно-гидрофобные свойства поверхности.

Материалы и методы. Тонкие пленки желатина (Sigma-Aldrich, G9391, Type B) и композиционные покрытия с наночастицами SiO₂ (Sigma-Aldrich, d = 10–20 нм) и ZnO (Sigma-Aldrich, d < 100 нм) формировали методом спин-коатинга на поверхности гидрофилизированных кремниевых пластин. Значения удельной поверхностной энергии рассчитывали по модели Оуэнса – Вендта – Рабеля – Кьельбле с использованием двух рабочих жидкостей – воды и дийодметана.

Результаты и выводы. На основании полученных экспериментальных данных было установлено, что введение неорганических наночастиц в структуру желатиновой матрицы приводит к изменениям удельной поверхностной энергии (w) и ее полярной составляющей (γ^p). Причем характер этих изменений определяется типом наномодификатора. Так, встраивание наночастиц SiO₂ в желатиновый слой вызывает рост значений w с последующим снижением, в то время как γ снижается от 17,4 (для желатина) до ≈ 12 мДж/м². В случае модификации желатиновых покрытий наночастицами ZnO наблюдается рост значений как w , так и γ с максимумами при содержании ZnO 4 и 8 мг соответственно (Рис. 1).

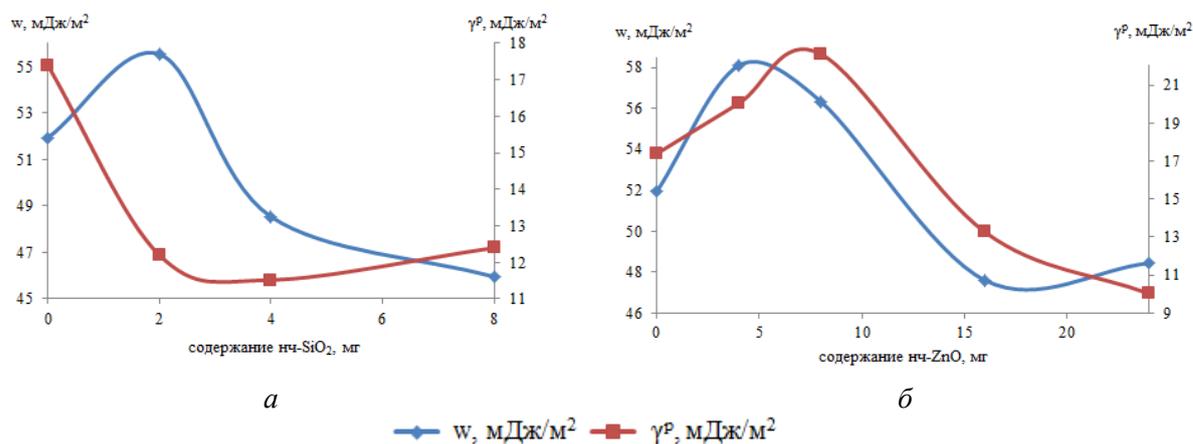


Рисунок 1. Зависимость удельной поверхностной энергии (w) и ее полярной составляющей (γ) от содержания наночастиц в структуре желатиновой матрицы – SiO₂ (а) и ZnO (б)

Таким образом, при малом содержании наночастиц (до 6 мг) характер изменения гидрофильных свойств композиционных пленок определяется природой неорганических наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (№ ГР 20220451) и ГПНИ на 2021–2025 гг. "Энергетические и ядерные процессы и технологии", подпрограммы "Энергетические процессы и технологии" (задание 2.25).

Изменения структуры и диэлектрических свойств тонких пленок ЦТС при варьировании состава в области морфотропной фазовой границы

С.В. Сенкевич¹, М.В. Старицын², М.Л. Федосеев², И.П. Пронин¹, Е.Ю. Каптелов¹,
Д.А. Киселев³, В.П. Пронин⁴

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

² НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», 191015 Санкт-Петербург, Россия

³ Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», 119049, Москва, Россия

⁴ Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, 191186, Санкт-Петербург, Россия

В твердых растворах цирконата-титаната свинца ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ или ЦТС) в области морфотропной фазовой границей (МФГ), наблюдаются аномально высокие значения диэлектрической проницаемости, электромеханических, пьезоэлектрических и ряда других физических характеристик [1]. Для достижения максимальных значений физических свойств сегнетоэлектрических пленок необходимо использовать методы, позволяющие тонко варьировать их элементный состав в пределах МФГ.

В настоящей работе для тонкого варьирования состава в области МФГ использовался метод варьирования расстояния керамическая мишень-подложка в установке ВЧ магнетронного распыления, который позволил изменять состав пленок (элементное соотношение атомов Zr и Ti) в пределах 0-1.5% [2]. Пленки ЦТС толщиной 500 нм осаждались на платинированные кремниевые подложки при низких температурах. Последующий отжиг на воздухе при температуре 580 °С приводил к формированию однофазной перовскитовой структуры. Расстояние мишень-подложка (d) изменялось в диапазоне 30-70 мм.

Микроструктура сформированных пленок состояла из сферолитов лучистого типа размером 10-50 мкм. При изменении « d » сильно изменялась не только размер сферолитовых блоков, но также и лучистый характер микроструктуры. Данные рентгеноструктурного анализа показали, что изменение « d » приводило к изменению степени текстурированности тонких пленок и резкому скачку параметра решетки (Рис.1.а), коррелирующие с аномальным изменением диэлектрической проницаемости (Рис.1.б), величин спонтанной поляризации и самопроизвольной поляризации. Обсуждаются причины наблюдавшихся структурных и физических аномалий.

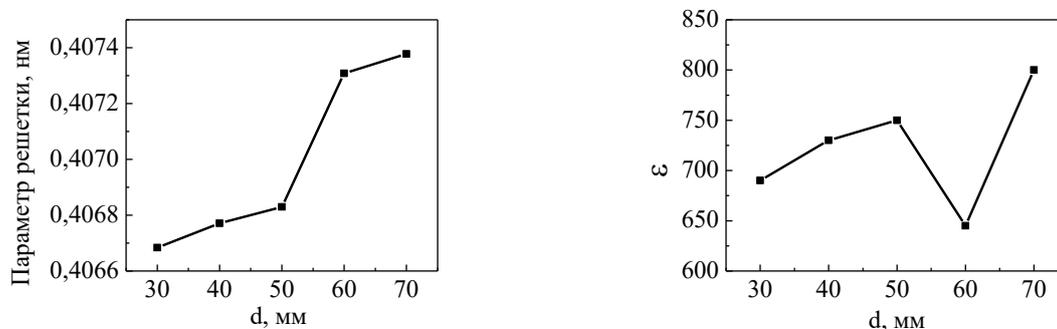


Рисунок 1. Зависимость параметра решетки (а) и эффективной диэлектрической проницаемости (б) от расстояния мишень-подложка.

1. В. Jaffe, W. Cook, Н. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*. Academic Press, 328 (1971).
2. М.В. Старицын, М.Л. Федосеев, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, И.П. Пронин, *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов* **13**, 400 (2021).

Структура и свойства композитов на основе нитридов алюминия и галлия

О.Н. Сергеева¹, А.В. Солнышкин¹, М.В. Старицын², Ш.Ш. Шарофидинов³, И.П. Пронин³,
Е.Ю. Каптелов³, С.А. Кукушкин⁴

¹Тверской государственный университет (ТвГУ), 170000, Тверь, Россия
e-mail: o_n_sergeeva@mail.ru

²НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», 191015 Санкт-Петербург, Россия

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

⁴Институт проблем машиноведения РАН, 199178 Санкт-Петербург, Россия

Широкозонные полупроводники нитридов алюминия (AlN) и галлия (GaN) обладают полярными свойствами, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов для устройств микроэлектромеханики и инфракрасной техники, работающих в широком диапазоне температур [1-2]. В последнее время интенсивно развиваются методы, позволяющие выращивать эпитаксиальные слои нитридов на кремниевой подложке и таким образом использовать ряд преимуществ кремниевой электроники. Для получения качественных AlN/AlGaN слоев нитридов целесообразно использовать кремниевые подложки, на которых методом замещения атомов выращиваются нанослои карбида кремния (SiC/Si), у которых параметры решетки SiC различаются менее чем на 1% [3]. В настоящей работе с целью снижения механических напряжений были сформированы композитные структуры AlN/AlGaN /SiC/Si с буферными слоями SiC и AlGaN на (100) и (100) подложках кремния, исследованы их структура и пирозлектрические свойства. Композитные структуры выращивались методом хлорид-гидридной эпитаксии. Для анализа структуры использовались методы рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии. Пирозлектрические свойства изучались динамическим методом, в котором тепловой поток лазерного модуля CLM-18451R-980 ($\lambda = 980$ nm) модулировался импульсами прямоугольной формы в диапазоне частот 1-1000 Гц. Исследованы двухслойные и многослойные AlN/AlGaN структуры, отличающиеся ориентацией Si-подложки, толщиной и составом слоев (Рис. 1), в которых субмикронные слои состава, близкого к AlN, чередовались со слоями AlGaN, близкими к композиции $Al_{0,5}Ga_{0,5}N$, на которых формировались более толстые слои AlN. Проведены сравнительные исследования пирозлектрического отклика и выявлены композитные структуры с максимальными значениями пирозлектрического коэффициента.

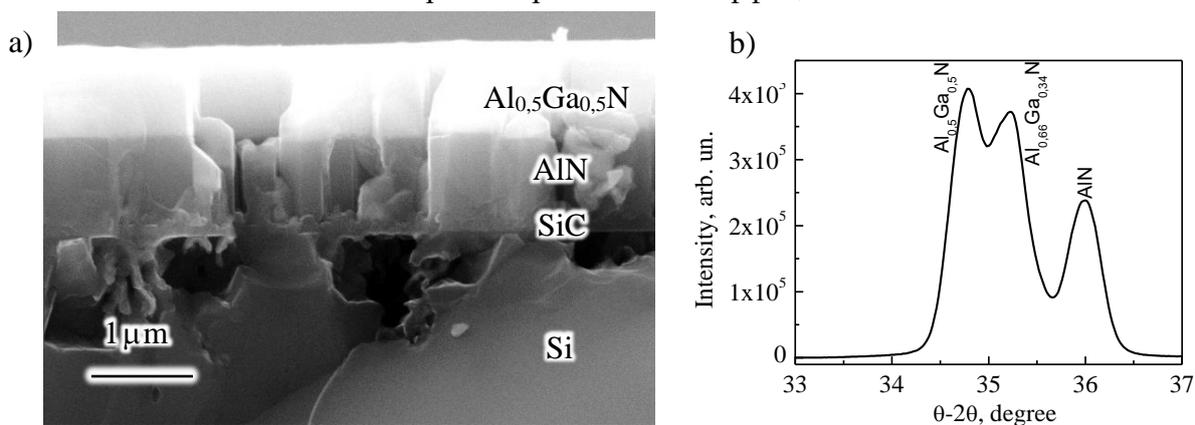


Рисунок 1. РЕМ-изображения торцевого скола гетероструктуры $Al_xGa_{1-x}N$, сформированной на подложке SiC/(110)Si (а) и фрагмент ее рентгеноструктурного спектра θ - 2θ (б).

1. P. Muralt, *Rep. Progress in Physics* **64**, 1339 (2001).
2. M.S. Shur, *Proc. SPIE* **5844**, 248 (2005).
3. S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 313001 (2014).

Новый способ синтеза и свойства тонких пленок на основе феррита никеля, допированного цинком

В.Ю. Стороженко¹, В.В. Петров², Е.М. Баян¹

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

²Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Южный федеральный университет, Таганрог, 347922, Россия

Технологии двадцать первого века требуют наноустройств, с помощью которых можно значительно повысить производительность. Среди тонких пленок ферритов-шпинелей феррит никеля-цинка является магнитным материалом, который широко используется в современной электронной промышленности из-за его высокого удельного электрического сопротивления, высоких значений магнитной проницаемости, низких диэлектрических потерь, а также высокой механической прочности, хорошей химической стабильности и низкой коэрцитивности [1].

Среди химических методов синтеза тонких пленок, широко распространен золь-гель метод. Так, в работе [2] никель-цинковый феррит был получен золь-гель методом с цитратными прекурсорами, с последующим отжигом при 650°C. Толщина пленок составила 100 нм, размер частиц – 8,5 нм, удельное сопротивление составило $1,22 \cdot 10^7$ Ом·см. В работе [3] феррит никеля, допированный цинком, был получен методом распылительного пиролиза с отжигом при 600°C, размер частиц составил 36 нм. Также было установлено, что удельное сопротивление растет с увеличением содержания никеля. Таким образом, исследования тонких пленок никель-цинковых ферритов являются весьма актуальными. Целью данной работы является синтез тонких пленок состава $Ni_{0,9}Zn_{0,1}Fe_2O_4$ новым методом низкотемпературного пиролиза и изучение свойств полученных материалов.

В качестве прекурсоров для получения тонких пленок никель-цинкового феррита использовались ацетат кобальта $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, ацетат цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ нитрат железа(III) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в определенном мольном соотношении, органическая кислота и 1,4-диоксан. Синтез вели по ранее описанной методике [4]. Полученные материалы были исследованы рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре ARLX'TRA, Thermo ARL, $Cu_{k\alpha}$ -излучение. Расчет областей когерентного рассеивания проводили по формуле Шеррера. Для исследования электрофизических свойств на поверхности пленок методом вакуумного термического напыления формировали металлические контакты V-Ni толщиной 0,2-0,3 мкм. Температурную зависимость сопротивления пленок при нагреве до 300 °C и последующем охлаждении измеряли с помощью аппаратно-программного измерительного комплекса, позволяющем проводить измерения температурной зависимости сопротивления и энергии активации проводимости.

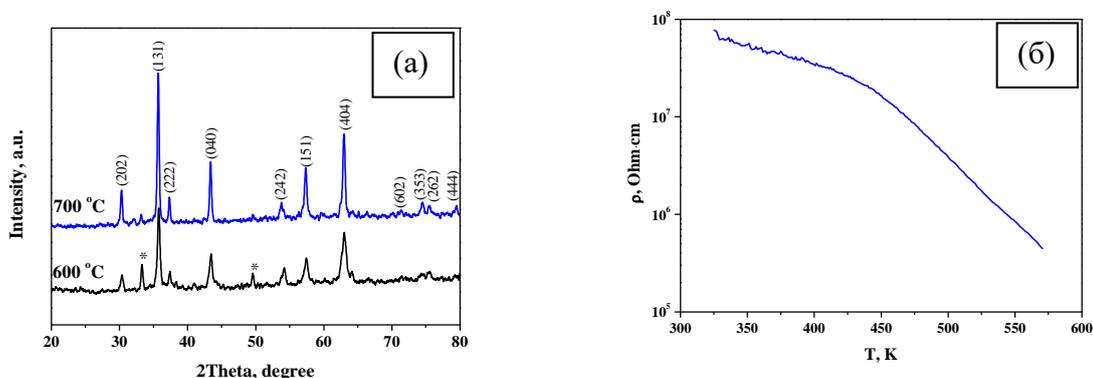


Рисунок 1. Результаты РФА феррита никеля-цинка (а), * - примесь Fe_2O_3 ; зависимость удельного сопротивления от температуры (б).

На Рисунке 1 (а) приведены результаты РФА. Видно, что при низких температурах прокаливания имеется примесь Fe_2O_3 , но с увеличением температуры доля примеси уменьшается и синтезированный пленочный материал имеет структуру шпинели характерную для феррита никеля. Средний размер частиц составляет 24,4 и 25,1 нм для температур 600 и 700 °С, соответственно.

На Рисунке 1б показана температурная зависимость удельного сопротивления в диапазоне температур 310 К – 580 К. Видно, что увеличением температуры сопротивление пленок падает, что говорит об активационном характере электрической проводимости. На основании уравнения Аррениуса были определены энергии активации электрической проводимости (E_a) для температурных диапазонов 310 К – 420 К и 440 К -580 К. Для первого диапазона E_a составило 0,11 эВ, а для второго – 0,71 эВ. Низкие значения энергии активации характерны для невысоких температур нагрева и связаны, по-видимому, с поверхностными процессами, а именно с ионизацией групп ОН и молекул кислорода на поверхности оксидов металлов. При увеличении температуры нагрева происходит десорбция с поверхности пленок феррита никеля адсорбированных молекул воды и кислорода. В связи с этим, высокие значения энергии активации характерны для высоких температур нагрева и связаны, как правило, с активацией электронов на кислородных вакансиях кристаллических решеток оксидов металлов.

Таким образом, впервые методом низкотемпературного твердофазного пиролиза получены наноразмерные пленочные материалы на основе феррита никеля, допированного цинком. Исследована зависимость сопротивления от температуры. Установлено, что механизм электрической проводимости пленок имеет активационную природу, приводящую к тому, что с увеличением температуры сопротивление пленок нелинейно падает.

1. N. Gupta, et al., *J. Magn. Magn. Mat.* **308**, 137 (2007).
2. N. Gupta, A. Verma, S.C. Kashyap, D.C. Dube, *Solid State Commun.* **134**, 689 (2005).
3. S.S. Kumbhar, M.A. Mahadik, V.S. Mohite, et al., *Energy Procedia* **54**, 599 (2014).
4. V.V. Petrov, E.M. Bayan, V.Yu. Storozhenko, et al., *Ferroelectrics* **575**, 130 (2021).

Получение беспримесных тонких пленок $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}/\text{MgO}(001)$

Д.В. Стрюков, Я.Ю. Матяш, А.В. Назаренко, А.В. Павленко

Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, 344006, Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: strdl@mail.ru

Мультиферроики являются крайне перспективными материалами для применения в современной микроэлектронике. В 2009 г. был обнаружен материал со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ (где Ln является ионом лантанида), который проявлял мультиферроидные свойства при комнатной температуре. Проявление мультиферроидных свойств в нем связывают с самопроизвольным образованием магнитной фазы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ внутри сегнетоэлектрической матрицы BLNFO во время их термической обработки [1, 2].

В данной работе были получены тонкие пленки $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}(\text{BNFNO})/\text{MgO}(001)$ различной толщины одностадийным методом газоразрядного катодного распыления в атмосфере кислорода. По данным рентгеновской дифракции все исследованные пленки являются эпитаксиальными, в которых наблюдается ориентированный рост кристаллитов – оси [001] пленки и подложки сонаправлены, а в плоскости сопряжения наблюдается формирование двух типов ориентационных доменов с разворотом осей относительно подложки на $\pm 18.4^\circ$. О высоком качестве пленок свидетельствуют низкие значения величин разориентировок осей, достаточно большие значения размеров областей когерентного рассеяния и низкие значения микродеформации,

Изучение поверхностей пленок $\text{BNFNO}/\text{MgO}(001)$ методами атомно-силовой (АСМ) и электронной микроскопии показало, что они являются гладкими с низкой степенью шероховатости (рис. 1). Каверны, поры и другие неоднородности отсутствуют. Среднеквадратичная шероховатость поверхности пленок по мере роста толщины увеличивается, как и средний размер кристаллитов. Анализ эволюции рельефа поверхности пленок позволил сделать заключение, что при использованном способе напыления пленки $\text{BNFNO}/\text{MgO}(001)$ растут по механизму Фольмера-Вебера.

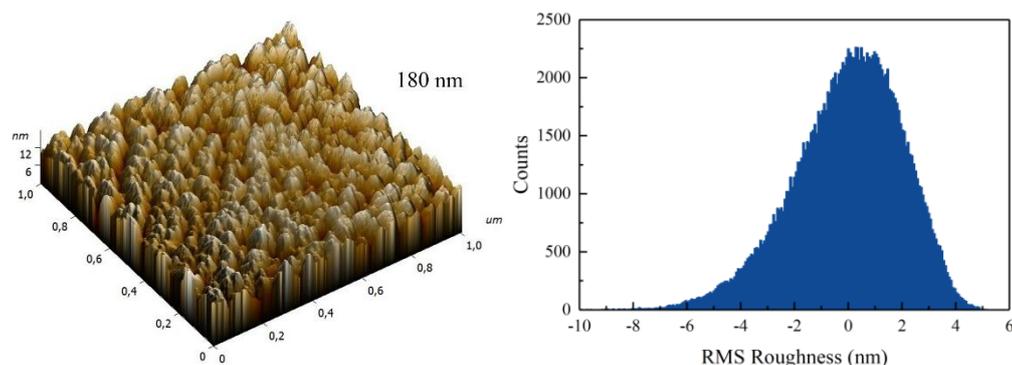


Рисунок 1. АСМ-изображение и гистограмма распределения высоты пленки $\text{BNFNO}(180\text{нм})$.

Был проведен элементный анализ участков пленки как в режиме Point&ID, так и в режиме картирования. Анализ полученных данных показал, что концентрации атомов находятся в правильной пропорции со стехиометрическим составом BNFNO . В распределении элементов при картировании не обнаружено ярко выраженных неоднородностей, которые могли бы соответствовать примеси $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Методами АСМ и рентгеновской дифракции также не обнаружено следов примесей, в том числе $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Работа выполнена в рамках гранта РФФ № 21-72-10180.

1. M. Josse, O. Bidault, F. Roulland, et al., *Solid State Sciences* **11**, 1118 (2009).
2. F. Roulland, M. Josse, E. Castel, M. Maglione, *Solid State Sciences* **11**, 1709 (2009).

Влияние быстрой термической обработки на размер зерна вакуумных Ni покрытий на кремнии

Р.Э. Трухан¹, Т.А. Кузнецова¹, В.А. Лапицкая¹, С.А. Чижик¹, Я.А. Соловьев²,
В.А. Пилипенко²

¹Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 220072, Минск, Беларусь
e-mail: ruslan.trukhan@mail.ru

²Управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», 220108, Минск, Беларусь

Одним из применений вакуумных никелевых покрытий, может быть, формирование тонких пленок силицида кремния на поверхности кремниевых пластин для создания элементной базы микроэлектроники [1]. Нанесение тонкого слоя никелевого покрытия с последующей термообработкой приводит к образованию фаз Ni₂Si и NiSi при температурах отжига до 550°C [2]. Размер зерен при этом имеет значение, так как удельное сопротивление слоя зависит и от рассеяния заряда на границах зерен [1].

Целью данной работы является определение влияния режима быстрой термической обработки (БТО) на размер зерен в никелевом покрытии на кремнии.

Никелевые покрытия, толщиной 40 нм наносились на подложку монокристаллического кремния 100 КДБ 10 (111) методом магнетронного распыления. После нанесения покрытия проводилась быстрая термическая обработка в режиме теплового баланса путем облучения обратной стороны подложек некогерентным световым потоком в среде азота в течение 7 с при температуре от 200 до 550°C.

Для определения размера зерен использовали атомно-силовой микроскоп Dimension FastScan (Bruker, США) в режиме PeakForce Tapping QNM. Получали изображения поверхности и по ним определяли размер и количество зерен.

В результате получена зависимость (Рис. 1) размера зерна от температуры отжига 200 – 550 °С. Средний размер зерна увеличивается с повышением температуры термообработки с 25 нм при 20 °С до 55 нм при 500 °С. В покрытии без отжига размер частиц составляет менее 40 нм, когда при повышении температуры термообработки встречаются зерна размером 100 нм, что может быть связано с перестройкой структуры поверхности покрытия. Увеличение размера зерен в покрытии во время отжига объясняется образованием фаз Ni₂Si и NiSi, что описывается в работе [2].

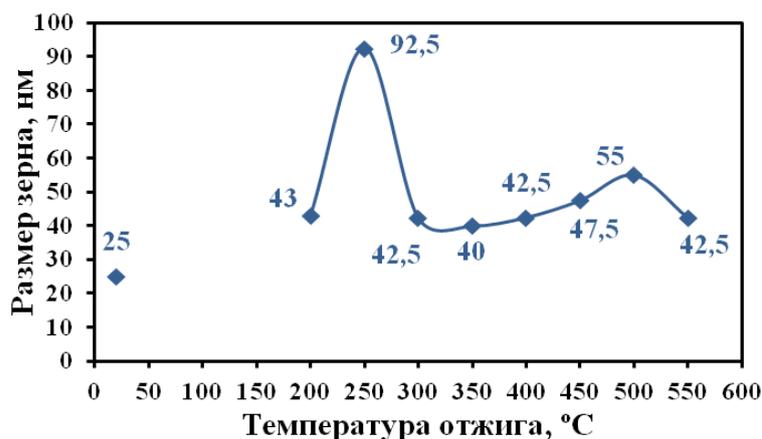


Рисунок 1. Зависимость среднего размера зерна от температуры БТО

Исследование выполнено в рамках задания 2.25 ГПНИ «Энергетические системы, процессы и технологии» на 2021 – 2025 гг.

1. Я.А. Соловьев, В.А. Пилипенко, Доклады БГУИР **18**, 81 (2020).

2. В.А. Пилипенко, Я.А. Соловьев, П.И. Гайдук, Доклады Национальной академии наук Беларуси **65**, 111 (2021).

Фотосопротивление пленочной гетероструктуры $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$

А.О. Чибирев¹, А.В. Леонтьев¹, М.И. Банников^{1,2}, Р.Ф. Мамин¹

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

² Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119333, Москва, Россия
e-mail: chibirev12@mail.ru

В 2004 году был обнаружен электронный газ высокой подвижности на интерфейсе между LaAlO_3 и SrTiO_3 [1]. В соединении LaAlO_3 слои LaO и AlO_2 являются разнозаряженными и с этим связан эффект возникновения квазидвумерного электронного газ. Нами были исследованы гетероструктуры на основе пленок сегнетоэлектрических и диэлектрических оксидов со структурой $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$. Было показано, что они проявляют квазиметаллическое поведение проводимости интерфейса. В случае гетероструктур типа $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$ все слои нейтральны, и в $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ сегнетоэлектрическая поляризация возникает из-за смещения атомов Ti из центра октаэдра в пленке $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$. Поэтому появляется возможность переключения такой поляризации внешним электрическим полем.

В гетероструктуре $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ электрическое сопротивление значительно уменьшается с температурой ниже температуры максимума около 170 К, демонстрируя высокую проводимость. Также были проведены исследования методом эффекта Холла. При исследовании гетероструктур $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ был обнаружен своеобразный эффект отрицательной фотопроводимости гетероструктуры во время однородного освещения гетероструктуры со стороны сегнетоэлектрической пленки светом различного спектрального состава: при облучении инфракрасным, зеленым и ультрафиолетовым светом. В случае, когда применялось совместное воздействие зеленого и инфракрасного света, эффекты от воздействия складывались, и наблюдался кумулятивный эффект. Была обнаружена своеобразная неэргодичность этого эффект в случае, когда вначале измерялось электросопротивление без света, потом включалось освещение зеленым светом, а через некоторое время включалось инфракрасное освещение без выключения зеленого света. При различной последовательности включения и выключения зеленого и инфракрасного освещения картина изменения сопротивления практически не менялась при повторных циклах. Но она менялась при изменении последовательности включения зеленого и инфракрасного света. Общая величина эффекта зависела от последовательности включения зеленого и инфракрасного света.

Основные исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 21-12-00179. В Физическом институте им. П.Н. Лебедева были выполнены измерения эффекта Холла.

1. A. Ohtomo, H. Ywang, *Nature* **427**, 6973 (2004).

Расчет зарядов на поверхности пленки NaNbO_3

К.С. Чумаченко, М.А. Бунин

*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: 79034880301@ya.ru,*

Понимание и контроль явлений инжекции, захвата и переноса заряда – одна из важнейших проблем повышения надежности компонентов электронных устройств, основанных на управлении зарядом в тонких пленках сегнетоэлектриков. Всесторонние исследования влияния особенностей наностроения на характеристики материалов, служащих основой новых составов, необходимы для их практического применения. В последние годы ввиду требований экологичности резко возрос интерес к составам на основе ниобата натрия, NaNbO_3 (NN). Оказалось, что материалы на основе NN могут достигать характеристик, близких к свинец-содержащим аналогам [1]. Ниобат натрия известен как ферроик с кристаллической структурой перовскита и сложной последовательностью семи структурных фазовых переходов: неполярное состояние \rightarrow антисегнетоэлектрик \rightarrow сегнетоэлектрик. Согласно [2] керамика NN обладает слабыми электретными свойствами. Кроме зависимости от температуры, фазовое состояние NN также зависит от размера частиц [3].

Для изучения нано- и мезо- размерных свойств необходима методика, обладающая достаточным разрешением, которая способна предоставить сведения как о морфологии, так и о соответствующих электрических характеристиках поверхности пленок на нано-мезо-уровне. Такой возможностью обладают методы сканирующей зондовой микроскопии, один из которых – метод Силовой Микроскопии Зонда Кельвина (KPFM), измеряет распределение потенциала поверхности. Однако, получение сведений о тонких деталях механизмов хранения и рассеяния заряда из данных KPFM затруднено, поскольку упрощенные модели обычно не дают требуемой точности, которая критична для оценок свойств материала. Поэтому для детального расчета распределения заряда на поверхности, необходимо численное моделирование [4].

В [5] при изучении диссипации инжектированного зондом СЗМ на поверхность [100]-ориентированной, 500-нм-ой пленки NN заряда обнаружено, что его электрический потенциал релаксирует в течение нескольких часов в зависимости от смещения на создававшем его зонде, после чего вновь отчетливо проявляется потенциал собственных зарядов блоков на поверхности – тот же, что и в исходном состоянии. Последним объясняется униполярность пленки. Результаты [5] показали, что есть две подсистемы: пленка и блоки на ее поверхности, которые по-разному хранят заряд. Изменение со временем размеров пятен потенциала инжектированного заряда при разных смещениях на зонде, в целом, не противоречит оценкам, сделанными в предположении о наличии r -фазы, однако, есть разница, величина которой заметно увеличивается со временем, по мере проявления потенциала блоков поверхности. Это потребовало более подробного рассмотрения процессов хранения и диссипации зарядов на поверхности пленки NaNbO_3 .

Для расчета распределения заряда на поверхности пленки необходимо численно решить двумерное уравнение Пуассона. Входными данными был потенциал поверхности, измеренный методом KPFM. Поскольку результаты могут зависеть от методики, вначале рассматривались проблемы подбора параметров: размер трафарета (пятиточечный или девятиточечный), выбор шага и др., позволяющие достичь необходимой точности. Результаты проверялись на модельной задаче с гауссовым распределением плотности, что соответствовало полученным в [5] данным.

Расчет модельной плотности потенциала показал неплохую погрешность пятиточечного метода (при таком способе разбиения она $\sim h^2$), однако, при переходе от

модельного к экспериментальному потенциалу поверхности потребовалось перейти к стандартной и эрмитовой девятиточечным схемам, с ошибкой усечения $\sim h^4$.

Получено, что:

1. Занимаемая зарядом область существенно меньше (порядка 25-30%) области, занимаемой его потенциалом, что соответствует результатам аналогичных расчетов [4]. Эллиптическая форма распределения сохраняется.
2. Для смещений $-2V$ и $-3V$ вследствие анизотропии распределения заряда возникает анизотропное экранирование, которое может влиять на диссипацию заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ [Гос. Задание в области науки, научный проект No.0852-2020-0032 (БА30110/20-3-08ИФ)].

1. V. Malic, J. Koruza, J. Hrescak, *Materials* **12**, 8117 (2015).
2. S. O. Lisitsina, E. M. Panchenko, I. P. Raevskii, et al., *J. Electrostat.* **24**, 295 (1990).
3. J. Koruza, P. Groszewicz, H. Breitzke, et al., *Acta Materialia* **126**, 77 (2017).
4. C. Villeneuve-Faure, K. Makasheva, et.al., *Electrical Atomic Force Microscopy for Nanoelectronics* (Springer), 267-301 (2019).
5. M.A. Bunin, V.A. Yorshin, M.D. Miruschenko, *Ferroelectrics* (2022).

Исследование гетероструктур на основе оксида гафния HfO_2

Я. И. Шарифуллина, И.И. Гумарова, О.В. Недопекин

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Институт физики, 420008, Казань, Россия
e-mail: janesharifullina@yandex.ru

Быстрорастущий рынок полупроводниковых микро- и наноэлектронных устройств особое внимание привлекает к технологии энергонезависимой памяти – это устройства, продолжающие сохранять данные после прекращения подачи питания. Ожидается, что доминирующую на сегодняшний день технологию энергонезависимой флэш-памяти в скором времени заменят другие, новые решения, которые обладают лучшими способностями к масштабированию, а также лучшими характеристиками, например, высокими скоростями записи и считывания и большим числом циклов переключений. Среди основных кандидатов можно назвать сегнетоэлектрические запоминающие устройства, например, сегнетоэлектрическая память с произвольной выборкой (FeRAM, Ferroelectric Random Access Memory).

Недавнее открытие сегнетоэлектричества в тонких пленках на основе легированного кремнием оксида гафния Si:HfO_2 привлекло еще больший исследовательский интерес к этому материалу [1]. Материалы на основе HfO_2 стали новым классом перспективных сегнетоэлектрических материалов для следующего поколения устройств оперативной памяти. Сегнетоэлектрические материалы на основе HfO_2 обладают высоким значением коэрцитивного поля ($E_c = 1 - 2$ МВ/см) и остаточной поляризации ($P_r = 1 - 45$ мкКл/см²) даже при толщине пленки в 5 – 10 нм. Тонкие пленки HfO_2 имеют ряд преимуществ в сравнении с обычными сегнетоэлектрическими перовскитами, используемыми в FRAM, такие как совместимость с КМОП, масштабируемость и возможность создания трехмерного конденсатора [2].

В данной работе были проведены *ab initio* исследования структурных и электронных свойств объемного HfO_2 в различных фазах и произведено сравнение структурных параметров с имеющимися экспериментальными данными, были построены и проанализированы спектры плотности состояний электронов, что позволило определить оптимальные параметры моделирования. На втором этапе были построены модели тонких пленок, для которых также были исследованы структурные и электронные свойства, и показаны и проанализированы сегнетоэлектрические свойства. Были построены модели гетероструктур типа HfO_2/Si , имеющих различные интерфейсные слои, определены стабильные конфигурации, изучены структурные и электронные свойства. Наконец, были исследованы гетероструктуры с HfO_2 , легированным различными примесями.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета.

1. T. Böске, J. Müller, D. Bräuhäus, U. Schröder, U. Böttger, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 102903 (2011).
2. Z. Fan, J. Chen, J. Wang, *J. Adv. Dielect.* **6**, 1630003 (2016).

Исследование доменно-ориентационных и релаксационных процессов в сегнето-пьезокерамике с использованием метода импедансной спектроскопии

И.А. Швецов, Н.А. Швецова, Е.И. Петрова, С.А. Щербинин, А.Н. Рыбьянец

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

Исследование зависимостей упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров сегнетоэлектрической керамики от электрического поля представляет собой сложную и неоднозначную задачу вследствие временных изменений параметров, вызванных переходными процессами (релаксация пространственного заряда, доменно-ориентационные процессы и т.д.).

Стандартные методы исследования (измерение петель гистерезиса и тока, реверсивной диэлектрической проницаемости и др.) принципиально не могут быть использованы для определения комплексных электромеханических параметров и изучения доменно-ориентационных и релаксационных процессов в сегнетокерамике под действием постоянного электрического поля, поскольку имеют низкую точность и не учитывают диэлектрические и пьезоэлектрические потери.

В настоящей работе предложен новый метод исследования и анализа доменно-ориентационных процессов, происходящих в сегнетопьезокерамике под действием постоянного электрического поля, основанный на использовании импедансной спектроскопии и анализе пьезорезонансных спектров. Предложенный метод обеспечивает высокую точность измерения наборов комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров сегнетопьезоэлектрических материалов, а также их изменений при внешних воздействиях.

Последовательные прецизионные измерения и анализ пьезорезонансных спектров для радиальной и толщиной мод колебаний тонких пьезокерамических дисков сегнетомягкой пьезокерамики системы ЦТС под действием постоянного электрического поля выполнялись с использованием анализатора импеданса Agilent 4294A с интегрированным модулем постоянного напряжения (± 40 В) и программы анализа пьезорезонансных спектров PRAP.

Установлено, что экспериментально наблюдаемый гистерезис полевых зависимостей, а также релаксационный характер временных зависимостей комплексных характеристик сегнетомягкой пьезокерамики при воздействии слабых постоянных электрических полей, меньших коэрцитивного, обусловлен обратимыми переориентациями 90° -ных (71° -, 109° -ных) доменов, приводящими к изменению остаточной поляризации, и процессами экранирования приложенного электрического поля носителями объемного заряда.

Показано, что разработанный метод комплексной характеристики сегнетоэлектриков позволяет исследовать механизмы доменно-ориентационных процессов в сегнетокерамике под действием электрического поля с учетом несинфазного отклика материала на внешние воздействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (научный проект № 0852-2020-0032 (БАЗ0110/20-3-08ИФ)).

Формирование пьезоактивных плёнок дифенилаланина методом кристаллизации из твёрдой фазы под действием влажности

Д.О. Аликин¹, В.В. Южаков¹, В. Слабов², К.Н. Романюк^{1,2}, П.С. Зеленовский^{1,2},
Л.А. Семилетова¹, В.Я. Шур¹, С. Копыл², А.Л. Холкин^{1,2}

¹Институт Естественных Наук и Математики, Уральский Федеральный Университет, 620000, Екатеринбург, Россия
e-mail: denis.alikin@urfu.ru

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

Пьезоактивные биоматериалы имеют широкий спектр применений от инвазивной микроэлектроники до биосовместимых устройств хранения и накопления энергии. Среди наиболее перспективных материалов – молекулярные кристаллы на основе дифенилаланина ($C_{18}H_{20}N_2O_3$, ДФА) [1], обладающие высокими значениями пьезоэлектрических коэффициентов [2] и низкими значениями электронной проводимости [3]. Однако возможности применения ограничены особенностями механизма самосборки, который при синтезе из раствора не позволяет получать кристаллы макроскопических размеров с плотной упаковкой.

В данной работе мы демонстрируем новый метод формирования кристаллических пьезоактивных плёнок ДФА твердофазной кристаллизацией непосредственно из аморфной фазы под действием абсорбции водных паров с повышенной влажностью [4]. Создание плёнок разделено на два этапа: (1) создание аморфной плёнки путём нанесения раствора мономеров в *h* 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанол на подложку методом центрифугирования, (2) кристаллизация плёнки выдерживанием во влажной атмосфере. Систематически изучено влияние параметров кристаллизации на кинетику роста кристаллитов в плёнках ДФА и конечную морфологию.

На начальном этапе кристаллизации при 70% относительной влажности происходит скачкообразное изменение морфологии поверхности, сопровождающееся увеличением её шероховатости, что связано с формированием промежуточной фазы ДФА, ранее наблюдавшейся при кристаллизации нанотрубок ДФА [5]. Кристаллизация с образованием макроскопических областей пьезоэлектрически активной фазы (кристаллитов) начинается при достижении относительной влажности выше 80% (Рис. 1а). Образование кристаллитов происходит в произвольный момент времени в случайных местах на образце в течение всего процесса кристаллизации, что позволяет описать кинетику роста альфа-моделью Колмогорова-Аврами [6] (Рис. 1е).

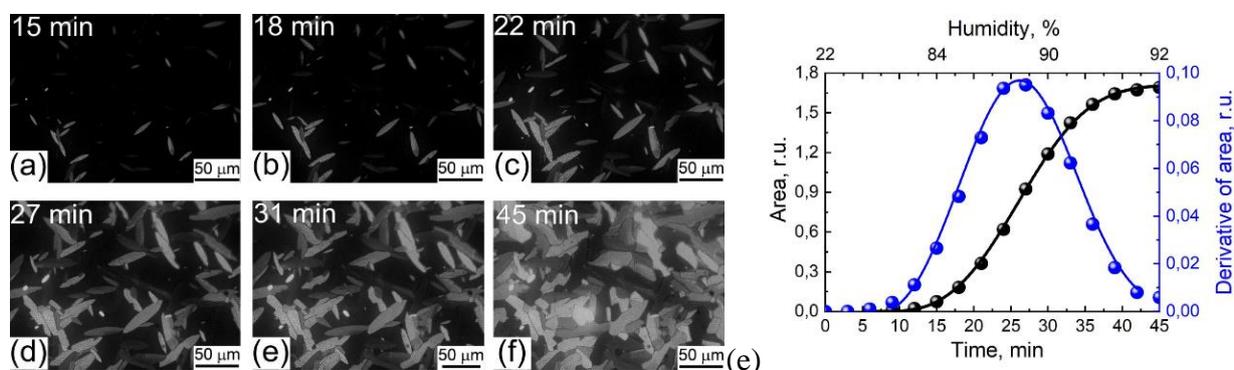


Рисунок 1. (a)-(f) In situ визуализация кинетики кристаллизации плёнок FF из твёрдой фазы. (e) Изменение площади плёнки FF, кристаллизованной со временем. Черные точки – площадь, синие точки – производная от площади. Экспериментальные точки аппроксимированы альфа-моделью Колмогорова-Аврами.

Показано, что скорость роста кристаллитов в полярном направлении на несколько порядков больше, чем в латеральном направлении. Величина скорости критически зависит от относительной влажности, изменение которой на несколько процентов приводит к изменению скорости роста кристаллитов на несколько порядков. Прецизионный контроль влажности и температуры позволил реализовать режим равномерного покрытия площади подложки кристаллической плёнкой без разрывов. Полученные плёнки на всей площади обладают шероховатостью не более 20 нм, а также имеют значения сдвигового пьезоэлектрического коэффициента около 10 пм/в, что позволяет рассматривать их как перспективный материал для биологически-совместимых микроэлектронных устройств.

Работа выполнена с использованием оборудования Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» (УрФУ) при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-72-10076).

1. A.L. Kholkin, et al., *ACS Nano* **4**, 610 (2010).
2. S.G. Vasilev, et al., *J. Phys. Chem. Solids* **93**, 68 (2016).
3. F. Salehli, et al., *Nano Select* **4**, 817 (2021).
4. K.N. Romanyuk, et al., *Appl. Mat. Today* **26**, 101261 (2022).
5. J. Wang, et al., *Small* **13**, 1702175 (2017).
6. A.N. Kolmogorov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Matem.* **1**, 355 (1937).

Фотосегнетоэлектрические явления в дифенилаланиновых пептидных нанотрубках

В.С. Быстров¹, Е.В. Парамонова¹, П.С. Зеленовский^{2,3}, В.М. Фридкин⁴,

Tie Lin⁵, Hong Shen⁵, Xiangjian Meng⁵

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

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

²Department of Physics & CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, 3810-193, Авейру, Португалия

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

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

В данной работе проведено молекулярное моделирование и компьютерный анализ фотоиндуцированных и фотолюминесцентных эффектов в дифенилаланиновых (FF) пептидных нанотрубках (PNT) с использованием квантово-химических полуэмпирических методов из программных пакетов HyperChem (AM1, RM1) и MOPAC (PM7, PM6-D3H4) в разных приближениях Хартри-Фока. Ранее в работе [1] было предложено описание этих фотосегнетоэлектрических явлений в FF PNT на основе модели дипептидов FF в конформации «бэта-листа» (β -sheet) «левой» (L-FF) хиральности, собранных в тубулярную структуру нанотрубки FF PNT. Однако, исследования показали, что FF PNT самособраны на основе дипептидов FF в конформации «альфа-спирали» (α -helix) и могут быть «левой» (L-FF) и «правой» (D-FF) хиральности, собранными в спиральную структуру [2].

Данные новых расчетов для основных фотоэлектронных характеристик FF PNT (значения E_{HOMO} , E_{LUMO} и ширины запрещенной зоны $E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), и их изменения под влиянием электрического поля, анализируются здесь в сравнении с рассчитанными величинами внутреннего электрического поля, создаваемого собственной поляризацией вдоль оси нанотрубок суммарным дипольным моментом от всех дипептидов FF. Полученный сдвиг энергетических уровней зонной структуры и ширины запрещенной зоны E_g позволяют оценить энергию экситонов и возникающий здесь «красный» сдвиг фотолюминесценции после фотовозбуждения электронов [3]. Полученные оценки фотолюминесценции, как и рассчитанные значения уровней энергии зонной структуры и ширины запрещенной зоны, находятся в согласии с экспериментальными данными [3-5]. Проведено сравнение полученных данных с результатами анализа по феноменологической термодинамической теории фотосегнетоэлектричества, основанной на теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира [6], и получено согласие данных. Таким образом проведенное квантовое описание и феноменологический анализ влияния электронной подсистемы и внутреннего электрического поля поляризации согласованы, и фотосегнетоэлектрические явления в пептидных нанотрубках хорошо описываются с этих общих позиций.

1. V.S. Bystrov, *Computat. Cond. Matter* **14**, 94 (2018).
2. V. Bystrov, J. Coutinho, P. Zelenovskiy, et al., *Nanomaterials* **10**, 1999 (2020).
3. N. Amdursky, M. Molotskii, D. Aronov, et al. *Nano Lett.* **9**, 31113115 (2009).
4. X. Gan, X. Wu, X. Zhu, J. Shen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 2055 (2013).
5. T. Nikitin, S. Kopyl, V. Ya. Shur, et al., *Phys. Lett. A* **380**, 1658 (2016).
6. V.M. Fridkin, *Photoferroelectrics*, Springer-Verlag, New York (1979).

Главный фактор образования наноструктур в тонких органических пленках на основе дипептида глицил-глицин

А.С. Морозова¹, С.А. Зиганшина², Е. О. Кудрявцева², А. А. Бухараев¹, М. А. Зиганшин²

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук», 420029, Казань, Россия
e-mail: morozova_anna_s@mail.ru

²Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, 420111, Казань, Россия

В настоящее время короткоцепные олигопептиды являются популярными объектами исследования, благодаря своей способности к самосборке с образованием разнообразных структур: наносферы, наностержни, нанотрубки, нановолокна, кристаллы и т.д. Такие наноструктуры являются биосовместимыми и могут быть использованы в медицине, экологии и различных технологиях [1, 2].

При получении наноструктур на основе олигопептидов огромное значение имеет среда, в которой происходит самосборка. При иницировании самосборки парообразными соединениями, состав среды является неопределенным. В связи с этим исследование роли паров воды в процессах самосборки олигопептидов в твердой фазе представляет значительный интерес. В настоящей работе было проведено изучение роли воды в процессах самосборки олигопептидов в твердой фазе.

В данной работе впервые методом атомно-силовой микроскопии проведено исследование взаимного влияния паров воды и органических соединений на самосборку дипептида глицил-глицин (GlyGly) в твердом состоянии. Кристаллизация аморфной пленки GlyGly при взаимодействии с парами органического соединения, такого как бензол, происходит только в присутствии паров воды (Рис. 1). Установлено, что скорость кристаллизации дипептида также зависит от используемого органического соединения. Растворимость GlyGly в органических средах и растворимость органического растворителя в воде являются основными факторами, влияющими на самосборку дипептида. Предложен возможный механизм совместного действия воды и органических соединений на самосборку GlyGly.

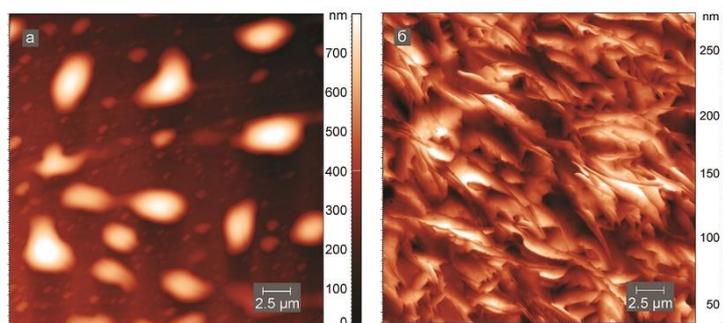


Рисунок 1. АСМ-изображения пленок GlyGly на кремниевой подложке после насыщения парами (а) бензола и (б) смесью бензола с добавлением воды.

Приготовление образцов выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90101.

АСМ измерения выполнены на оборудовании Solver P47 Pro ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН.

1. S. Brar, et al., *J. Environ. Management* **225** (2016).
2. L. Adler-Abramovich, E. Gazit, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 6881 (2014).

Самосборка олигопептидов ди- и триглицин в тонких пленках на поверхности гидрофильного и гидрофобного кремния.

А.С. Морозова¹, С.А. Зиганшина¹, М.А. Зиганшин², А.А. Бухараев¹

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук», 420029, Казань, Россия
e-mail: morozova_anna_s@mail.ru

²Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, 420111, Казань, Россия

В настоящее время короткоцепные олигопептиды являются популярными объектами исследования благодаря своей способности к самоорганизации и самосборке [1]. На основе этих соединений могут быть получены материалы, состоящие из наноразмерных структур [2]. Такие материалы биосовместимы и находят применение при изготовлении чувствительных сенсоров, гибридных материалов [3], новых сорбентов, способных селективно связывать газы и биологически активные вещества [4], нового поколения лекарственных препаратов [5].

В настоящей работе изучено влияние степени гидрофобности подложки и количества аминокислотных остатков в молекуле олигопептида на самосборку диглицина (GlyGly) и триглицина (GlyGlyGly) под действием паров органических соединений. Методом атомно-силовой микроскопии исследовано влияние паров сильного и слабого протонодонора и протоноакцептора на морфологию тонких пленок олигопептидов. Продемонстрирована возможность управления самосборкой олигопептидов за счет тонкого подбора типа подложки и паров органических соединений, используемых для насыщения тонких пленок. Предложена методика контроля состояния поверхности тонких пленок олигопептидов с помощью метода атомно-силовой спектроскопии.

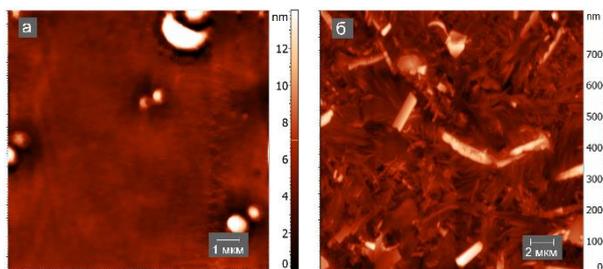


Рисунок 1. АСМ изображение GlyGlyGly на гидрофильном (а) и (б) гидрофобном кремнии после насыщения парами ацетонитрила.

Приготовление образцов выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90101.

АСМ измерения выполнены на оборудовании Solver P47 Pro ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН.

1. S. Kim, J.H. Kim, J.S. Lee, C.B. Park, *Small* **11** (2015).
2. M. Zelzer, R. V. Ulijn, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010).
3. G. W. M. Vandermeulen, H.-A. Klok, *Macromolecular Bioscience* **4** (2004).
4. M.A. Ziganshin, S.A. Ziganshina, N.S. Gubina, et al., *J. Chem.* **31** (2015).
5. T. Tomono, H. Yagi, S. Kanemoto, et al., *Int. J. Pharm.* **616** (2022).

Сканирующая капиллярная микроскопия в исследовании опухолевых клеток и клеток крови

Т.О. Советников, И.В. Яминский

МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
e-mail: sovetsnikov.to18@physics.msu.ru

Сканирующая ион-проводящая микроскопия или сканирующая капиллярная микроскопия (СКМ) – одна из методик сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), основанная на использовании нанокapилляров. Основным преимуществом СКМ является отсутствие силового воздействия на объект исследования, что делает методику особенно актуальной при исследовании мягких сред [1,2,3].

В последние годы СКМ активно развивается с большим разнообразием приложений и возможностей использования. Основной же интерес представляет её использование в биоприложениях, где самыми актуальными направлениями работ являются изучение живых систем с широким временным разрешением (от минут до дней) [4,5] и разработка методик адресной доставки веществ к поверхности исследуемого объекта с целью изучения его отклика на внешнее воздействие [6,7,8].

В данной работе представлены результаты исследования морфологии клеток карциномы человека и жизненного цикла эритроцитов крови человека с помощью капиллярной микроскопии.

Была исследована 2D и 3D топография опухолевых клеток (рассмотрены области клеточных ядер (Рис. 1 А и D), переходные участки вблизи подложки (Рис. 1 В и E), а также клеточные отростки (Рис. 1 С и F)).

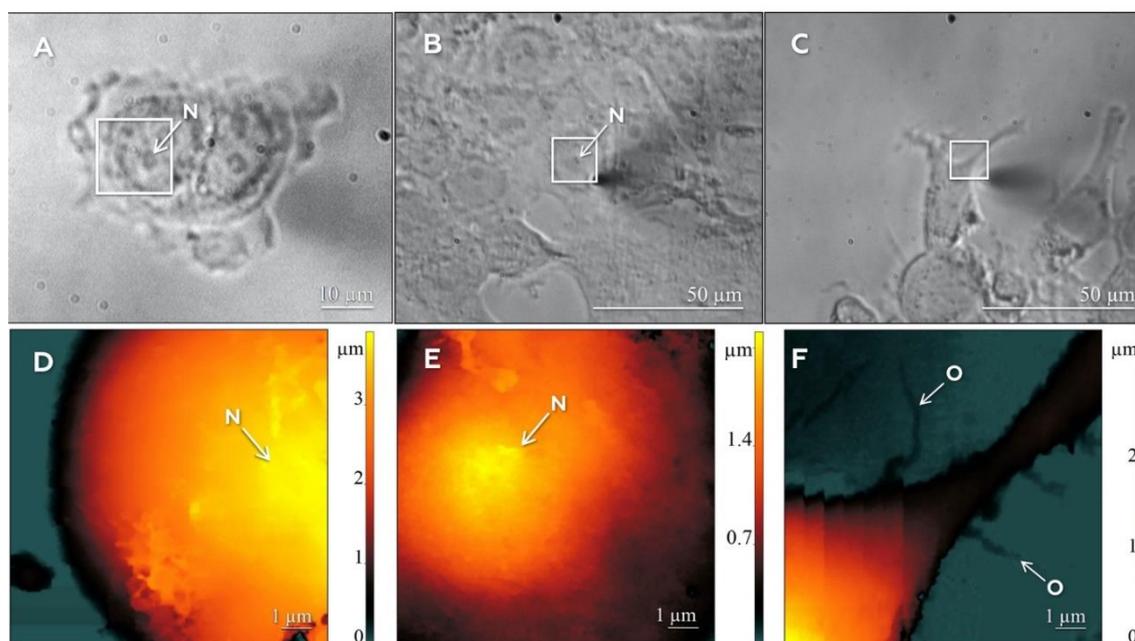


Рисунок 1. Оптические снимки исследуемых областей с выделенными областями сканирования (40x) и 2D топография областей (A-C и D-F, соответственно). Стрелками отмечены области клеточных ядер (N) и вторичные клеточные отростки (O).

Сравнение с данными совмещённой оптической микроскопии демонстрирует возможности методики в разрешении субмембранных структур и визуализации наномасштабных объектов. Более того, СКМ позволяет не только визуализировать объекты в трёхмерном масштабе, но и даёт возможность получать и использовать ряд экспериментальных данных в диагностических целях: так, например, была измерена

средняя по модулю и среднеквадратичная шероховатость поверхности клеток, получены размерные характеристики клеточных отростков.

На примере клеток собственной крови исследована трансформация эритроцита в эхиноцит с нанометровым пространственным разрешением (Рис. 2). Изменение морфологии клеток описано как 2D и 3D топографией, так и количественными измерениями шероховатости, геометрии сечений и размеров характерных структур.

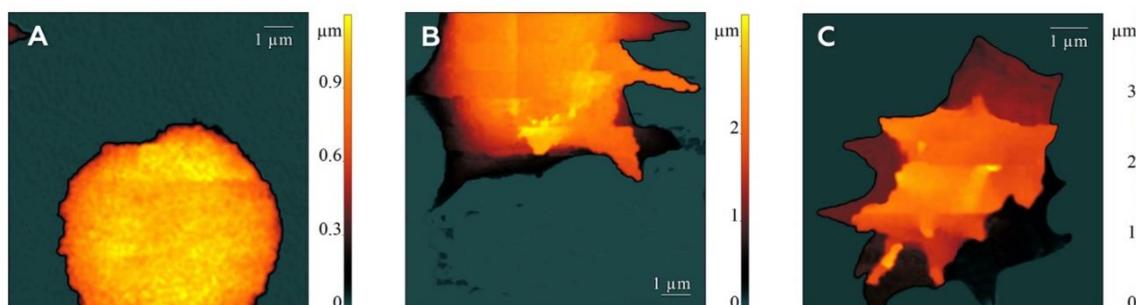


Рисунок 2. 2D топография исследуемых клеток крови в различные моменты времени: начало формирования эхиноцита через 1 час после нанесения образца (А), формирующийся эхиноцит через 2 часа после нанесения (В) и сформировавшийся эхиноцит через 3,5 часа (С).

Капиллярная микроскопия является в высшей степени полезным инструментом для визуализации топографии поверхности живых и фиксированных культивируемых клеток с наноразмерным разрешением в жидкости. СКМ позволяет бесконтактно визуализировать топографию сложных биологических образцов и исследовать электрохимические и механические свойства клеток с высоким пространственным разрешением.

1. P.K. Hansma, B. Drake, O. Marti, et al., *Science* **243**, 641 (1989).
2. J. Gorelik, A. I. Shevchuk, G. I. Frolenkov, et al., *PNAS* **100**, 5819 (2003).
3. Y. E. Korchev, C. L. Bashford, M. Milovanovic, et al., *Biophys J.* **73**, 653 (1997).
4. F. Ubelmann, S. Robine, D. Louvard, *Microvilli. In Cellular Domains*, ed. IR Nabi, pp. 213–28. New York: Wiley (2011).
5. S.M. Leitao, B. Drake, K. Pinjusic, et al., *ACS Nano* **15**, 17613 (2021).
6. A. Bruckbauer, D. Zhou, L. Ying, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9834 (2003).
7. K.T. Rodolfa, A. Bruckbauer, D. Zhou, et al., *Angewandte Chemie International Edition* **44**, 6854 (2005).
8. D. Momotenko, A. Page, M. Adobes-Vidal, P.R. Unwin, *ACS Nano* **10**, 8871 (2016).

Новый метод пространственной и временной локализации ультразвукового нагрева с помощью плоских ультразвуковых преобразователей с охлаждаемой поверхностью

Н.А. Швецова¹, И.А. Швецов¹, Н.А. Колпачева², С.А. Щербинин¹, Е.И. Петрова¹,
А.Н. Рыбьянец¹

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

²Донской государственный технический университет, 344000, Ростов-на-Дону, Россия

HIFU терапия, основанная на принципах локального нагрева или механического разрушения биологических тканей под действием мощного ультразвукового излучения, успешно применяется для удаления солидных опухолей в различных областях тела, а также для остановки кровотечений, растворения тромбов, лечения суставов, блокировки проводимости нервов и неинвазивной липосакции. Одним из недостатков HIFU метода при обработке поверхностных тканей пациента и близкорасположенных органов является малый размер области ультразвукового воздействия и большое фокусное расстояние. Реализация потенциала новых ультразвуковых технологий требует разработки новых, более эффективных и безопасных методов диагностики состояния и альтернативных фокусированному ультразвуку методов воздействия на биологические ткани, а также аппаратных ультразвуковых средств для ультразвуковой терапии.

Целью настоящей работы являлась разработка нового альтернативного фокусированному ультразвуку метода пространственной и временной локализации терапевтического воздействия с использованием различных комбинаций ультразвуковых и тепловых полей для комплексной ультразвуковой терапии поверхностных тканей или близкорасположенных органов. В основу разработки положена новая конструкция плоского ультразвукового преобразователя с регулируемой температурой излучающей поверхности.

В результате выполненных исследований получены следующие результаты:

- конечно-элементные и конечно-разностные модели ультразвуковых преобразователей и процессов распространения ультразвуковых волн в биологических тканях;

- результаты теоретических расчетов и численного моделирования различных комбинаций ультразвуковых и тепловых полей плоских ультразвуковых преобразователей с охлаждаемой поверхностью;

- конструкция и макетные образцы плоских ультразвуковых преобразователей с регулируемой температурой излучающей поверхности;

- результаты физического моделирования ультразвукового воздействия на биологические ткани, методики измерений, ультразвуковые и терапевтические фантомы (ткане- или органозамещающие объекты для визуализации и измерения ультразвукового воздействия) и испытательные стенды;

- результаты экспериментальной апробации разработанного метода и конструкций ультразвуковых преобразователей на терапевтических фантомах и образцах биологических тканей *ex vivo*.

Показано, что разработанный метод пространственной и временной локализации ультразвукового воздействия с использованием суперпозиции тепловых полей плоских ультразвуковых преобразователей с охлаждаемой поверхностью обеспечивает эффективную и безопасную терапевтическую обработку поверхностных биологических тканей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00710, <https://rscf.ru/project/22-22-00710/> в Южном федеральном университете.

Пространственная и временная локализация ультразвукового воздействия с использованием цилиндрических ультразвуковых стоячих волн

Н.А. Швецова¹, И.А. Швецов¹, Н.А. Колпачева², С.А. Щербинин¹, А.Н. Рыбьянец¹

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

²Донской государственный технический университет, 344000, Ростов-на-Дону, Россия

В настоящее время ультразвуковые методы используются практически во всех областях медицинской практики и относятся к наиболее важным современным методам диагностики и лечения. Ультразвук применяется как для диагностики заболеваний, так и для воздействия высокоинтенсивным фокусированным ультразвуком (HIFU) на кровеносные сосуды с целью гемостаза, облитерации вен и локальной абляции тканей при лечении онкологических и некоторых сердечнососудистых заболеваний.

Основными преимуществами HIFU терапии по сравнению с другими хирургическими методами лечения являются: неинвазивность, отсутствие кровопотерь, отсутствие вредных химических и радиационных факторов, возможность контроля процессов, происходящих в зоне опухолевого очага во время процедуры, быстрое восстановление пациента. Одним из недостатков HIFU метода при обработке поверхностных и близкорасположенных органов пациента является малый размер области ультразвукового воздействия и большое фокусное расстояние. Таким образом, существует потребность в методах и устройствах обработки биологических тканей, в которых ультразвуковая энергия прикладывается к пациенту более безопасным, эффективным и производительным способом.

Целью настоящей работы являлась разработка нового, альтернативного фокусированному ультразвуку, метода пространственной и временной локализации ультразвукового терапевтического воздействия на поверхностные ткани пациента с использованием цилиндрических стоячих волн.

В результате выполненных исследований получены следующие результаты:

- конечно-элементные и конечно-разностные модели ультразвуковых преобразователей и процессов формирования ультразвуковых стоячих волн в биологических тканях;
- результаты теоретических расчетов и численного моделирования полей ультразвуковых стоячих волн в вязкоупругих средах;
- конструкции и макетные образцы ультразвуковых преобразователей цилиндрических стоячих волн;
- результаты физического моделирования воздействия ультразвуковых стоячих волн на биологические ткани, методики измерений, ультразвуковые и терапевтические фантомы (ткане- или органо-замещающие объекты для визуализации и измерения ультразвукового воздействия) и испытательные стенды;
- результаты экспериментальной апробации разработанного метода и конструкции ультразвуковых преобразователей на терапевтических фантомах и образцах биологических тканей *ex vivo*.

Показано, что разработанный метод пространственной и временной локализации ультразвукового воздействия с использованием ультразвуковых преобразователей цилиндрических стоячих волн обеспечивает эффективную и безопасную терапевтическую обработку больших объемов поверхностных биологических тканей. Результаты работы будут использованы для создания ультразвуковой аппаратуры нового поколения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00710, <https://rscf.ru/project/22-22-00710/> в Южном федеральном университете.

Инженерия кристаллов: легирование органических кристаллов как способ разделения пироэлектричества и пьезоэлектричества

Ш.Д. Бен Ами¹, Д. Эре¹, А.Д. Ушаков², Т. Мельман³, А. Брандис³,
Д.О. Аликин², В.Я. Шур², А.Л. Холкин², М. Лахав¹, И. Любомирский¹

¹Департамент молекулярной химии и материаловедения, Научный институт Вейцмана, 7610001, Реховот, Израиль

²Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, 620000 Екатеринбург, Россия
e-mail: bddah@ya.ru

³Департамент наук о жизни, Научный институт Вейцмана, 7610001, Реховот, Израиль

Известно, что 10 полярных кристаллов из 32 классов симметрии должны обладать одновременно пироэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами [1]. Разработка пироэлектрических кристаллов, не имеющих пьезоэлектрического эффекта, не только представляет значительный фундаментальный интерес, но и может быть практически использована.

Мы сообщаем о новом подходе к созданию таких материалов. Метод включает в себя совместное легирование centrosymmetric кристаллов специально выбранными гостевыми молекулами, как показано на примере легирования полиморфа α -глицина различными аминокислотами (треонином, аланином и серином). Поляризация этих кристаллов демонстрирует два различных вклада: один возникает из-за разницы в дипольных моментах между «гостем» и «хозяином», а другой – из-за смещения молекул-хозяев из их положений, связанных с симметрией. Эти вклады имеют различную температурную зависимость и отклик на механическую деформацию, тем самым подтверждая возможность разработки пироэлектрических материалов без пьезоэлектрического эффекта или с его минимальным вкладом.

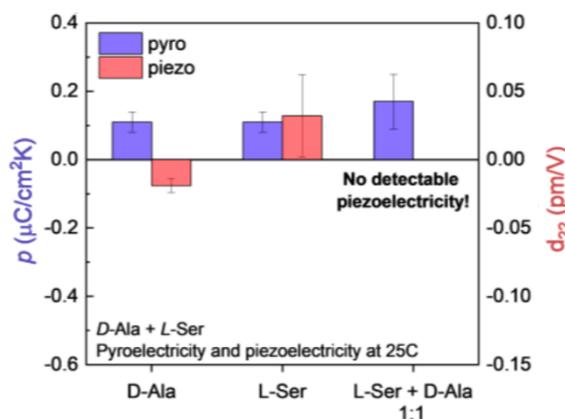


Рисунок 1. Пиро- и пьезоэлектрические коэффициенты легированного α -глицина при 25°C.

Работа выполнена при поддержке программы сотрудничества Министерства науки Израиля с Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ), грант № 3-16492. Российские партнеры благодарят РФФИ за финансовую поддержку в рамках проекта №19-52-06004 МНТИ_а. Оборудование Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» Уральского федерального университета (Reg. № 2968) использовано при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-677).

1. J. Curie, P. Curie, *Bulletin de minéralogie* **3**, 90 (1880).