



ИЗВЕСТИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ



www.sciencejournals.ru

В журнале "Известия Российской академии наук. Серия физическая" публикуются полнотекстовые статьи, подготовленные по материалам лучших докладов, рекомендованных программными комитетами научных конференций, симпозиумов и совещаний, созываемых Российской академией наук.



СОДЕРЖАНИЕ

Том 87, номер 9, 2023

Физика сегнетоэластиков

- Мультипорядок и структурный механизм образования тетрагональной фазы LiRh_2O_4
М. В. Таланов, В. Б. Широков, В. М. Таланов, М. С. Аулов 1222
- Влияние размерных эффектов на фазовые переходы в ферроиках
В. Н. Нечаев, А. В. Шуба 1229
- Сдвиг перехода “клубок–глобула” в пористых полимерных пленках
А. В. Максимов, О. Г. Максимова 1237
- Индукирование электрической поляризации упорядочением типа Яфета–Киттеля в шпинелях
А. В. Моцейко, Н. В. Тер-Оганесян 1242
- Влияние оксида Nb_2O_5 на фазообразование, магнитно-диэлектрические и магнитно-резистивные свойства твердых растворов $\text{Bi}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{MnO}_3 \pm \sigma$
Д. В. Волков, А. В. Назаренко, Л. А. Шилкина, И. А. Вербенко 1248
- Фазообразование и структура твердых растворов системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$
Е. В. Глазунова, Л. А. Шилкина, А. В. Нагаенко, И. А. Вербенко, Л. А. Резниченко 1255
- Диэлектрические свойства смесевых нанокмозитов $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$
Ф. Д. Аль Джаафари, Л. Н. Коротков, Н. А. Толстых, Н. А. Емельянов, М. А. Панкова, С. В. Попов 1262
- Сверхпроводящий спиновый клапан $\text{CoO}_x/\text{Fe1}/\text{Al}/\text{Fe2}/\text{Al}/\text{Pb}$ на сегнетоэлектрической подложке из ниобата свинца и магния и титаната свинца
А. А. Камашев, С. А. Большаков, Р. Ф. Мамин, И. А. Гарифуллин 1268
- Влияние микродеформаций, создаваемых освещением, на температурную зависимость подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда в средах без центра симметрии
Р. М. Магомадов, Р. Р. Дельмиханов 1274
- Сегнетоэлектрическая керамика на основе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, предназначенная для экстремальных условий
М. А. Мараховский, М. В. Таланов, А. А. Панич 1279
- Процессы переключения в сегнетоактивном твердом растворе $0.725\text{NaNbO}_3\text{--}0.20\text{KNbO}_3\text{--}0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$
М. О. Мойса, М. В. Таланов, К. П. Андрияшин, Н. А. Швецова, И. А. Швецов, А. Н. Рыбьянец 1285
- Кристаллическая структура и диэлектрические свойства гетероэпитаксиальных пленок мультиферроика BiFeO_3 , выращенных на подложке $\text{Pt}(001)/\text{MgO}(001)$
А. В. Назаренко, Я. Ю. Матяш, П. В. Попов, А. В. Павленко, Д. В. Стрюков 1289
- Исследование поведения сопротивления пленочных гетероструктур $\text{LaMnO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{TiO}_3/\text{MgO}$
Д. П. Павлов, А. О. Чибирев, Т. М. Салихов, Р. Ф. Мамин 1296
- Керамоматричные пьезокмозиты: микроструктурные особенности и диэлектрические свойства
А. Н. Рыбьянец, А. В. Наседкин, Н. А. Швецова, Е. И. Петрова, М. А. Луговая, И. А. Швецов 1301

Релаксационные явления в твердых телах

Влияние постоянного магнитного поля на низкочастотную диэлектрическую проницаемость кристаллов чистого и допированного ионами Co^{2+} триглицинсульфата	
<i>О. М. Голицына, С. Н. Дрождин</i>	1309
Зависимость релаксационных свойств растворов полипропилена от концентрации органических растворителей: молекулярно-динамическое моделирование	
<i>В. И. Егоров, О. Г. Максимова</i>	1316
Динамика изменения разности потенциалов в микросрезе биокompозита для различных градиентов температуры	
<i>Н. С. Камалова, Н. Н. Матвеев, Н. Ю. Евсикова, В. И. Лисицын</i>	1322
Релаксационные процессы высокомолекулярных углеводов после ультразвукового воздействия высокой мощности	
<i>Д. И. Макарьев, А. Н. Резниченко, Н. А. Швецова, А. Н. Рыбьянец</i>	1327
Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости керамики ниобата натрия-лития	
<i>Н. Е. Малышева, О. В. Малышкина</i>	1332
Диэлектрические и тепловые свойства композитов нитрат калия–углеродные нанотрубки	
<i>А. Ю. Милинский, И. А. Чернечкин, С. В. Барышников</i>	1337
Исследование чувствительности влагочувствительных структур с УФ восстановлением на основе ZnO , изготовленных золь-гель методом	
<i>Д. С. Пермьяков, М. А. Белых, А. В. Строгонов</i>	1343
Структура и электрические свойства многослойных наноструктур $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$	
<i>О. В. Стогней, А. Н. Смирнов, А. В. Ситников, М. Н. Волочаев</i>	1348
Пьезоэлектрическая релаксация в пьезокерамике в области слабых постоянных электрических полей	
<i>И. А. Швецов, Н. А. Швецова, Е. И. Петрова, Д. И. Макарьев, А. Н. Рыбьянец</i>	1355
Нелинейные и релаксационные процессы в пьезокерамике в области слабых постоянных электрических полей	
<i>Н. А. Швецова, И. А. Швецов, Е. И. Петрова, А. Н. Резниченко, А. Н. Рыбьянец</i>	1362

Contents

Vol. 87, No. 9, 2023

Ferroelastics Physics

- Multiorder and structural mechanism of the LiRh_2O_4 tetragonal phase formation
M. V. Talanov, V. B. Shirokov, V. M. Talanov, M. S. Aulov 1222
- The size effects on phase transitions in ferroics
V. N. Nechaev, A. V. Shuba 1229
- Shift of the “coil-globule” transition in porous polymer films
A. V. Maksimov, O. G. Maksimova 1237
- Electric polarization due to Yafet–Kittel ordering in spinels
A. V. Motseyko, N. V. Ter-Oganessian 1242
- Effect of Nb_2O_5 on phase formation, magnetic-dielectric and magnetic-resistive correlation of solid solutions $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_{3\pm\sigma}$
D. V. Volkov, A. V. Nazarenko, L. A. Shilkina, I. A. Verbenko 1248
- Phase formation and structure in the solid solutions of the $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ system
E. V. Glazunova, L. A. Shilkina, A. V. Nagaenko, I. A. Verbenko, L. A. Reznichenko 1255
- Dielectric properties of mixed nanocomposites $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$
F. M. D. Al Jaafari, L. N. Korotkov, N. A. Tolstykh, N. A. Emelianov, M. A. Pankova, S. V. Popov 1262
- Superconducting spin valve $\text{CoO}_x/\text{Fe1}/\text{Al}/\text{Fe2}/\text{Al}/\text{Pb}$ on lead magnesium niobate–lead titanate ferroelectric substrate
A. A. Kamashev, S. A. Bolshakov, R. F. Mamin, I. A. Garifullin 1268
- The effect of micro-deformations created by illumination on the temperature dependence of the mobility of nonequilibrium non-thermalized charge carriers in media without a center of symmetry
R. M. Magomadov, R. R. Delmikhonov 1274
- Ferroelectric ceramics based on $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ designed for extreme conditions
M. A. Marakhovskiy, M. V. Talanov, A. A. Panich 1279
- Switching processes in ferroactive solid solution $0.725\text{NaNbO}_3\text{--}0.20\text{KNbO}_3\text{--}0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$
M. O. Moysa, M. V. Talanov, K. P. Andryushin, N. A. Shvetsova, I. A. Shvetsov, A. N. Rybyanets 1285
- Crystal structure and dielectric properties of BiFeO_3 multiferroics heteroepitaxial films grown on $\text{Pt}(001)/\text{MgO}(001)$ substrates
A. V. Nazarenko, Ya. Yu. Matyash, P. V. Popov, A. V. Pavlenko, D. V. Stryukov 1289
- Investigation of the resistance behavior of $\text{LaMnO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{MgO}$ film heterostructures
D. P. Pavlov, A. O. Chibirev, T. M. Salikhov, R. F. Mamin 1296
- Ceramic matrix piezocomposites: microstructural features and dielectric properties
A. N. Rybyanets, A. V. Nasedkin, N. A. Shvetsova, E. I. Petrova, M. A. Lugovaya, I. A. Shvetsov 1301

Relaxation Phenomena in Solids

- The effect of a static magnetic field on the low-frequency dielectric permittivity of nominally pure and Co^{2+} ions doped triglycine sulfate crystals
O. M. Golitsyna, S. N. Drozhdin 1309

Dependence of the relaxation properties of polypropylene solutions on the concentration of organic solvents: molecular dynamics simulation <i>V. I. Egorov, O. G. Maksimova</i>	1316
Dynamics of potential difference changes in a biocomposite microsection for different temperature gradients <i>N. S. Kamalova, N. N. Matveev, N. Yu. Evsikova, V. I. Lisitsyn</i>	1322
Relaxation processes of high-molecular hydrocarbons after high-power ultrasonic exposure <i>D. I. Makarev, A. N. Reznichenko, N. A. Shvetsova, A. N. Rybyanets</i>	1327
Temperature dependences of permittivity and conductivity of sodium-lithium niobate ceramics <i>N. E. Malysheva, O. V. Malyshkina</i>	1332
Dielectric and thermal properties of potassium nitrate–carbon nanotubes composites <i>A. Yu. Milinskiy, I. A. Chernechkin, S. V. Baryshnikov</i>	1337
Study of the sensitivity of moisture-sensitive structures with UV reduction based on the ZnO produced by the sol-gel method <i>D. S. Permyakov, M. A. Belykh, A. V. Strogonov</i>	1343
Structure and electrical properties of (Mg/ZrO ₂) ₅₂ multilayer nanostructures <i>O. V. Stognei, A. N. Smirnov, A. V. Sitnikov, M. N. Volochaev</i>	1348
Piezoelectric relaxation in piezoceramics in weak electric fields <i>I. A. Shvetsov, N. A. Shvetsova, E. I. Petrova, D. I. Makarev, A. N. Rybyanets</i>	1355
Nonlinear and relaxation processes in piezoceramics in weak electric fields <i>N. A. Shvetsova, I. A. Shvetsov, E. I. Petrova, A. N. Reznichenko, A. N. Rybyanets</i>	1362

Физика сегнетоэластиков

Редакторы тематического выпуска
докт. физ.-мат. наук **Л. Н. Коротков**,
докт. физ.-мат. наук **А. С. Сидоркин**

УДК 539:548.12

МУЛЬТИПОРЯДОК И СТРУКТУРНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ LiRh_2O_4

© 2023 г. М. В. Таланов^{1, *}, В. Б. Широков², В. М. Таланов³, М. С. Аулов³

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южный федеральный университет”, Ростов-на-Дону, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук”,
Ростов-на-Дону, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова”,
Новочеркасск, Россия

*E-mail: mvtalanov@gmail.com

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Приведены результаты теоретико-группового анализа фазовых переходов в LiRh_2O_4 . Найдено, что критическим неприводимым представлением, индуцирующим фазовые переходы и мультипорядок в этом веществе, является восьмимерное представление $k_{11}\tau_5(\Gamma_3^+) + k_{10}\tau_2(X_4)$. Показано, что мультипорядок и структурный механизм образования тетрагональной фазы родонита лития связаны со смещениями атомов кислорода, наклонами октаэдров $[\text{RhO}]_6$ и упорядочением t_{2g} -орбиталей родия.

DOI: 10.31857/S0367676523702162, EDN: HSGGEN

ВВЕДЕНИЕ

В сложных оксидах состава AB_2O_4 , имеющих структуру нормальной шпинели, В-катионы образуют пироклорную подрешетку, представляющую трехмерную сеть тетраэдров $(B_4)_\infty$. Если в вершинах этих тетраэдров находятся антиферромагнитно взаимодействующие спины, то такая подрешетка является геометрически фрустрированной. Известно, что фрустрация подавляет дальнее магнитное упорядочение спинов, приводя, в частности, к спин-жидкому состоянию [1]. Подобно спиновой фрустрации возможна также зарядовая фрустрация. Она возникает в том случае, если в вершинах В-тетраэдров находятся катионы со смешанной валентностью. Классическим примером вещества с зарядовой фрустрацией является магнетит, В-подрешетка которого при обычных условиях содержит неупорядоченную смесь ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . При температуре Вервея (около 120 К) происходит зарядовое упорядочение ионов железа, сопровождаемое образованием экзотических низкотемпературных орбитальных “молекул” — так называемых “тримеронов” (структурно-выделенных линейных единиц, содержащих три катиона железа) [2, 3]. Нетривиальное зарядовое упорядочение в форме орбитальных “молекул” открыто и в других шпинелях, содержа-

щих катионы переходных элементов со смешанной валентностью. Орбитальными “молекулами” являются октамеры в CuIr_2S_4 [4, 5], гептамеры [6, 7] или тримеры [8] в AlV_2O_4 . В LiV_2O_4 нет зарядового упорядочения разновалентных катионов V^{3+} и V^{4+} , однако при температурах ниже 1 К существует тяжелое фермионное основное состояние [9]. Это экзотическое состояние является, как предполагается, зарядовым аналогом квантовой спиновой жидкости [10]. Под давлением и в LiV_2O_4 происходит зарядовое упорядочение [10].

Одним из соединений, вызывающих научный интерес, является LiRh_2O_4 , в котором атомы родия находятся в двухвалентных низкоспиновых состояниях: Rh^{3+} ($S = 0$; $4d^6$) и Rh^{4+} ($S = 1/2$; $4d^5$) [9–12]. Важно также отметить, что Rh-содержащие шпинели (CuRh_2S_4 , CuRh_2Se_4) являются сверхпроводниками. В родоните лития происходят два структурных фазовых перехода при температурах 230 К и 170 К. Кубическая нормальная шпинель (пр. группа $Fd\bar{3}m$), с катионами родия, беспорядочно распределенными в октаэдрических $16d$ позициях Уайкоффа, и катионами лития, распределенными в тетраэдрических $8a$ позициях Уайкоффа, сначала тетрагонально искажается (при 230 К), а затем, при дальнейшем понижении температуры, искажается с образованием орто-

ромбической фазы (при 170 К). Между 230 и 170 К LiRh_2O_4 существует тетрагональная фаза, структура которой описывается пространственной группой $I4_1/amd$ [9]. При 230 К удельное электрическое сопротивление и магнитная восприимчивость претерпевают аномалии, свидетельствующие о фазовом переходе второго рода [9]. В интервале 230–170 К родонит лития находится в металлическом состоянии. Ниже 170 К это вещество испытывает резкий скачок электрического сопротивления, связанный с упорядочением зарядов и переходом “металл–изолятор”. Структурное исследование, использующее синхротронную рентгеновскую дифракцию, показало, что зарядово-упорядоченное состояние Rh^{3+} и Rh^{4+} реализуется в низко температурной орторомбической фазе в форме орбитальных “молекул” – димеров [10]. Ранее такое предположение было высказано на основе НАХРЕС-измерений [11] и PDF-анализа [12]. Температурная независимость магнитной восприимчивости в этой непроводящей фазе свидетельствует об образовании спин-синглетного состояния. Структура орторомбической фазы LiRh_2O_4 описывается пространственной группой $A2_122$ [10], однако строение этой фазы, как и тетрагональной фазы, изучено недостаточно.

Целью данной работы является исследование мультипорядка и структурного механизма образования тетрагональной фазы родонита лития из кубической шпинели.

МУЛЬТИПОРЯДОК В LiRh_2O_4

Согласно гипотезе Л.Д. Ландау, каждое фазовое превращение связано с одним критическим неприводимым представлением (НП) [13]. Опираясь на результаты теоретико-группового анализа фазовых переходов в кристаллах с пространственной симметрией $Fd\bar{3}m$ [14–17], можно заключить, что критическим НП, индуцирующим фазовый переход в тетрагональную фазу LiRh_2O_4 , является НП $k_{11}\tau_5 (\Gamma_3^+)^1$. Данное НП генерирует однопараметрическую тетрагональную фазу с пространственной группой $I4_1/amd$ и двухпараметрическую орторомбическую фазу с пространственной группой $Fddd$. Орторомбическую фазу с симметрией $A2_122$ в кристаллах с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ могут генерировать следующие НП: $k_{10}\tau_1 (X_3)$, $k_{11}\tau_5 (\Gamma_3^+) + k_{10}\tau_1 (X_3)$ (две фазы), $k_{11}\tau_5 (\Gamma_3^+) + k_{10}\tau_2 (X_4)$, $k_8\tau_1 (W_1)$ и $k_8\tau_2 (W_2)$. Первое и второе из этих представлений приводят

к образованию структуры с учетверенным объемом примитивной ячейки орторомбической фазы, второе (для другой фазы) и третье – к удвоению, а два представления волнового вектора k_8 – к увеличению объема примитивной ячейки в 16 раз. При едином рассмотрении одновременное образование двух низкосимметричных фаз (тетрагональной и орторомбической) из структуры шпинели может быть индуцировано восьмимерными критическими НП $k_{11}\tau_5 (\Gamma_3^+) + k_{10}\tau_1 (X_3)$ и $k_{11}\tau_5 (\Gamma_3^+) + k_{10}\tau_2 (X_4)$, приводящим к удвоению объема примитивной ячейки, что соответствует экспериментальным данным [9]. Теоретико-групповой анализ показывает, что структуры этих фаз ничем не отличаются друг от друга. Анализ вынужденных (вторичных) параметров порядка дает абсолютно одинаковые наборы позиций Уайкоффа для орторомбической фазы как для НП $k_{11}\tau_5 (\Gamma_3^+) + k_{10}\tau_1 (X_3)$, так и для НП $k_{11}\tau_5 (\Gamma_3^+) + k_{10}\tau_2 (X_4)$. Экспериментально определенная структура [9] полностью согласуется с расчетной. В качестве критического параметра порядка (ПП) может участвовать наряду с $k_{11}\tau_5 (\Gamma_3^+)$ либо $k_{10}\tau_1 (X_3)$, либо $k_{10}\tau_2 (X_4)$. Если мы выберем, например, $k_{10}\tau_2 (X_4)$ в качестве компонента ПП, то $k_{10}\tau_1 (X_3)$ появится как компонент вторичного ПП. И, наоборот, при выборе $k_{10}\tau_1 (X_3)$ в качестве компонента ПП, то $k_{10}\tau_2 (X_4)$ появится как компонент вторичного ПП. Подобная ситуация была обнаружена нами при теоретико-групповом исследовании низкосимметричных модификаций упорядоченных перовскитов [20] и пироклоров [21], и является демонстрацией принципа вариативности. Согласно этому принципу, структура низкосимметричной фазы не зависит от теоретико-группового пути понижения симметрии по дереву “группа-подгруппа” [20]. То есть возможны ситуации при которых выбор критического неприводимого НП из состава полного конденсата параметров порядка является не уникальным. В дальнейшем для определенности будем считать критическим НП $k_{11}\tau_5 (\Gamma_3^+) + k_{10}\tau_2 (X_4)$.

Обсудим подробнее образование тетрагональной $I4_1/amd$ -фазы. Она имеет две изосимметричные разновидности, которые отличаются знаком параметра порядка η и степенью тетрагональности (c/a) (одна из этих фаз тетрагонально удлиненная с $c/a > 1$, а другая – тетрагонально укороченная с $c/a < 1$). У родонита лития тетрагональная фаза имеет степень тетрагональности $c/a > 1$ [9].

Критическое НП входит в состав механического представления на позициях Уайкоффа 32e. Эту позицию в структуре шпинели занимает кислород. Кроме того, это критическое НП входит в состав представления, описывающего наклоны

¹ Для обозначения неприводимых представлений используется система Ковалева (указывается волновой вектор и номер неприводимого представления) [18], а в скобках указано обозначение НП по Миллеру и Лаву [19].

октаэдров [16], а также в состав орбитального представления структуры шпинели на позициях Уайкоффа $16d$ [8]. Таким образом, мультипорядок и структурный механизм образования тетрагональной фазы родонита лития связаны со структурными и орбитальными степенями свободы, а именно: со смещениями атомов кислорода, наклонами октаэдров $[\text{RhO}]_6$ и упорядочиванием d -орбиталей родия. В табл. 1 приведен теоретический вывод атомной структуры тетрагональной фазы из структуры кубической шпинели.

Параметр кубической элементарной ячейки шпинели $a_{\text{шп.}}$ определяет параметры элементарной ячейки тетрагональной фазы a_T и c_T следующим образом: $a_T = a_{\text{шп.}} \cdot \sqrt{2}/2$ и $c_T = a_{\text{шп.}}$. Координаты атомов в структурах кубической и тетрагональных фаз связаны уравнением:

$$\begin{vmatrix} x \\ y \\ z|_T \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x \\ y \\ z|_K \end{vmatrix}. \quad (1)$$

Отметим, что пространственная группа $I4_1/amd$ является максимальной неизоморфной подгруппой группы $Fd\bar{3}m$, и образование сегнетоэластических доменов, в том числе и их двойникование, являются результатом фазового перехода. Согласно концепции Айзу [22] соответствующие сегнетоластики относятся к типу $m\bar{3}mF4/mmm$, где знак F означает ферроик; он в формуле разделяет родительскую точечную группу ($m\bar{3}m$) от производной точечной группы ($4/mmm$). Так как точечные группы $m\bar{3}m$ и $4/mmm$ имеют соответственно порядки 48 и 16, то возможно три ориентационных состояния (домена) тетрагональной фазы.

СТРУКТУРНЫЙ МЕХАНИЗМ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА $Fd\bar{3}m \rightarrow I4_1/amd$

Базисные функции критического НП представляют собой смещения атомов кислорода d . Направление смещений возможно в двух направлениях, определяемых знаком d . При этом образуются изосимметричные структуры, отличающиеся степенью тетрагональности. Такие структуры являются не только изосимметричными, но и антиизоструктурными [23]. Образование тетрагональных фаз не сопряжено с расслоением позиций Уайкоффа исходной структуры шпинели на две и более позиций Уайкоффа. Это означает, что в тетрагональной фазе не происходит зарядового упорядочивания катионов родия с формальными степенями окисления $3+$ и $4+$; в структурах тетрагональной модификации катионы родия, как и в структуре исходной шпинели, находятся в неупорядоченном зарядовом состоянии. Расчет пока-

зывает, что в тетрагональной фазе тетраэдрические A -катионы и октаэдрические B -катионы находятся в невариантных позициях $4a$ и $8d$, а анионы занимают дивариантную позицию $16h$.

Смещение атомов кислорода приводит к изменению в тетрагональной фазе межатомных расстояний. Теоретический анализ показывает, что в искаженном октаэдре имеются два неравных друг другу межатомных расстояния “катион–анион” и шесть неэквивалентных расстояний “анион–анион” (рис. 1). Все тетраэдры в структуре шпинели изолированы, не связаны друг с другом. С октаэдрами они имеют только общие вершины. Смещения анионов в тетраэдре изменяют расстояния ($A-X$), но все они остаются равными друг другу, изменяются только углы $X-A-X$, отклоняясь от идеальной величины (109.47°). Как следствие, симметрия позиции понижается: тетраэдрическая симметрия понижается до симметрии тетрагонального бисфеноида ($\bar{4}2m$). В соответствии с теоретическим прогнозом [16] в тетрагональной фазе искаженные октаэдры наклонены (рис. 1δ и 1ϵ). Поэтому ориентация искаженных октаэдров в структуре не образует порядок “ферро”-типа (подобно ориентации магнитных моментов в ферромагнетике), а скорее напоминает упорядочение молекул в нематическом жидком кристалле (см., например, рис. 1.1.1. в [24]) (рис. 1δ , 1ϵ). Необходимо отметить и отличие: нематический жидкий кристалл характеризуется ориентационным порядком, но не имеет дальнего трансляционного порядка. В тетрагональных фазах “нематичность” имеет дальний трансляционный характер и ориентирована по направлениям общих ребер соседних искаженных октаэдров.

Одной из особенностей образования тетрагональных фаз является “стремление” структуры сохранить первоначальную симметрию. На рис. 2 показан кооперативный характер тетрагонального искажения структуры шпинели, из которого видно, что вокруг тетрагонально удлинённых октаэдров располагаются тетрагонально укороченные октаэдры. Структура “как бы компенсирует” тетрагональное искажение, “стремясь” сохранить исходную кубическую симметрию. Отметим, что данный компенсационный принцип существенно отличается от известного в кристаллофизике принципа сохранения симметрии, фиксирующего “стремление” системы к сохранению исходной симметрии структуры вещества, претерпевающего фазовое превращение, за счет различно ориентированных доменов низкосимметричной фазы [25]. В рассмотренном механизме образования тетрагональной фазы это “стремление” к сохранению симметрии происходит на структурном уровне одного домена.

Таблица 1. Структурный механизм формирования $I4_1/amd$ -фазы $LiRh_2O_4$

Номера анионов	1	2	3	4	5	6	7	8
Координаты анионов	u , u , u	u , $1/2-u$, $1/2-u$	$1/4-u$, $1/4-u$, $1/4-u$	$1/4-u$, $1/4+u$, $1/4-u$	$-u$, u , $-u$	$-u$, $-u$, u	$1/4+u$, $1/4-u$, $1/4+u$	$1/4+u$, $1/4+u$, $1/4-u$
Смещения анионов при образовании тетрагональной фазы	d_1 d_1 $-d_2$	d_1 $-d_1$ d_2	$-d_1$ $-d_1$ d_2	$-d_1$ d_1 $-d_2$	$-d_1$ d_1 d_2	$-d_1$ $-d_1$ $-d_2$	d_1 $-d_1$ $-d_2$	d_1 d_1 d_2
Координаты анионов в тетрагональной фазе в базисе кубической ячейки	$u+d_1$ $u+d_1$ $u-d_2$	$u+d_1$ $1/2-u-d_1$ $1/2-u+d_2$	$1/4-u-d_1$ $1/4-u-d_1$ $1/4-u+d_2$	$1/4-u-d_1$ $1/4+u+d_1$ $1/4+u-d_2$	$-u-d_1$ $u+d_1$ $-u+d_2$	$-u-d_1$ $-u-d_1$ $u-d_2$	$1/4+u+d_1$ $1/4-u-d_1$ $1/4+u-d_2$	$1/4+u+d_1$ $1/4+u+d_1$ $1/4-u+d_2$
Координаты анионов в тетрагонально фазе в базисе тетрагональной ячейки	0 $2u+2d_1$ $u-d_2$	$-1/2+2u+2d_1$ $1/2$ $1/2-u+d_2$	0 $1/2-2u-2d_1$ $1/4-u+d_2$	$1/2-2u-2d_1$ $1/2$ $1/4+u-d_2$	$-2u-2d_1$ 0 $-u+d_2$	0 $-2u-2d_1$ $u-d_2$	$2u+2d_1$ $1/2$ $1/4+u-d_2$	0 $1/2+2u+2d_1$ $1/4-u+d_2$
Координаты анионов в тетрагональной фазе	0 $-y$, z	$-1/2-y$, $1/2$ $1/2-z$	0 $1/2+y$ $1/4-z$	$1/2+y$ $1/2$ $1/4+z$	y 0 $-z$	0 y x	$-y$ $1/2$ $1/4+z$	0 $1/2-y$, $1/4-z$

Примечание: $y = -2u - 2d_1$; $z = u - d_2$. Трансляции $(0, 0, 0) + (1/2, 1/2, 1/2)$.

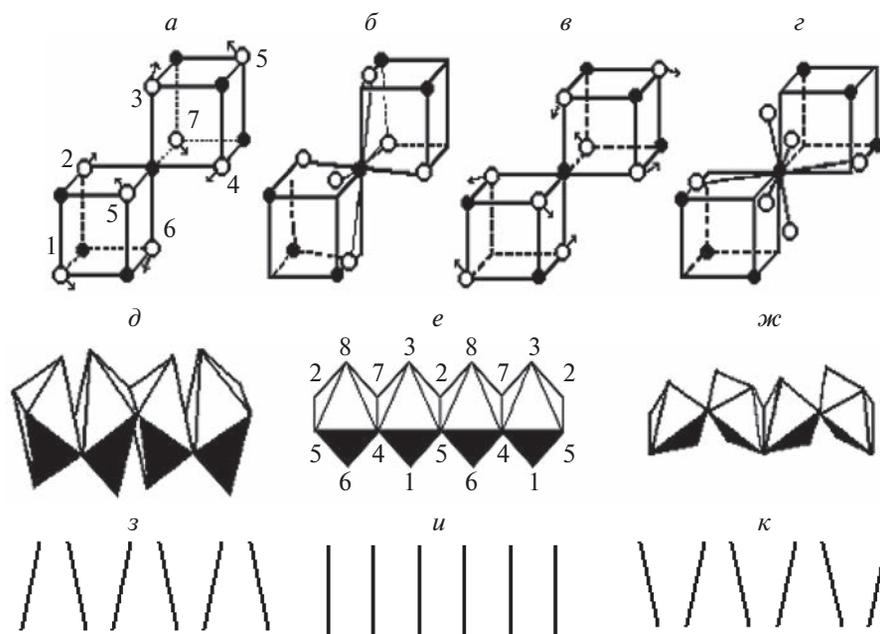


Рис. 1. Смещения анионов в октаэдрах BX_6 (а, в) при образовании тетрагонально удлиненной ($c/a > 1$) фазы (б, д) и тетрагонально укороченной ($c/a < 1$) фаз (г, ж). Цепочки соседних октаэдров в структурах идеальной (е, и) и тетрагонально искаженных (д, ж) шпинелей: фаза $c/a > 1$ (д) и фаза $c/a < 1$ (ж). Ориентации длинных осей искаженных октаэдров, образующих одномерный “нематичный” характер строения тетрагональных фаз (з, к). Нумерация атомов кислорода (а, е) соответствует нумерации кислородных атомов в табл. 1.

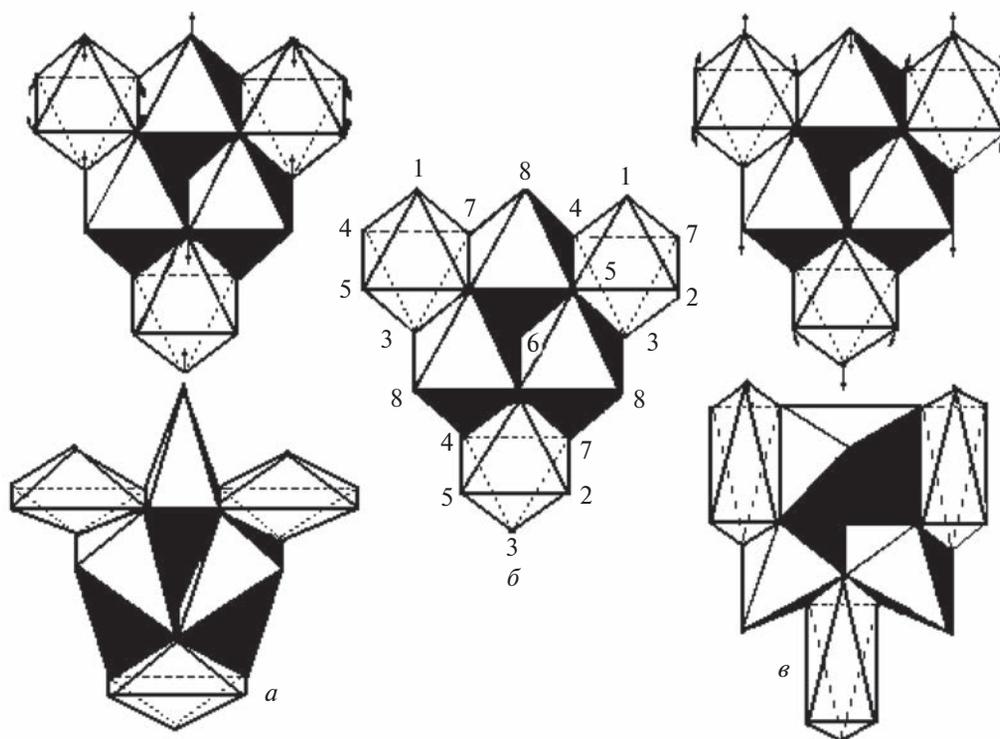


Рис. 2. Кооперативный характер тетрагонального искажения структуры шпинели: а) $c/a > 1$, б) $c/a = 1$, в) $c/a < 1$. Нумерация атомов кислорода соответствует нумерации кислородных атомов в табл. 1. Искажения октаэдров искусственно гипертрофированы (для понимания характера искажений).

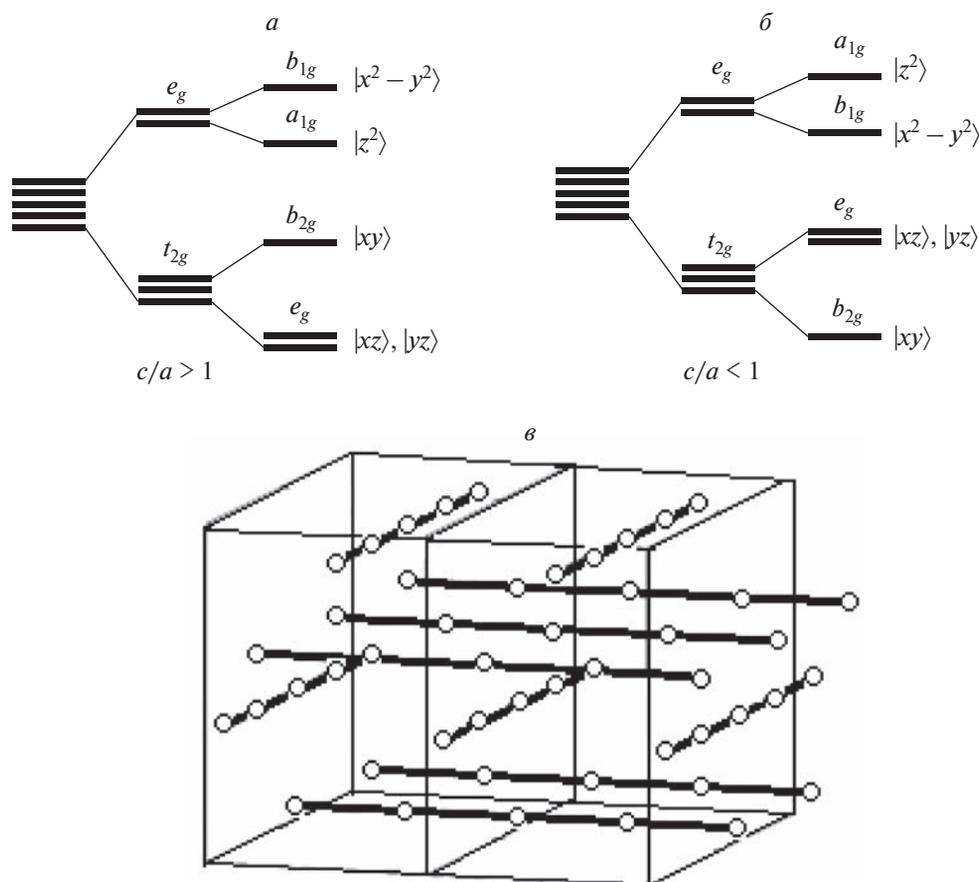


Рис. 3. Орбитальная структура LiRh_2O_4 . Расщепление энергетических уровней переходного металла в кубической (октаэдрическое поле зарядов лигандов) и тетрагональной фазах (для разных степеней тетрагональности) (а, б). Перекрывающиеся орбитали d_{yz} и d_{xz} образуют взаимно перпендикулярные цепочки (в).

ОРБИТАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ

В процессе фазового перехода вместе со смещениями атомов кислорода происходит упорядочение d -орбиталей атома родия. В кубической фазе, как известно, пятикратно вырожденные уровни энергии d -электронов в октаэдрическом электростатическом поле расщепляются на низкоэнергетический трехкратно вырожденный уровень энергии t_{2g} и высокоэнергетический дважды вырожденный уровень e_g . При образовании тетрагональной фазы происходит дальнейшее снятие вырождения энергетических уровней: уровень t_{2g} расщепляется на дублет и синглет. Дважды вырожденному уровню энергии соответствуют электроны, находящиеся на орбиталях d_{yz} , d_{xz} , а синглету — электроны d_{xy} (рис. 3а и 3б). С помощью орбитальных базисных функций построена орбитальная структура тетрагональной фазы LiRh_2O_4 , показанная на рис. 3в. В образовании орбитальной тетрагональной структуры не принимают участие электроны, находящиеся на орбиталях d_{xy} . Перекрытие d_{yz} и d_{xz} — орбиталей

приводит к образованию “балок”, располагающихся по направлениям $[100]$ и $[010]$, скрепляющих структуру как единое целое по этим двум направлениям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Критическим НП, описывающим структурные превращения в LiRh_2O_4 в тетрагональную $I4_1/amd$ -фазу, является восьмерное представление $k_{11}\tau_5 (\Gamma_3^+) + k_{10}\tau_2 (X_4)$. Структурный механизм образования тетрагональной фазы родонита лития состоит в смещениях атомов кислорода, наклонах октаэдров и упорядочении t_{2g} -орбиталей родия. Базисные функции критического НП, построенные на смещениях атомов кислорода и упорядочении d -орбиталей родия, позволили теоретически вывести структуры изосимметричных тетрагональных фаз. Установлены следующие структурные особенности тетрагональной фазы. Все четыре межатомные расстояния “тетраэдрический катион-анион” (в анализируемом случае расстояния $\text{Li}-\text{O}$) остаются равными при

смещениях атомов кислорода, изменяются только углы O—Li—O. Тетрагональное удлинение октаэдра приводит к тетрагональному укорочению окружающих октаэдров и, наоборот, укорочение октаэдра приводит к тетрагональному удлинению окружающих октаэдров. Образование искаженных октаэдров сопровождается их наклонами. Поэтому устанавливающийся порядок в расположении искаженных октаэдров не является порядком “ферро”-типа, а подобен упорядочению молекул в нематических жидких кристаллах. Своеобразная “нематичность” в ориентации искаженных октаэдров — существенная особенность структурного механизма образования тетрагональной фазы LiRh_2O_4 .

Поскольку при образовании структуры тетрагональной модификации не происходит расслоения $16d$ позиции Уайкоффа исходной кубической шпинели, то никакого зарядового упорядочения ионов родия в структуре тетрагональной фазы нет. Образование тетрагональной фазы происходит за счет перекрытия d_{yz} и d_{xz} -орбиталей.

По НП $k_{11}\tau_5$ (Γ_3^+) преобразуются компоненты тензора однородных деформаций растяжения (сжатия). По этому представлению преобразуется двухкомпонентный ПП $\eta = (\eta_1, \eta_2)$: $\eta_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2u_{zz} - u_{xx} - u_{yy})$, $\eta_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(u_{yy} - u_{xx})$, где u_{ij} — компоненты тензора однородных деформаций [19–22]. Поэтому фазовые переходы, индуцированные НП $k_{11}\tau_5$ (Γ_3^+), являются сегнетоэластическими. Собственным сегнетоэластиком является и тетрагональная фаза LiRh_2O_4 .

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-22-00183).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Canals B., Lacroix C.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 2933.
2. *Verwey E.J.W.* // Nature (London). 1939. V. 144. P. 327.
3. *Wright J.P., Atfield J.P., Radaelli P.G.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V.87. Art. No. 266401.
4. *Furubayashi T., Matsumoto T., Hagino T., Nagata S.* // Phys. Soc. Japan. 1994. V. 63. P. 3333.
5. *Radaelli P.G., Horibe Y., Gutmann M.J. et al.* // Nature. 2002. V. 416. P. 155.
6. *Matsuno K.I., Katsufuji T., Shigeo Mori S. et al.* // J. Phys. Soc. Japan. 2001. V. 70. P. 1456.
7. *Horibe Y., Shingu M., Kurushima K. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. Art. No. 086406.
8. *Talanov M.V., Shirokov V.B., Avakyan L.A. et al.* // Acta Cryst. 2018. V. B74. P. 337.
9. *Kondo S., Johnston D.C., Swenson C.A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 3729.
10. *Shiomi M., Kojima K., Katayama N. et al.* // Phys. Rev. B. 2022. V. 105. Art. No. L041103.
11. *Nakatsu Y., Sekiyama A., Imada S. et al.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. Art. No. 115120.
12. *Knox K.R., Abeykoon A.M.M., Zheng H. et al.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. Art. No. 174114.
13. *Landau L.D., Lifshitz E.M.* Statistical Physics. Part 1. Oxford: Pergamon Press, 1980.
14. *Sakhnenko V.P., Talanov V.M., Chechin G.M.* // Fiz. Met. Metalloved. 1986. V. 62. P. 847.
15. *Talanov V.M., Shirokov V.B.* // Acta Cryst. A. 2014. V. 70. P. 49.
16. *Talanov V.M., Shirokov V.B.* // Acta Cryst. A. 2012. V. 68. P. 595.
17. *Talanov M.V., Talanov V.M.* // Ferroelectrics 2019. V. 543. P. 1.
18. *Kovalev O.V.* Representations of crystallographic space groups. Irreducible representations, induced representations and co-representations. Taylor and Francis Ltd., 1993.
19. *Miller S.C., Love W.F.* Tables of irreducible representations of space groups and co-representations of magnetic space groups. Boulder: Pruett Press, 1967.
20. *Talanov M.V.* // Acta Cryst. A. 2019. V. 75. P. 379.
21. *Talanov M.V., Talanov V.M.* // Chem. Mater. 2021. V. 33. P. 2706.
22. *Aizu K.* // J. Phys. Soc. Japan. 1969. V. 27. P. 387.
23. *Гуфан Ю.М.* Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982.
24. *Чандрасекар С.* Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980. 344 с.
25. *Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П.* Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1975. 680с.

Multiorder and structural mechanism of the LiRh_2O_4 tetragonal phase formation

M. V. Talanov^{a, *}, V. B. Shirokov^b, V. M. Talanov^c, M. S. Aulov^c

^aSouthern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

^bSouthern Science Center of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, 344006 Russia

^cPlatov South-Russian State Polytechnic University, Novocherkassk, 346428 Russia

*e-mail: mvtalanov@gmail.com

The results of the group-theoretical analysis of phase transitions in the LiRh_2O_4 are presented. It is found that the critical irreducible representation inducing phase transitions and multiorder in this substance is the eight-dimensional representation $k_{11}\tau_5 + k_{10}\tau_2$. It is shown that the multiorder and the structural mechanism of formation of the tetragonal phase of lithium rhodonite are related to the displacements of oxygen atoms, the tilts of the $[\text{RhO}]_6$ octahedra, and the ordering of the rhodium t_{2g} orbitals.

УДК 537.9

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФЕРРОИКАХ

© 2023 г. В. Н. Нечаев¹, А. В. Шуба¹, *

¹Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования
Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил
“Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина”
Министерства обороны Российской Федерации, Воронеж, Россия

*E-mail: shandvit@rambler.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

В рамках феноменологических теорий проанализированы особенности поведения температуры фазового перехода в наноразмерных ферроиках. Показано, что в случае переходов второго рода как в соразмерную, так и в несообразную фазу критическая температура может существенно изменяться в зависимости от характерных размеров образца и свойств поверхности. Установлено, что в материалах с фазовым переходом первого рода размерные эффекты оказывают значительное влияние на процесс зародышеобразования, приводя к смещению температуры перехода или даже к изменению типа фазового перехода.

DOI: 10.31857/S0367676523702174, EDN: HQQJZO

ВВЕДЕНИЕ

В статье обсуждаются особенности фазовых переходов (ФП) в образцах ферроиков, имеющих хотя бы один геометрический размер наномасштаба (<100 нм). Анализируются результаты исследований, уже опубликованных в периодической печати, а также приводятся некоторые новые решения, полученные авторами с целью представления полной картины обсуждаемого явления. Во избежание громоздкости выкладок и обеспечения обзорности и наглядности результатов при изложении физических закономерностей ФП в наноразмерных объектах используются наиболее простые модели, допускающие аналитические решения. Суть применяемого приближения состоит в пренебрежении дальнедействующими полями, которые могут возникать при неоднородном распределении параметра порядка. Это приближение не искажает качественную картину ФП и дает правильный порядок величины эффектов. Для структурных ФП и для некоторых геометрий тонких пленок сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков такой подход является точным. В общем случае для учета дальнедействующих полей, как правило, необходимо привлекать численные методы анализа.

Целью данного исследования является установление закономерностей поведения температуры ФП в наноферроиках разной размерности в зависимости от размера, формы и типа взаимо-

действия параметра порядка с внешней средой. Во втором разделе статьи обсуждаются особенности соразмерных ФП в наноразмерных ферроиках, которые достаточно подробно исследованы в литературе по данной тематике. В конце раздела показано, каким образом результаты соразмерных ФП обобщаются на случай несообразных фаз. Третий раздел посвящен ФП первого рода в наноферроиках, которые, насколько известно авторам, ранее в литературе не рассматривались.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА

Как известно [1], в объемном образце при ФП второго рода структура материала изменяется непрерывно, а симметрия его в точке перехода меняется скачком. Причем в данной точке вторая производная свободной энергии F по параметру порядка η обращается в нуль

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right|_{T=T_C} = 0,$$

поэтому высокотемпературная фаза теряет устойчивость сразу во всем объеме образца. Такое поведение материала приводит к скачку теплоемкости, обращению в нуль обратной восприимчивости и другим аномалиям свойств в точке T_C ФП. В случае образцов конечных размеров ФП также происходит по механизму потери устойчивости, но

этот механизм здесь проявляется иначе. Потеря термодинамической устойчивости материала в этом случае связана с появлением нетривиальных решений у соответствующей краевой задачи на собственные значения [2, 3]. Физическая причина такого поведения — неоднородное распределение параметра порядка в наноразмерном объекте. При этом температура ФП как точка сингулярности термодинамических характеристик сохраняется, но смещается по температурной шкале. Направление такого смещения должно определяться специфическими свойствами поверхности образца. Приведем примеры таких расчетов.

Фазовые переходы в тонких пленках

В качестве простого примера ограниченного ферроика рассмотрим тонкую пленку толщиной l , расположенную в плоскости (x, y) , $z \in [0, l]$ со свободной энергией [4, 5]

$$F(\eta) = \int_V \left(-\frac{\alpha}{2} \eta^2 + \frac{\beta}{4} \eta^4 + \frac{\kappa}{2} (\nabla \eta)^2 \right) dV + \int_S \frac{\alpha_s}{2} \eta^2 dS, \quad (1)$$

где $\alpha = \alpha_0 (T_C - T)$, β — коэффициенты в разложении свободной энергии вблизи температуры Кюри T_C объемного образца; корреляционная постоянная $\kappa \approx a^2$ в случае сегнетоэлектрических ФП, где a — межатомное расстояние; α_s — коэффициент при квадратичном слагаемом поверхностной энергии, принимающий как положительные, так и отрицательные значения; V и S — соответственно объем и площадь поверхности пленки. При записи выражения (1) не были учтены собственные поля рассеяния, возникающие при неоднородном распределении параметра порядка η в нанокристалле. Такая ситуация возможна при определенном выборе геометрии образца, например, при расположении вектора параметра порядка $\vec{\eta}$ параллельно плоскости сегнетоэлектрической или сегнетоэластической пленки. Из равенства нулю первой вариации свободной энергии (1) вытекает уравнение равновесия с граничными условиями, которое можно линеаризовать вблизи точки $\eta = 0$ для исследования температуры ФП.

Пусть $\alpha_s > 0$. В безразмерных переменных $\tilde{z} = z/a$, $\tilde{l} = l/a$, $\tilde{\alpha}_s = \alpha_s/a$, $\tilde{\eta} = \eta/\eta_\infty^{(0)}$, где $\eta_\infty^{(0)} = \sqrt{\alpha_0 T_C / \beta}$, соответствующая краевая задача принимает вид

$$\frac{d^2 \tilde{\eta}}{d\tilde{z}^2} + \tilde{\alpha} \tilde{\eta} = 0; \quad (2)$$

$$\left. \frac{d\tilde{\eta}}{d\tilde{z}} \mp \tilde{\alpha}_s \tilde{\eta} \right|_{\tilde{z}=0, \tilde{l}} = 0. \quad (3)$$

Линейное уравнение равновесия (2) имеет общее решение

$$\tilde{\eta}(\tilde{z}) = C_1 \cos \sqrt{\tilde{\alpha}} \tilde{z} + C_2 \sin \sqrt{\tilde{\alpha}} \tilde{z} \quad (4)$$

с константами интегрирования C_1, C_2 . Подставляя решение (4) в граничные условия (3), получаем однородную систему линейных уравнений относительно констант интегрирования. Она имеет ненулевые решения только в случае равенства нулю главного определителя системы, что дает трансцендентное уравнение

$$\operatorname{tg}(\sqrt{\tilde{\alpha}} \tilde{l}) = \frac{2\tilde{\alpha}_s \sqrt{\tilde{\alpha}}}{\tilde{\alpha} - \tilde{\alpha}_s^2} \quad (5)$$

с бесконечным множеством решений $\{\alpha_i\}$, наименьшее из которых α_1 является точкой потери устойчивости высокосимметричной фазы и определяет температуру ФП в пленке

$$T_f = T_C - \frac{\alpha_1}{\alpha_0}. \quad (6)$$

Как видно из выражения (6) температура ФП смещается вниз на величину $\Delta T = T_C - T_f = \alpha_1 / \alpha_0$, зависящую от толщины l пленки и степени закрепления α_s параметра порядка на ее границе (рис. 1а). Смещение ΔT растет с уменьшением толщины пленки и увеличением параметра α_s из-за усиления положительных вкладов энергии неоднородности и поверхностной энергии в свободную энергию (1). Для графической иллюстрации результатов использовались параметры сегнетоэлектрического кристалла триглицинсульфата (ТГС): $T_C = 322$ К, $\alpha_0 = 3.92 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ [6].

Если параметр $\alpha_s < 0$, то поверхностная энергия, понижая свободную энергию (1) пленки, способствует возникновению ФП. Тогда низкосимметричная фаза сможет существовать выше температуры T_C объемного материала. Опуская аналогичные предыдущему случаю математические выкладки, запишем трансцендентное уравнение для нахождения собственных чисел краевой задачи (2), (3):

$$e^{2\sqrt{\tilde{\alpha}} \tilde{l}} = \left(\frac{\sqrt{|\tilde{\alpha}|} - \tilde{\alpha}_s}{\sqrt{|\tilde{\alpha}|} + \tilde{\alpha}_s} \right)^2. \quad (7)$$

Уравнение (7) имеет только один корень α_1 , который и определяет температуру ФП

$$T_f = T_C + \frac{\alpha_1}{\alpha_0}. \quad (8)$$

Из формулы (8) видно, что поверхность “затягивает” температуру T_f в высокотемпературную область $T > T_C$, подавляя действие положительного вклада энергии неоднородности в свободную энергию (1). Следует отметить более сильное сме-

шение $\Delta T = |T_C - T_f|$ (рис. 1б) по сравнению с предыдущим случаем.

В случае сегнетоэлектрической пленки некомпенсированные заряды на ее поверхности вместе с неоднородным распределением параметра порядка $\eta(z)$ создают дальнедействующие поля, которые распространяются за пределы пленки и проникают вглубь нее, существенно изменяя $\eta(z)$. Такие поля дополнительно смещают точку ФП вниз по температурной шкале на величину $4\pi/(\epsilon_i \alpha_0)$ (ϵ_i – диэлектрическая проницаемость), определяемую только материалом пленки и не зависящую от ее параметров. Решение такой краевой задачи для неоднородной области подробно рассмотрено в работе [7]. Графически зависимость смещения $\Delta T = |T_C - T_f|$ температуры T_f ФП от толщины пленки будет отличаться от ΔT для структурного ФП только сдвигом всех кривых на рис. 1а вверх или на рис. 1б вниз как единого целого вдоль оси ординат на величину $4\pi/(\epsilon_i \alpha_0)$.

Установленное при $\alpha_s > 0$ смещение $\Delta T = T_C - T_f$ изменяется по закону l^{-1} , что согласуется с результатами моделирования короткозамкнутой монокристаллической сегнетоэлектрической пленки [8], где использовалось приближенное выражение для деполяризующих полей, а также с экспериментальными результатами [9] для нанокристаллических плёнок толщиной $l = 20-1100$ нм.

Фазовые переходы в тонких стержнях

Рассмотрим тонкий стержень прямоугольного сечения $l_1 \times l_2$ неограниченной длины с параллельным оси Oz вектором параметра порядка $\vec{\eta}\{0, 0, \eta(x, y)\}$. При такой геометрии задачи не возникают дальнедействующие поля, и свободная энергия стержня описывается выражением (1), варьирование которого дает линейризованную краевую задачу:

$$\kappa \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2} \right) + \alpha \eta = 0; \quad (9)$$

$$\kappa \frac{\partial \eta}{\partial x} \mp \alpha_s \eta \Big|_{x=0, l_1} = 0; \quad \kappa \frac{\partial \eta}{\partial y} \mp \alpha_s \eta \Big|_{y=0, l_2} = 0. \quad (10)$$

Решение плоской задачи (9), (10) находится методом разделения переменных, и в случае $\alpha_s > 0$ имеет вид

$$\tilde{\eta}(\tilde{x}, \tilde{y}) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} a_{nm} \left(\frac{\sqrt{v_n}}{\tilde{\alpha}_s} \cos(\sqrt{v_n} \tilde{x}) + \sin(\sqrt{v_n} \tilde{x}) \right) \times \left(\frac{\sqrt{\psi_m}}{\tilde{\alpha}_s} \cos(\sqrt{\psi_m} \tilde{y}) + \sin(\sqrt{\psi_m} \tilde{y}) \right), \quad (11)$$

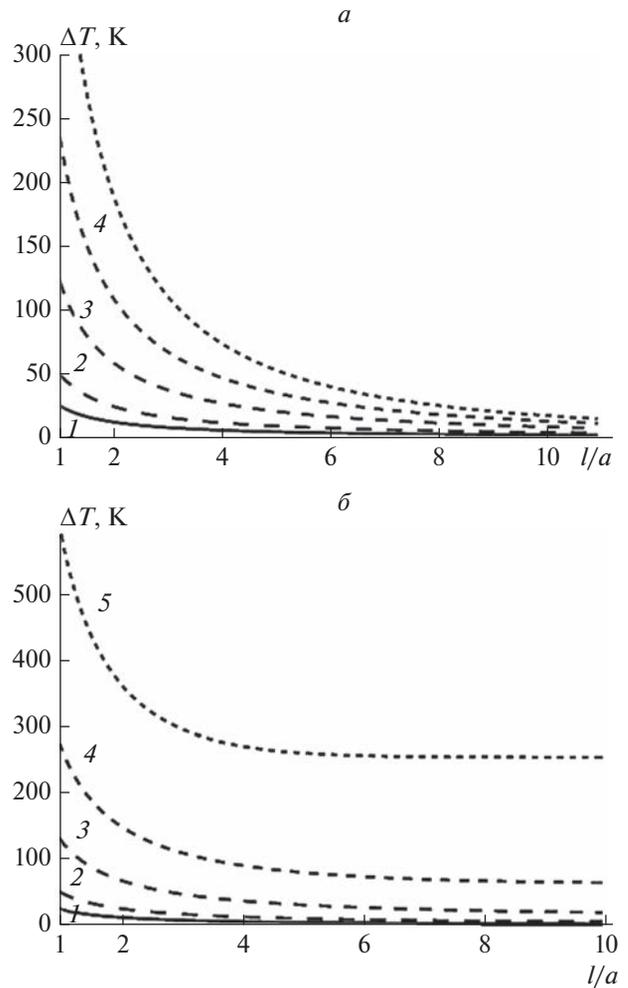


Рис. 1. Зависимость смещения $\Delta T = |T_C - T_f|$ температуры T_f фазового перехода в пленке ТГС от ее приведенной толщины l/a при нормированных параметрах $|\alpha_s|/a$: 1 – 0.05, 2 – 0.1, 3 – 0.25, 4 – 0.5, 5 – 1; а) $\alpha_s > 0$; б) $\alpha_s < 0$.

где a_{nm} – коэффициенты разложения; $\tilde{x} = x/a$, $\tilde{y} = y/a$, а ее собственные значения $\xi_{nm} = v_n + \psi_m$, $n, m \in N$ находятся численно из характеристических уравнений

$$\text{tg}(\sqrt{v_n} \tilde{l}_1) = \frac{2\sqrt{v_n} \tilde{\alpha}_s}{v_n - \tilde{\alpha}_s^2}; \quad \text{tg}(\sqrt{\psi_m} \tilde{l}_2) = \frac{2\sqrt{\psi_m} \tilde{\alpha}_s}{\psi_m - \tilde{\alpha}_s^2}. \quad (12)$$

Температура T_f , при которой появляется нетривиальное решение, соответствующее наименьшему ненулевому собственному значению $\xi_{11} = v_1 + \psi_1$, будет являться температурой ФП в стержне:

$$T_f = T_C - \frac{v_1 + \psi_1}{\alpha_0}. \quad (13)$$

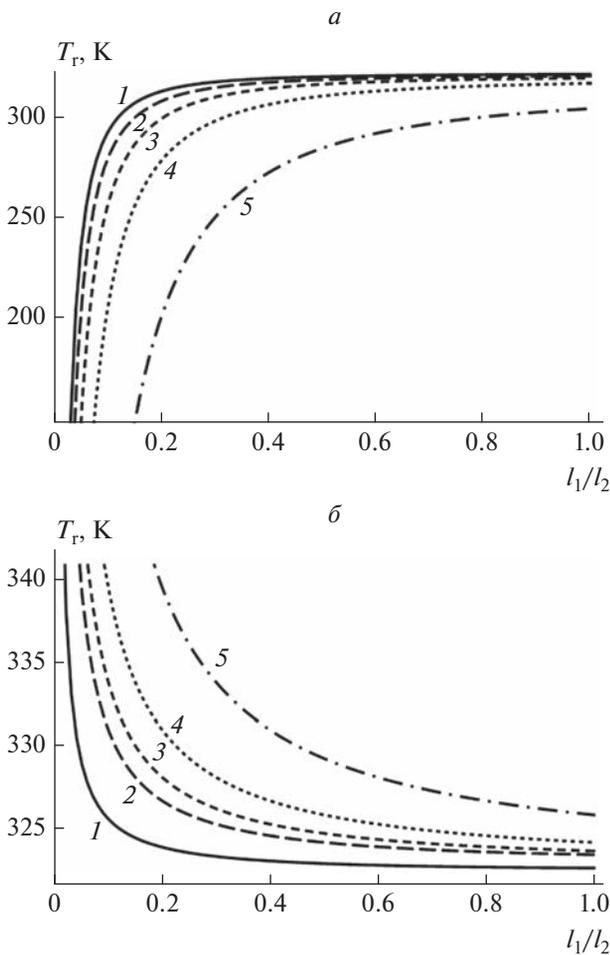


Рис. 2. Зависимость температуры T_f фазового перехода в стержне ТГС прямоугольного сечения от соотношения его сторон l_1/l_2 при l_2/a : 1 – 10^6 , 2 – 60; 3 – 45, 4 – 30, 5 – 15; а) $\alpha_s/a = 1$; б) $\alpha_s/a = -1$.

Из сравнения формул (13) и (6) следует, что температура ФП в стержне смещается сильнее, чем в пленке за счет дополнительного ограничения образца во втором измерении и увеличения границы раздела. На рис. 2а приведены зависимости температуры T_f от соотношения сторон сечения стержня ТГС. С увеличением стороны l_2 сечения форма стержня приобретает вид пластины и в пределе $l_2 \rightarrow \infty$ стержень принимает форму пленки с температурой ФП $T_f = \max_{l_2 \rightarrow \infty} T_f$ (сплошная кривая на рис. 2а), совпадающей с выражением (6).

В случае $\alpha_s < 0$ у задачи (9), (10), как и в случае тонкой пленки, имеется только одно собственное значение $\xi_{11} = \nu_1 + \psi_1$, определяемое из решений уравнений

$$e^{\sqrt{\nu_1} l_1} = \frac{\sqrt{\nu_1 - \tilde{\alpha}_s}}{\sqrt{\nu_1 + \tilde{\alpha}_s}}; \quad e^{\sqrt{\psi_1} l_2} = \frac{\sqrt{\psi_1 - \tilde{\alpha}_s}}{\sqrt{\psi_1 + \tilde{\alpha}_s}}. \quad (14)$$

По собственному значению ξ_{11} находится температура ФП

$$T_f = T_C + \frac{\nu_1 + \psi_1}{\alpha_0}, \quad (15)$$

представленная на рис. 2б в зависимости от формы сечения стержня. Увеличение параметра $|\alpha_s|$ в данном случае повышает вклад поверхностной части свободной энергии (1), смещая точку ФП в высокотемпературную область $T_f > T_C$. С уменьшением длины l_2 сечения стержня температура ФП смещается сильнее относительно температуры ФП в пленке $T_f = \min_{l_2 \rightarrow \infty} T_f$ (сплошная кривая на

рис. 2б) по сравнению со случаем $\alpha_s > 0$. Другой причиной повышения температуры ФП может являться разница в температурном поведении коэффициентов теплового расширения ферромагнитного и парамагнитного материала, что должно приводить к возникновению деформаций несоответствия и связанных с ними напряжений при нагревании [7, 11].

Фазовые переходы в несоразмерную фазу

В некоторых сегнетоэлектриках ФП в полярное состояние предшествует переход в несоразмерную фазу, температурная область существования которой может весьма различаться. Например, в нитриде натрия (NaNbO_3) сегнетоэлектрическая фаза отделена от параэлектрической несоразмерной фазой, температурная область существования которой составляет всего 1.5 К, в тетрагидрохлориде рубидия (Rb_2ZnCl_4) она составляет 111 К [12].

ФП в несоразмерную фазу в ограниченных образцах, так же, как и в сегнетоэлектрическую фазу, может происходить по механизму потери устойчивости. Покажем это. Будем считать, что параметр порядка является однокомпонентным и периодическая структура возникает только вдоль одного направления. Рассмотрим тонкую пленку толщиной l , расположенную в плоскости (x, y) , $z \in [0, l]$. Свободная энергия в данном случае имеет вид [13]

$$F(\eta) = \int_V \left(\frac{\alpha}{2} \eta^2 + \frac{\beta}{4} \eta^4 - \frac{\kappa}{2} \left(\frac{d\eta}{dz} \right)^2 + \frac{g}{2} \left(\frac{d^2\eta}{dz^2} \right)^2 \right) dV + \int_S \frac{\alpha_s}{2} \eta^2 dS, \quad (16)$$

где $\alpha = \alpha_0(T - T_C)$, β – коэффициенты разложения вблизи температуры Кюри; $g > 0$ – температурнезависимый коэффициент. Такой вид свободной энергии выбран, исходя из соображений, что минимум частоты мягкой моды находится в стороне от центра зоны Бриллюэна в соответствии

с экспериментальными данными. Формально основное отличие выражения (16) от выражения (1) состоит в изменении знака градиентного слагаемого, которое делает энергетически выгодным образование “доменных” стенок и периодической структуры в образце. В объемном материале ФП в несоизмерную фазу происходит при температуре

$$T_L = T_C + \frac{\kappa^2}{4g},$$

называемой температурой Лифшица. Варьируя функционал (16), получаем уравнение равновесия в линеаризованном виде и граничные условия к нему:

$$\tilde{g} \frac{d^4 \tilde{\eta}}{d\tilde{z}^4} + \tilde{\kappa} \frac{d^2 \tilde{\eta}}{d\tilde{z}^2} + \alpha \tilde{\eta} = 0; \quad (17)$$

$$\left. \frac{d\tilde{\eta}}{d\tilde{z}} \mp \tilde{\alpha}_s \tilde{\eta} \right|_{\tilde{z}=0, \tilde{l}} = 0; \quad \left. \frac{d^2 \tilde{\eta}}{d\tilde{z}^2} \right|_{\tilde{z}=0, \tilde{l}} = 0, \quad (18)$$

где $\tilde{g} = g/a^4$, $\tilde{\kappa} = \kappa/a^2$. Общее решение уравнения (17) имеет вид

$$\tilde{\eta}(\tilde{z}) = C_1 e^{i\lambda_1 \tilde{z}} + C_2 e^{-i\lambda_1 \tilde{z}} + C_3 e^{i\lambda_2 \tilde{z}} + C_4 e^{-i\lambda_2 \tilde{z}}, \quad (19)$$

где $\lambda_{1,2}^2 = \left(\tilde{\kappa} \pm \sqrt{\tilde{\kappa}^2 - 4\alpha\tilde{g}} \right) / (2\tilde{g})$; C_1, C_2, C_3, C_4 – константы интегрирования. Как и ранее, подстановка функции (17) в граничные условия (18) образует однородную систему линейных уравнений относительно констант интегрирования и из равенства нулю ее определителя Δ находим собственные значения краевой задачи (17), (18). Температура T_i перехода в несоизмерную фазу определяется как точка появления первого нетривиального решения $\alpha_1 = \alpha_0 (T_i - T_C)$ уравнения $\Delta = 0$ при охлаждении. На рис. 3 представлены зависимости температуры T_i от толщины l пленки и от величины параметра α_s для модельного кристалла Rb_2ZnCl_4 с параметрами: $T_C = 192$ К, $T_L = 303$ К, $\alpha_0 = 0.08$ К⁻¹, $\kappa \approx 5.96a^2$, $g \approx a^4$ [12]. С увеличением толщины пленки, как и в случае перехода в соразмерную фазу, температура T_i растет (рис. 3а) и асимптотически приближается к температуре Лифшица T_L . Однако с ростом параметра α_s температура T_i увеличивается (рис. 3б). Другой специфической особенностью данной задачи, отличающей ее от перехода в соразмерную фазу, является то, что структура образующейся несоизмерной фазы зависит от толщины пленки, обуславливая некоторую немонотонность функции $T_i = T_i(l)$.

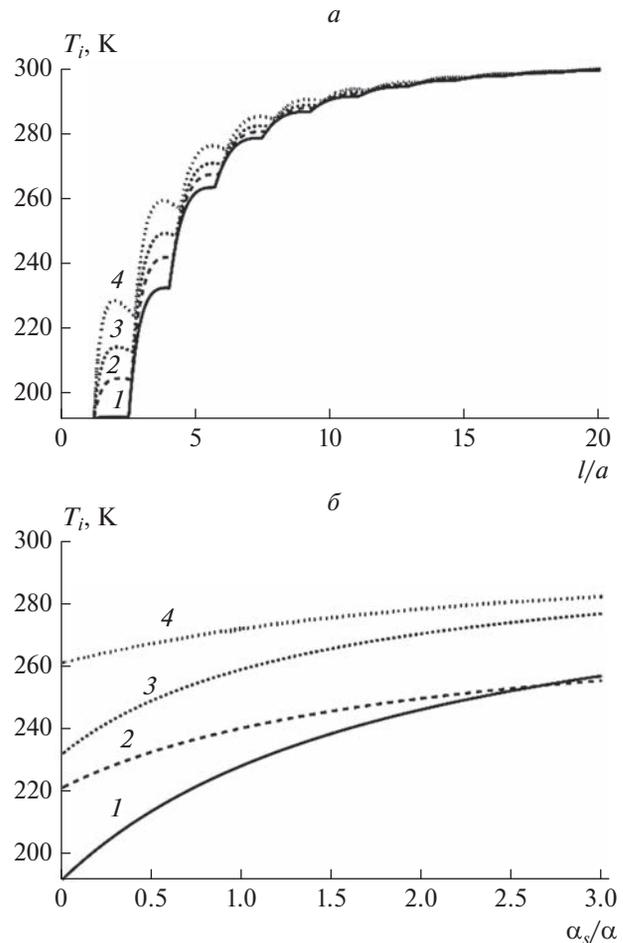


Рис. 3. Зависимость температуры T_i перехода в несоизмерную фазу в пленке Rb_2ZnCl_4 от ее приведенной толщины l/a при нормированных параметрах α_s/a : 1 – 0.01, 2 – 0.25, 3 – 0.5, 4 – 1 (а); от нормированного параметра α_s/a при приведенных толщинах l/a : 1 – 2, 2 – 3, 3 – 4, 4 – 5 (б).

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО РОДА

Размерные эффекты в случае ФП первого рода отличаются от ФП второго рода бóльшим разнообразием, что связано с появлением дополнительного параметра, имеющего размерность длины – критического радиуса зародыша R_{cr} и трех температурных параметров: T_g – температуры, при которой появляются метастабильные полярные состояния, T_0 – температуры ФП, T_C – температуры спиноидального распада. ФП первого рода в объемном материале происходит при температуре T_0 , когда свободные энергии контактирующих фаз принимают одинаковые значения. Механизм ФП – образование критического зародыша и последующий его рост. Результаты моделирования существенно отличаются при предположении об однородном распределении парамет-

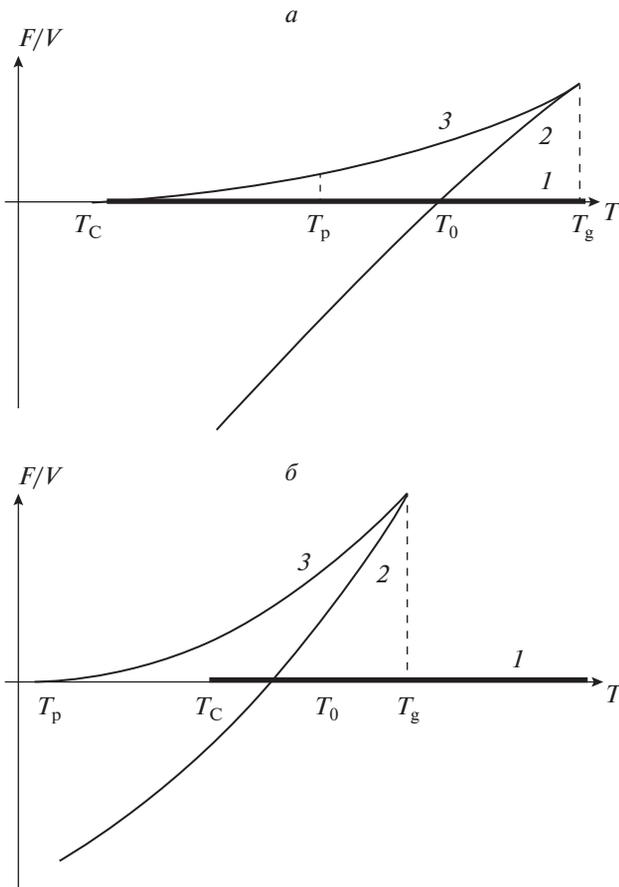


Рис. 4. Качественная картина температурной зависимости решений уравнений термодинамического равновесия: 1 – высокотемпературная фаза; 2 – устойчивая низкотемпературная фаза, 3 – неустойчивая низкотемпературная фаза; а) однородные наночастицы; б) неоднородные наночастицы.

ра порядка η в наночастице (однородные частицы) и при неоднородном распределении η (неоднородные частицы).

В точке ФП радиус R_{cr} критического зародыша

$$R_{cr} \rightarrow \infty \text{ при } T \xrightarrow{T < T_0} T_0.$$

С увеличением переохлаждения $\Delta T = T_0 - T$ радиус R_{cr} для однородных наночастиц уменьшается по закону

$$R_{cr} \sim (\Delta T)^{\frac{6}{5}}$$

и при температуре $T = T_p$, когда радиус наночастицы сравняется с критическим ($R = R_{cr}$) в ней произойдет ФП первого рода (рис. 4а). Подобным же образом будет происходить ФП в неоднородных наночастицах достаточно большого радиуса. Однако, если $(R_{cr})_{min} > R$, когда наименьшее значение критического радиуса $(R_{cr})_{min}$, достигаемое при температуре $T = T_C$, будет превосходить

радиус R наночастицы (возможно только для неоднородной частицы), то в ней не произойдет ФП первого рода. Если же $(R_{cr})_{min} = R$, то при температуре $T_p = T_C$ в образце произойдет спиноидальный распад высокотемпературной фазы. В случае $(R_{cr})_{min} > R$ температура T_p ФП может значительно отличаться от T_C (рис. 4б).

Количественную оценку величины R_{cr} проведем для сферически симметричной частицы радиусом R и свободной энергией

$$F = \int_V \left(\frac{\alpha}{2} \bar{\eta}^2 - \frac{\beta}{4} \bar{\eta}^4 + \frac{\gamma}{6} \bar{\eta}^6 + \frac{\kappa}{2} (\nabla \eta)^2 \right) dV, \quad (20)$$

где $\alpha = \alpha_0(T - T_C)$, β, γ – коэффициенты разложения. Функционал (20) имеет минимум при выполнении уравнения равновесия

$$-\kappa \Delta \eta + \alpha \eta - \beta \eta^3 + \gamma \eta^5 = 0. \quad (21)$$

Будем считать, что искомое распределение параметра порядка $\eta(\rho)$ подчиняется однородным граничным условиям

$$\eta(R) = 0. \quad (22)$$

Для сохранения нелинейности свободной энергии аппроксимируем однородную часть $F_\infty(\eta)$ подынтегрального выражения (20) тремя параболой, полученными разложением ее в ряд по параметру порядка вблизи точек экстремумов $\eta_{2,3} = \sqrt{(\beta \mp \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma})/2\gamma}$ с точностью до членов второго порядка. С учетом температурной зависимости экстремумов $F_{01} = F(\eta_2)$, $F_{02} = F(\eta_3)$ и кривизны α_2 параболы в точке минимума η_3 однородная часть F_∞ примет вид

$$\begin{cases} F^I(\eta) = \frac{\alpha}{2} \eta^2, & |\eta| < \eta_1^*, \\ F^{II}(\eta) = F_{01} - \frac{\alpha_1}{2} (\eta - \eta_2)^2, & \eta_1^* \leq |\eta| \leq \eta_2^*, \\ F^{III}(\eta) = F_{02} + \frac{\alpha_2}{2} (\eta - \eta_3)^2, & |\eta| > \eta_2^*. \end{cases} \quad (23)$$

Из условий сопряжения парабол в точке η_1^* и гладкой их “сшивки” в точке η_2^* определяем недостающие параметры:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{2\alpha_2(F_{01} - F_{02})}{\alpha_2(\eta_3 - \eta_2)^2 - 2(F_{01} - F_{02})}; \\ \eta_1^* &= \frac{\alpha\eta_2 + \sqrt{2F_{01}(\alpha + \alpha_1) - \alpha\alpha_1\eta_2^2}}{\alpha + \alpha_1}; \\ \eta_2^* &= \frac{\alpha_1\eta_2 + \alpha_2\eta_3}{\alpha_1 + \alpha_2}. \end{aligned}$$

Тогда нелинейное уравнение равновесия (21) заменяется тремя линейными:

$$\kappa \left(\frac{d^2 \eta^I}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d\eta^I}{d\rho} \right) - \alpha \eta^I = 0, \quad \rho_2^* < \rho \leq R; \quad (24)$$

$$\kappa \left(\frac{d^2 \eta^{II}}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d\eta^{II}}{d\rho} \right) + \alpha_1 (\eta^{II} - \eta_2) = 0, \quad \rho_1^* \leq \rho \leq \rho_2^*; \quad (25)$$

$$\kappa \left(\frac{d^2 \eta^{III}}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d\eta^{III}}{d\rho} \right) - \alpha_2 (\eta^{III} - \eta_3) = 0, \quad \rho < \rho_1^*. \quad (26)$$

Решения уравнений (24)–(26) в безразмерных переменных $\tilde{\eta} = \eta/\eta_3$ и $\tilde{\rho} = \rho\sqrt{\alpha_2}/a$ имеют вид

$$\tilde{\eta}^I(\tilde{\rho}) = \frac{C_1 I_{1/2}(\tilde{\rho}\sqrt{\alpha/\alpha_2})}{\sqrt{\tilde{\rho}\sqrt{\alpha/\alpha_2}}} + \frac{C_2 K_{1/2}(\tilde{\rho}\sqrt{\alpha/\alpha_2})}{\sqrt{\tilde{\rho}\sqrt{\alpha/\alpha_2}}}, \quad \tilde{\rho}_2^* < \tilde{\rho} \leq \tilde{R}; \quad (27)$$

$$\tilde{\eta}^{II}(\tilde{\rho}) = \frac{C_3 J_{1/2}(\tilde{\rho}\sqrt{\alpha_1/\alpha_2})}{\sqrt{\tilde{\rho}\sqrt{\alpha_1/\alpha_2}}} + \frac{C_4 N_{1/2}(\tilde{\rho}\sqrt{\alpha_1/\alpha_2})}{\sqrt{\tilde{\rho}\sqrt{\alpha_1/\alpha_2}}} + \frac{\tilde{\eta}_2}{\tilde{\eta}_3}, \quad \tilde{\rho}_1^* \leq \tilde{\rho} \leq \tilde{\rho}_2^*; \quad (28)$$

$$\tilde{\eta}^{III}(\tilde{\rho}) = \frac{C_5}{\sqrt{\tilde{\rho}}} I_{1/2}(\tilde{\rho}) + 1, \quad \tilde{\rho} < \tilde{\rho}_1^*. \quad (29)$$

где $J_{1/2}(x)$, $N_{1/2}(x)$, $I_{1/2}(x)$, $K_{1/2}(x)$ – функции Бесселя, Неймана, Инфельда и Макдональда соответственно; C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 – константы интегрирования (вторая константа в функции (29) принята равной нулю в силу ограниченности параметра порядка в центре частицы).

Решения (27)–(29) гладко “сшиваются” в точках $\tilde{\rho}_1^*$ и $\tilde{\rho}_2^*$. Численное решение полученной системы из семи уравнений (по три уравнения для каждой точки “сшивки” и граничное условие) позволяет найти неизвестные $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, \tilde{\rho}_1^*$ и $\tilde{\rho}_2^*$, которые полностью определяют кусочную функцию (27)–(29). Из равенства нулю свободной энергии $F(T) = 0$ определяем критический размер зародыша $R_{cr}(T)$. Для оценок были взяты параметры кристалла титаната бария (BaTiO_3): $T_C = 393 \text{ K}$, $\alpha_0 = 8.05 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\beta = 6.8 \cdot 10^{-13} \text{ ед. СГСЭ}$, $\gamma = 2.3 \cdot 10^{-22} \text{ ед. СГСЭ}$ [14]. Из рис. 5а видно, что при радиусе образца $R = 167a \approx 67 \text{ нм}$ его температура ФП $T_p < T_0 \approx 397.7 \text{ K}$ достигает нижней границы гистерезиса $T_C = 393 \text{ K}$, и при меньших размерах частицы переход в низкотемпературную фазу будет происходить по механизму ФП второго рода. В пользу этого факта свидетельствует экспериментально наблюдавшаяся смена механизма ФП в частицах нитрита натрия NaNO_2 радиусом $R = 25 \text{ нм}$, внедренных в матрицу пористого стекла [15].

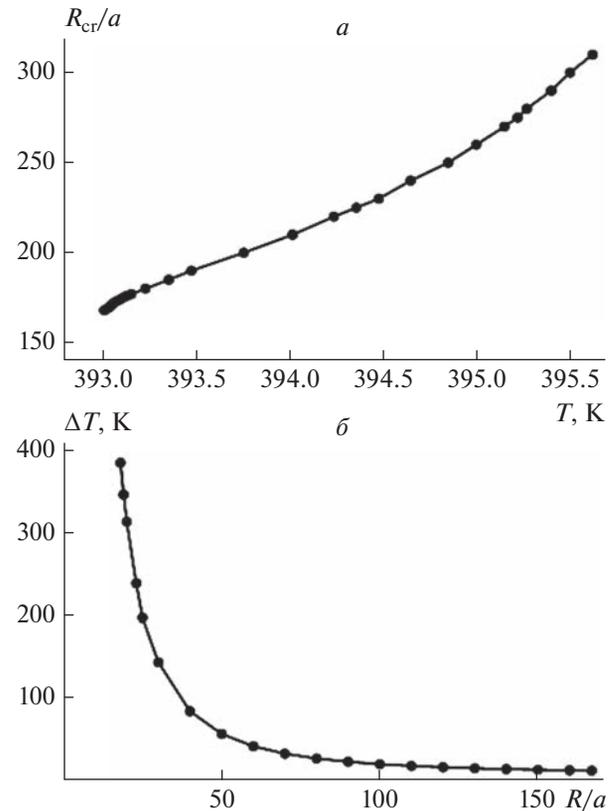


Рис. 5. Температурная зависимость нормированного критического радиуса R_{cr}/a зародыша (а) и зависимость ширины $\Delta T = T_g - T_p$ температурного гистерезиса фазового перехода от приведенного радиуса R/a частицы (б).

При уменьшении радиуса образца R ниже 67 нм температуру T_p ФП можно определить как точку потери устойчивости высокотемпературной фазы по первому собственному значению краевой задачи

$$\kappa \Delta \eta + \alpha_0 (T_C - T_p) \eta = 0; \quad \eta(R) = 0. \quad (30)$$

Численное решение задачи (30) позволяет рассчитать ширину температурного гистерезиса $\Delta T = T_g - T_p$, где $T_g = \beta^2 / (4\alpha_0 \gamma)$. Из рис. 5б видно, что уменьшение размера частицы может существенно увеличить ширину температурного гистерезиса вплоть до максимального значения $\Delta T_{max} = T_g \approx 399.2 \text{ K}$, соответствующего размеру частицы, ниже которого невозможен переход в упорядоченное состояние.

Увеличение ширины температурного гистерезиса также наблюдалось в цилиндрических сегнетоэлектрических наночастицах (примерно в три раза для образцов NaNO_2 в матрице SiO_2) при решении задачи о ФП вариационным способом [10].

Отметим, что в композитных материалах, где одной из компонент являются сегнетоэлектрические выделения, возможен еще один размерный

эффект, имеющий существенное значение для приложений. Если температура ФП в частицах попадает в диапазон $T_C < T_p < T_0$, то в температурном интервале (T_p, T_0) сегнетоэлектрические частицы находятся в “частично упорядоченном” состоянии, когда большая часть из них будет находиться в сегнетоэлектрическом состоянии, не являющемся термодинамически устойчивым. Такие состояния легко управляются слабыми внешними воздействиями, что характерно для релаксационных сегнетоэлектриков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В неограниченных в плоскости пленке и по длине стержне соответствующие температуры ФП T_f и T_r отличаются от температуры Кюри T_C объемного материала в зависимости от знака параметра α_s , характеризующего закрепление параметра порядка η на границе образца. Смещение $\Delta T = |T_C - T_r|$ и $\Delta T = |T_C - T_f|$ температуры ФП растет с уменьшением размера образца и увеличением параметра $|\alpha_s|$, причем $T_f < T_C$, $T_r < T_C$ в случае $\alpha_s > 0$ и $T_f > T_C$, $T_r > T_C$ в случае $\alpha_s < 0$, и выполняется предельный переход $\lim_{l_2 \rightarrow \infty} T_r = T_f(l_1)$, $\lim_{l_1 \rightarrow \infty} T_f = T_r(l_2)$. В случае $\alpha_s < 0$ влияние поверхности на смещение ΔT более существенно, чем в случае $\alpha_s > 0$.

В пленке зависимость температуры ФП в несоизмерную фазу от ее толщины $T_f(l)$ имеет немонотонный характер и растет с увеличением параметра $\alpha_s > 0$ в отличие от зависимости $T_f(l)$ температуры ФП в соизмерную фазу.

Обнаружено существенное понижение температуры ФП первого рода и увеличение ширины его температурного гистерезиса в сферически симметричных наночастицах. Обоснована возможность смены механизма ФП с первого рода на второй при уменьшении размера наночастиц.

Рассмотренные особенности поведения температуры ФП в наноразмерных ферроиках могут быть полезны для развития математических моделей ФП в нанокompозитных материалах ферроидной природы, а также для оценки вклада размер-

ных эффектов в таких неоднородных материалах при расшифровке экспериментальных данных.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить профессора Короткова Л.Н. за полезные консультации по кристаллам с несоизмерными фазами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Физматлит, 2002. 616 с.
2. Нецаев В.Н., Шуба А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 10. С. 1403; Nechaev V.N., Shuba A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2007. V. 71. P. 1367.
3. Нецаев В.Н., Шуба А.В., Висковатых А.В. // Изв. вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 5. С. 114; Nechaev V.N., Shuba A.V., Viskovatykh A.V. // Russ. Phys. J. 2015. V. 58. No. 5. P. 711.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2005. 656 с.
5. Чандра П., Литтлвуд П.Б. Введение в теорию Ландау для сегнетоэлектриков. М.: Лаборатория знаний, 2020. 443 с.
6. Цедрик М.С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата (в зависимости от условий выращивания). Минск: Наука и техника, 1986. 216 с.
7. Нецаев В.Н., Шуба А.В. Размерные эффекты в фазовых переходах и физических свойствах ферроиков: монография. М.: ИНФРА-М, 2023. 384 с.
8. Glinchuk M.D., Eliseev E.A., Stephanovich V.A. // Physica B. 2002. V. 322. P. 356.
9. Strukov B.A., Davitadze S.T., Kravchun S.N. et al. // J. Phys. Cond. Matter. 2003. V. 15. No. 25. P. 4331.
10. Нецаев В.Н., Шуба А.В. // СУИТ. 2009. Т. 37. № 3.2. С. 271.
11. Голицына О.М., Дрождин С.Н., Нецаев В.Н. и др. // ФТТ. 2013. Т. 55. № 3. С. 479; Golitsyna O.M., Drozhdin S.N., Nechaev V.N. et al. // Phys. Solid State. 2013. V. 55. No. 3. P. 529.
12. Cummins H.Z. // Phys. Reports. 1990. V. 185. No. 5–6. P. 211.
13. Darinskii B.M., Sidorkin A.S., Hoai Thuong Nguyen // Ferroelectrics. 2019. V. 543. P. 81.
14. Бурсуан Э.В. Нелинейный кристалл (титанат бария). М.: Главн. ред. физ.-мат. лит. “Наука”, 1974. 295 с.
15. Beskrovny A., Golosovsky I., Fokin A. et al. // Appl. Phys. A. 2002. V. 74. Art. No. S1001.

The size effects on phase transitions in ferroics

V. N. Nechaev^a, A. V. Shuba^a, *

^aMilitary Educational and Scientific Centre of the Air Force N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy (Voronezh) of the Ministry of Defence of the Russian Federation, Voronezh, 394064 Russia

*e-mail: shandvit@rambler.ru

The features of phase transitions temperature behavior in nanosized ferroics are discussed in the framework of phenomenological theories. It is shown that in the case of second-order transitions to both the commensurate and incommensurate phases, the critical temperature can shift significantly depending on the characteristic dimensions of the sample and the properties of the surface. In materials with the first-order phase transition, size effects have a significant influence on the nucleation process, leading to the transition temperature shift or even the phase transition type change have been determined.

УДК 529.171:018+541.64:539.2+541.64:536.7

СДВИГ ПЕРЕХОДА “КЛУБОК–ГЛОБУЛА” В ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

© 2023 г. А. В. Максимов¹ *, О. Г. Максимова¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Череповецкий государственный университет”, Череповец, Россия

*E-mail: a_v_maximov@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

В рамках модели гауссовых субцепей “бусинки на нити” найдены приведенные параметры уравнения состояния для пористых полипропиленовых пленок в различных растворителях. Показано, что для соответствия экспериментальным данным переход “клубок–глобула” должна смещаться в сторону более высоких значений параметра взаимодействия Флори–Хаггинса.

DOI: 10.31857/S0367676523702186, EDN: XLLXOY

ВВЕДЕНИЕ

Теоретическое изучение растворов пористых полимеров на микроскопическом уровне является чрезвычайно сложной задачей, поскольку в общем случае неизвестна зависимость реального потенциала взаимодействия звеньев полимерных цепей с молекулами растворителя на поверхности пор от степени пористости полимеров. Поэтому общей аналитической теории таких сложных полимерных систем до сих пор также не существует, и для них часто используют приближенные методы расчета. Так, в связи с тем, что для полимеров есть большой параметр — длина их макромолекул, для многих полимерных задач довольно успешно применялся метод скейлинга [1, 2], который позволяет получить асимптотически правильные результаты без усложненных вычислений. Однако для изучения растворов пористых полимеров он оказывается малоуспешным, поскольку для определения значений показателей в скейлинговых зависимостях для эффективных упругих и других свойств, например, в соотношениях Брюггемена [3], необходимо сравнение с экспериментальными данными [4], полученными для этих систем.

При теоретическом изучении растворов обычных полимеров часто используют решеточную теорию Флори–Хаггинса [5, 6] и более поздние ее варианты [7–13]. Для оценки взаимодействия и термодинамического сродства полимера и растворителя в этой теории применяют параметр Флори–Хаггинса χ , в зависимости от значения которого происходит набухание или сжатие полимерной цепи в растворе. Этот параметр обычно

определяют экспериментально для каждой пары растворитель – полимер.

Усовершенствование теории Флори [7–9], Пригожина–Паттерсона [14, 15] и других теорий [9–13] привело к отказу от решеточной модели, а вместо параметра Флори–Хаггинса в теории Флори–Кригбаума [8] был введен другой параметр взаимодействия между полимером и растворителем, который зависит от их концентрации и содержит энтальпийную, и энтропийную составляющие.

Для длинных полимерных цепей концентрация мономерных звеньев является очень малой. Поэтому для вычисления различных величин растворов (свободной энергии, осмотического давления и др.) и вывода уравнения состояния для обычных полимеров используют вириальное приближение как разложение этих величин в ряд по концентрации полимера и применяют уже диаграммные методы [16], для которых надо уметь определять вклады, обусловленные двойными, тройными и др. взаимодействиями звеньев макромолекул вириальные и др. коэффициенты, для определения которых также существуют специальные экспериментальные методы.

Подход Флори–Хаггинса до сих пор используется, как при построении аналитических теорий, так и в компьютерными методами моделирования, расчета и анализа свойств сложных растворов обычных и пористых полимеров. Преимущество анализа этим методом заключается в том, что при нахождении корреляции между различными свойствами растворов полимеров и параметром Флори–Хаггинса он более надежен, чем, напри-

мер, анализ на основе параметра растворимости полимера в теории Гильдебранда–Скетчарда [17].

Одна из основных последних тенденций в физике растворов состоит в применении к ним принципа соответственных состояний Пригожина [14], как стремление выразить закономерности, найденные для этих систем, например, уравнение состояния, в приведенных или инвариантных величинах. В теории растворов лежит новое представление о различии свободных объемов молекул полимера и растворителя при их смещении. В работе [15] показана возможность применения принципа Пригожина даже к растворам рыхло упакованных стеклообразных полимеров в их гидрированных мономерах.

Однако, несмотря на постоянное совершенствование теории Флори–Хаггинса [9–13], имеется много экспериментальных данных, как для обычных, так и для и пористых полимеров, которые невозможно объяснить с позиций этой теории. Так, измерения толщины полипропиленовых (ПП) пленок–сепараторов в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) в различных растворителях, показали [17], что значения коэффициента набухания пленок не удовлетворяют уравнению состояния для растворов обычных (непористых) полимеров.

Чтобы объяснить эти и другие экспериментальные результаты, в данной работе будет разработана модель, предсказывающая степень набухания ПП сепараторов в ЛИА. В данной модели для описания звеньев цепей этих сепараторов с молекулами различных растворителей будет также использован эффективный параметр парного взаимодействия Флори–Хаггинса, значения которого были рассчитаны в работе [17] с помощью универсального метода UNIFAC (Functional-group Activity Coefficients), основанного на учете вклада отдельных химических групп в значения параметра растворимости полимера Гильдебранда. Для определения коэффициента набухания ПП пленок будет использовано уравнение состояния Гроссберга–Хохлова [16], которое в соответствии с принципом Пригожина будет представлено в приведенных переменных. Привлечение экспериментальных данных по измерению толщины пористых ПП пленок в различных растворителях [17] позволит авторам определить параметры этого уравнения.

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ

Простейшей физической моделью набухания непористых полимеров в растворителях является модель гауссовых субцепей “бусинки на нитке” – модель Флори [6], в которой для относительного изменения линейных размеров полимерной цепи вследствие эффектов объемных взаимодействий

молекул полимера и растворителя вводится коэффициент набухания.

В теории Гроссберга–Хохлова [16] в рамках модели Флори для пористых полимеров в растворителях предпочтительнее использовать выражение для свободной энергии цепи, в котором слагаемое, характеризующее энтропию ее сжатия, учитывает топологические ограничения цепи некоторой полостью (например, ячейкой ЛИА), в отличие от теории Флори [6], в которой таких ограничений нет. Уравнение состояния в теории растворов полимеров получается при минимизации свободной энергии по коэффициенту набухания α , $\alpha \equiv R/Z^{0.5}a$, где параметр a – среднее расстояние между соседними звеньями (“бусинками”), Z – число субцепей в цепи со среднеквадратичным расстоянием R между ее концами. Это уравнение в теории Гроссберга–Хохлова имеет вид

$$\alpha^5 - \alpha = C_1(1-2\chi)\sqrt{Z}, \quad (1)$$

и поэтому отличается только вторым слагаемым от уравнения Флори [6].

В уравнении (1) параметр C_1 связан со структурой полимера и молекулярной массой растворителя, Z – число сегментов (субцепей) в гауссовой цепи, χ – параметр Флори–Хаггинса. Физический смысл этого уравнения нагляден: левая часть связана с энергией упругой деформации (расширения и сжатия соответственно), а правая часть представляет собой энергию взаимодействия полимер–растворитель.

Хотя известно, что пленки–сепараторы сильно анизотропные, однако экспериментально коэффициент набухания обычно определяют только в одном измерении [17], например, по изменению толщины сепаратора d по отношению к толщине сухого образца d_0 . Следовательно, можно связать измеренную деформацию, нормальную к плоскости сепаратора $\epsilon_{\perp} = d/d_0$, с коэффициентом набухания α , и просто считать $\epsilon_{\perp} = \alpha$. В табл. 1 приведены результаты измерений толщины d полимерных пленок, погруженных в ряд растворителей (данные взяты из работы [17]), значения ϵ_{\perp} , рассчитанные по этим данным, и параметры Флори–Хаггинса, вычисленные на основе модели UNIFAC-FV для расчета коэффициентов активности функциональных групп с учетом свободного объема [17, 18]).

Если использовать выражение $C_1 = 3\nu/4\pi a^3$ [6] и представить величину 2χ в уравнении (1) как отношение $\tau = \chi/\chi_{\theta}$, где $\chi_{\theta} = 0.5$ – критическое значение параметра взаимодействия Флори–Хаггинса, то оно примет вид:

$$\alpha^5 - \alpha = 3\nu(1-\tau)\sqrt{Z}/4\pi a^3, \quad (2)$$

Таблица 1. Растворители, изученные в работе [17] и обсуждаемые в данной работе; d – толщина ПП пленок, погруженных в эти растворители, $\alpha_{\perp} = d/d_0$, $d_0 = 24.23$ мкм, а параметры Флори–Хаггинса для пар ПП–растворитель рассчитаны методом UNIFAC-FV при температуре 25°C

Растворитель	χ	d , мкм	ε_{\perp}
Циклопентан	0.083	25.17	1.039
Циклогексан	0.129	25.18	1.039
Декан	0.130	24.67	1.018
Октан	0.169	24.69	1.019
<i>n</i> -Гептан	0.206	24.58	1.015
<i>n</i> -Гексан	0.242	24.37	1.006
<i>n</i> -Пентан	0.292	24.57	1.014
Толуол	0.374	24.82	1.025
Этилацетат	1.202	24.41	1.008
Диэтилкарбонат (ДЭК)	1.483	24.33	1.004
Диметилкарбонат (ДМК)	1.924	24.12	0.996
Ацетон	1.986	24.26	1.001
Ацетоннитрил	3.066	24.24	1.001
Пропиленкарбонат (ПК)	3.700	23.91	0.987
Перфтороктан (ПФО)	3.800	23.890	0.986

где a – среднее расстояние между соседними звеньями (“бусинками”) в модели Флори), v – собственный приведенный объем “бусинки”, описывающий эффекты объемных взаимодействий в полимерных пленках.

Уравнение (1) при $\chi_{\theta} = 0.5$ имеет тривиальное решение $\alpha = 1$, которое соответствует θ -точке (θ -растворителю [5]), где для обычных, непористых полимеров происходит сложный переход “клубок–глобула” [16], имеющий признаки фазовых переходов 1 и 2-го рода. Для полимера при данной температуре могут быть разные растворители: хороший растворитель ($\chi < 0.5$), вызывающий набухание полимерной цепи ($\alpha > 1$), плохой растворитель ($\chi > 0.5$), приводящий к ее сжатию ($\alpha < 1$).

Однако экспериментальные данные [17] (табл. 1) показывают, что значению $\alpha = 1$ соответствует другое, заметно большее значение параметра Флори–Хаггинса χ . Поэтому, если предположить, что уравнение (2) по-прежнему описывает набухание пористых ПП пленок, то значение параметра χ необходимо сдвинуть на константу

$$\chi_0: \tilde{\chi}_{\theta} = 0.5 + \chi_0. \quad (3)$$

Этот сдвиг связан с параметрами микроструктуры полимерных пленок, такими как их пористость и поликристалличность. Тогда уравнение (2) можно переписать как

$$\alpha^5 - \alpha = \tilde{v}(1 - \tau), \quad (4)$$

В уравнении (4) $\tilde{v} = 3v\sqrt{N}/4\pi a^3$ – перенормированный объем бусинки, а отношение $\tau = \chi/\tilde{\chi}_{\theta}$ ха-

рактеризует близость к θ -точке, где реализуются θ – условия, при которых полимерная цепь становится идеальной.

Наша гипотеза предполагает, что для данного полимера и ряда растворителей левая часть уравнения (4) должна быть линейной функцией параметра Флори–Хаггинса χ . Если это так, то только два параметра уравнения (4), \tilde{v} и $\tilde{\chi}_{\theta}$, а также параметр Флори–Хаггинса для пары ПП–растворитель позволяют полностью предсказать набухание полимера.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показана левая часть уравнения (4), т.е. функция $\alpha^5 - \alpha$ ($\alpha = \varepsilon_{\perp}$), рассчитанная на основе экспериментальных измерений [17] деформации пленки $\varepsilon_{\perp} = d/d_0$, нормальной к плоскости, как функция параметра Флори–Хаггинса χ . Сплошная линия представляет собой линейную аппроксимацию, которая включает все данные, кроме двух растворителей: циклогексана и циклопентана. Помещение полимерных сепараторов во все растворители, кроме этих двух, не вызывало необратимых изменений упругости полимерных образцов. Эти два растворителя, однако, показали не только максимальное набухание, но частично растворяли даже сам полимер, так что после удаления растворителя и высушивания исходные модули Юнга пленок не восстанавливались [17].

Таким образом, для линейной аппроксимации, показанной на рис. 1, достаточно использовать только два безразмерных параметра уравне-

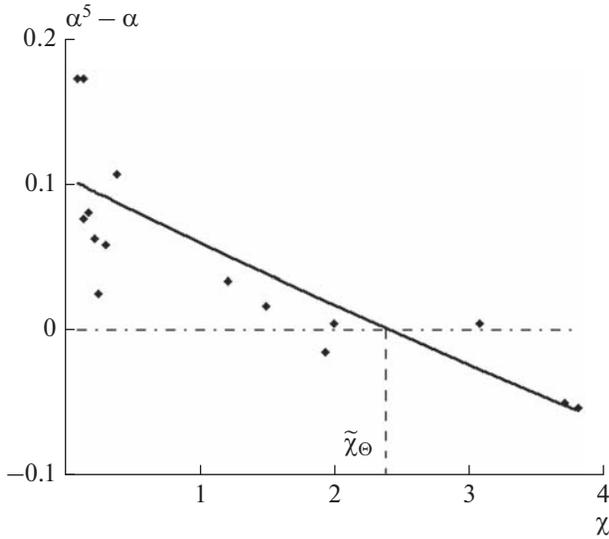


Рис. 1. Зависимость $f(\alpha) = \alpha^5 - \alpha$, рассчитанная по экспериментальным данным набухания [17] (показаны символами \blacklozenge), от параметра Флори–Хаггинса χ для ПП-растворителей. Сплошная линия представляет их линейную аппроксимацию, кроме циклогексана и циклопентана (две точки вверх); горизонтальная штрихпунктирная линия соответствует значению $\alpha = 1$, т.е. сухой пленке; вертикальная штриховая линия соответствует θ -точке ($\tilde{\chi}_\theta = 2.39$).

ния (4). значения которых равны $\tilde{\nu} = 0.098$ и $\tilde{\chi}_\theta = 2.39$. Параметр $\tilde{\nu}$ характеризует перенормированный собственный объем бусинки, значение параметра $\tilde{\chi}_\theta$ показывает сдвиг θ -точки в сторону более высоких значений параметра Флори–Хаггинса, чем для непористых полимеров ($\chi_\theta = 0.5$).

Эта линейная зависимость означает, что можно предсказать набухание одного и того же сепаратора в любом новом растворителе. Для этого можно вычислить параметр χ на основе модели UNIFAC-FV [18], а далее, используя приведенные выше параметры $\tilde{\nu}$ и $\tilde{\chi}_\theta$, вычислить значение α из уравнения (4).

Отметим, что линейная аппроксимация уравнения состояния Флори для тех же самых экспериментальных данных для ПП пленок [17] дает [19] соответственно значения: $\tilde{\nu} = 0.016$ и $\tilde{\chi}_\theta = 2.25$. Разница перенормированных собственных объемов бусинки в теориях Гросберга–Хохлова и Флори (практически в 6 раз) показывает, что в теории Гросберга–Хохлова полимерная цепь набухает больше.

ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках теории Гросберга–Хохлова можно предложить альтернативную формулировку уравнения состояния (1) для коэффициента набуха-

ния α , если правую часть этого уравнения представить в терминах температуры в рамках теории Флори–Кригбаума [8]:

$$\alpha^5 - \alpha = C\psi\sqrt{Z}\left(1 - \frac{\theta}{T}\right), \quad (5)$$

где ψ – энтропия взаимодействия, θ – тета-температура. Альтернативный, термотропный вариант уравнения состояния (5) имеет другой смысл: если для компонент раствора: полимера и растворителя изменяется температура, то эта пара компонент может вести себя по-разному: один и тот же растворитель может быть хорошим или плохим, в зависимости от температуры. Сдвиг θ -точки в уравнении (3) в альтернативной версии модели может привести к особому температурному поведению пористых полимеров, в частности, к сдвигу θ -температуры, который стоит особо изучить, например, для решения актуальной проблемы функционирования ЛИА в условиях низких арктических температур. Однако для этого потребуются другие экспериментальные данные о поведении тех же полимеров в растворителях при различных температурах.

Недавние исследования показали аналогичную микроструктуру и такое же поведение при набухании полиолефиновых пористых сепараторов [20, 21] и сепараторов на основе целлюлозы [22], поэтому можно ожидать, что данная модель будет применима и для этих материалов. Однако для этих полимерных сепараторов она потребует перепараметризации, т.е. других значений параметров $\tilde{\nu}$ и $\tilde{\chi}_\theta$. Чтобы предсказать набухание любого полимера в других растворителях, необходимы (и достаточны) экспериментальные измерения коэффициента набухания в двух разных растворителях. Чтобы свести к минимуму ошибку в прогнозах, эти две пары растворитель-полимер должны иметь сильно различающиеся значения параметра Флори–Хаггинса. Вероятно, для этого надо выбрать растворители с различными химическими группами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках предложенной гипотезы предполагается, что для данного полимера и ряда растворителей левая часть уравнения (2) должна быть линейной функцией параметра Флори–Хаггинса χ . Если это так, то всего два параметра $\tilde{\nu}$ и $\tilde{\chi}_\theta$ вместе с параметрами Флори–Хаггинса для пары ПП-растворитель полностью предсказывают набухание этого полимера.

Предложенный метод определения θ -точки справедлив для любых пористых полимерных пленок-сепараторов и позволяет подобрать для них соответствующий растворитель для повышения их механической стабильности, что важно для длительной эксплуатации ЛИА. Для расчета этих параметров необходимы эксперименталь-

ные измерения коэффициента набухания в двух разных растворителях. Тогда набухание можно предсказать для любого растворителя на основе параметра Флори–Хаггинса, который можно рассчитать с помощью модели UNIFAC-FV [18].

Основные полученные выводы относятся к чистым растворителям, так же как результаты экспериментальных исследований [17], на основе которых была разработана эта модель. Однако в ЛИА часто используется смесь различных карбонатов, в частности этиленкарбонат (ЭК) [23]. Расчеты для ЭК при 25°C с помощью модели UNIFAC-FV дали для него значение параметра Флори–Хаггинса $\chi = 2.063$ [19], близкое к значению $\tilde{\chi}_\theta$ для θ -растворителя, что и объясняет широкое использование этого компонента в качестве растворителя, не вызывающего сильное набухания сепаратора в ЛИА.

Эта модель может быть использована для быстрой оценки совместимости различных пар полимер–растворитель не только в ЛИА, но и для применения в других устройствах, где применяются метаматериалы и возможны деформации полимерных компонент, например, полимерных покрытий на твердых подложках [24]. Однако для изучения таких систем необходимы более совершенная модель и дополнительные экспериментальные измерения.

Предлагаемая модель параметризована на основе данных из работы [17], и демонстрирует хорошую предсказательную способность, потому что требует измерений набухания всего для двух растворителей с известной молекулярной структурой. Эта простота обеспечивает применение данной модели.

Авторы выражают благодарность коллегам из Нью-Джерси Технологического института: Геннадию Гору за экспериментальные измерения толщины и степени набухания ПП пленок в различных растворителях и Маркосу Молине за уточняющие расчеты параметров Флори–Хаггинса для UNIFAC-модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. 368 с.
2. *Дой М., Эдвардс С.* Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998. 440 с.
3. *Tjaden B., Cooper S.J., Brett D.J. et al.* // *Curr. Opin. Chem. Engin.* 2016. V. 12. No. 5. P. 44.
4. *Zhuo M., Grazioli D., Simone A.* // *Electrochim. Acta.* 2021. V. 393. No. 10. Art. No. 139045.
5. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.П.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 344 с.
6. *Huggins M.L.* // *J. Chem. Phys.* 1941. V. 9. No. 5. P. 440.
7. *Flory P.J.* // *J. Chem. Phys.* 1941. V. 9. No. 6. P. 660.
8. *Flory P.J., Orwoll R.A., Vrij A.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1964. V. 86. No. 9. P. 3507.
9. *Flory P.J., Krigbaum W.R.* // *J. Chem. Phys.* 1950. V. 18. No. 8. P. 1086.
10. *Budkov YuA., Kiselev M.G.* // *J. Phys. Cond. Matter.* 2017. V. 32. Art. No. 055101.
11. *Sadeghi A., Nazem H., Reza kazemi M., Shirazian S.* // *J. Mol. Liq.* 2018. V. 263. No. 8. P. 282.
12. *Aryanti P.T.P., Ariono D., Hakim A.N., Wnten I.G.* // *J. Phys. Conf. Ser.* 2018. V. 1090. Art. No. 012074.
13. *Xing, Z., Haibao L., Mokarram H.* // *J. Appl. Polymer Sci.* 2021. V. 138. No. 17. Art. No. 50304.
14. *Adamson A.W., Gast A.P.* Physical chemistry of surfaces. N.Y.: Wiley-Interscience, 1997. 808 p.
15. *Prigogine I., Bellemans A., Naar-Colin C.* // *J. Chem. Phys.* 1957. V. 26. No. 4. P. 751.
16. *Patterson D., Tager A.A.* // *Высокомолек. соед.* 1967. T. 8. № 12. С. 1814.
17. *Gor G., Cannarella J., Leng C.Z. et al.* // *J. Power Sources.* 2015. V. 294. P. 167.
18. *Oishi T., Prausnitz J.M.* // *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 1978. V. 17. No. 13. P. 333.
19. *Maksimov A.V., Molina M., Maksimova O.G., Gor G.Y.* // *ACS Appl. Polymer Mater.* 2023.
20. *Ding L., Zhang C., Wu T. et al.* // *J. Power Sources.* 2022. V. 451. Art. No. 227819.
21. *Ding L., Li D., Du F. et al.* // *J. Power Sources.* 2022. V. 543. Art. No. 231838.
22. *Xie W., Liu W., Dang Y. et al.* // *J. Power Sources.* 2019. V. 417. P. 150.
23. *Aurbach D., Zaban A., Schechter A. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. No. 9. P. 2882.
24. *Gerasimov R.A., Eremeyev V.A., Petrova T.O. et al.* Wave dynamics and mechanics of composites for microstructured materials and metamaterials. V. 59. Berlin: Springer, 2017. P. 35.

Shift of the “coil–globule” transition in porous polymer films

A. V. Maksimov^{a, *}, O. G. Maksimova^a^aCherepovets State University, Cherepovets, 162600 Russia

*e-mail: a_v_maximov@mail.ru

Using the model of Gaussian subchains “beads on a thread”, the reduced parameters of the state equation for porous polypropylene films in various solvents are found. It is shown that to satisfy to experimental data, the coil-globule transition is shifted towards higher values of the Flory–Huggins interaction parameter.

УДК 538.955:537.622.5:537.633.9

ИНДУЦИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ УПОРЯДОЧЕНИЕМ ТИПА ЯФЕТА–КИТТЕЛЯ В ШПИНЕЛЯХ

© 2023 г. А. В. Моцейко¹, *, Н. В. Тер-Оганесян¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южный федеральный университет”, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: moceyko@srfedu.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Показано, что треугольное ферримагнитное упорядочение типа Яфета–Киттеля в шпинелях AB_2X_4 , при котором спины подрешетки А разбиваются на две неколлинеарные субподрешетки, приводит к возникновению электрической поляризации, а кристалл становится мультиферроиком. Предложенный механизм проиллюстрирован расчетом магнитных и магнитоэлектрических свойств $MnCr_2S_4$ с учетом одноионной анизотропии.

DOI: 10.31857/S0367676523702198, EDN: VXBBFR

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллический класс шпинелей с общей химической формулой AB_2X_4 характеризуется богатством составов, что обусловлено широкими возможностями атомного замещения в катионных подрешетках А и В, а также разнообразием возможных анионов: $X = O, S, Se, Te$ [1]. Подрешетка А представляет собой решетку алмаза, а В – пироклора. Вхождение в одну или обе катионные подрешетки ионов переходных металлов приводит к разнообразию магнитных свойств шпинелей за счет различных магнитных взаимодействий внутри или между подрешетками [2, 3].

В последние два десятилетия большой интерес исследователей привлекают мультиферроики – материалы, одновременно демонстрирующие как минимум два из трех типов упорядочения: сегнетоэлектрическое, магнитное и сегнетоэластическое [4]. Чаще всего под термином мультиферроик понимают наличие именно сегнетоэлектрического и магнитного упорядочения, которые могут возникать в результате независимых фазовых переходов (мультиферроики I-го типа), либо сегнетоэлектрическое упорядочение может индуцироваться появлением магнитного упорядочения (мультиферроики II-го типа) [5]. К настоящему времени открыто много мультиферроиков, например, $BiFeO_3$, CuO , $MnWO_4$, либо целых классов соединений, например, $RMnO_3$, RMn_2O_5 (R – редкоземельный элемент) [6, 7], однако потребность в более высоких коэффициентах магнитоэлектрической связи и рабочих температурах стимулирует

дальнейший поиск подобных кристаллических соединений.

Несмотря на разнообразие магнитных свойств шпинелей, в этом кристаллическом классе открыто относительно небольшое количество мультиферроиков и магнитоэлектриков. Текущее состояние исследований в этом направлении систематизировано в недавних обзорах [8, 9]. Возникновение электрической поляризации в большинстве шпинелей–мультиферроиков обусловлено магнитным порядком с мультипликацией магнитной ячейки, подавляющим центр инверсии кристаллической структуры (например, $CoCr_2O_4$, $MnCr_2O_4$, $LiCuVO_4$), либо, как, например, в лакунарных шпинелях AB_4X_8 ($A = Ga, Ge$; $B = V, Mo, Nb, Ta$; $X = S, Se$), структурными фазовыми переходами в нецентросимметричной кристаллической решетке, в которой центр инверсии подавлен упорядочением вакансий [10–13].

Относительно недавно было сначала теоретически предсказано, а затем экспериментально подтверждено возникновение линейного магнитоэлектрического эффекта в шпинелях с магнитным катионом А и антиферромагнитным упорядочением [14–16]. Тетраэдрические нецентросимметричные позиции катионов А в структуре шпинели обуславливают исчезновение центра инверсии при антиферромагнитном фазовом переходе в Co_3O_4 , $MnGa_2O_4$ и $MnAl_2O_4$ и, как следствие, возможность индуцирования электрической поляризации внешним магнитным полем.

Необходимо отметить, что катионы В в структуре шпинели находятся в centrosymmetric положениях, что и ограничивает магнитоэлектрические явления в этом кристаллическом классе, несмотря на богатство магнитных явлений.

Одним из характерных типов магнитного порядка в шпинелях является упорядочение Яфета–Киттеля, возникающее в случае антиферромагнитных взаимодействий А–В и В–В [17], при котором формируется треугольная неколлинеарная структура за счет распада В-подрешетки спинов на две неколлинеарные. Такое магнитное упорядочение не приводит к магнитоэлектрическим взаимодействиям. В данной работе показано, что, если в системе имеются антиферромагнитные взаимодействия А–В и А–А, то возможно возникновение ферримагнитного упорядочения типа Яфета–Киттеля с неколлинеарной подрешеткой А, которое индуцирует электрическую поляризацию, т.е. кристалл становится мультиферроиком. Работа проиллюстрирована объяснением возникновения сложной фазовой диаграммы в координатах температура – магнитное поле и электрической поляризации в мультиферроике MnCr_2S_4 .

УПОРЯДОЧЕНИЕ ТИПА ЯФЕТА–КИТТЕЛЯ

В шпинелях в случае антиферромагнитных обменных взаимодействий между спинами ионов в различных подрешетках А и В (J_{A-B}), а также внутри подрешетки А (J_{A-A}) либо В (J_{B-B}) возможно возникновение неколлинеарных магнитных структур [18]. Наиболее подробно такие магнитные структуры исследованы, как экспериментально, так и теоретически, в случае неколлинеарности в подрешетке В [19–21].

В случае антиферромагнитных взаимодействий J_{A-A} и J_{A-B} может возникать неколлинеарный ферримагнитный порядок, при котором полные намагниченности подрешеток А (\vec{M}_A) и В (\vec{M}_B) антипараллельны, а подрешетка А разбивается на две неколлинеарные подрешетки \vec{M}_{A1} и \vec{M}_{A2} (при этом $\vec{M}_A = \vec{M}_{A1} + \vec{M}_{A2}$) [18]. Такое магнитное упорядочение может быть описано двумя параметрами порядка: намагниченностью $\vec{M} = \vec{M}_A + \vec{M}_B$ и антиферромагнитным параметром порядка $\vec{L} = \vec{M}_{A1} - \vec{M}_{A2}$, преобразующимися по неприводимым представлениям Γ^{4+} и Γ^{5-} пр. гр. $Fm\bar{3}m$, соответственно [14, 22]. Конденсация Γ^{5-} приводит к потере центра инверсии и воз-

никновению магнитоэлектрического взаимодействия

$$L_x (M_y P_z + M_z P_y) + L_y (M_z P_x + M_x P_z) + L_z (M_x P_y + M_y P_x), \quad (1)$$

где \vec{P} – электрическая поляризация, которое обуславливает появление линейного магнитоэлектрического эффекта ниже температуры возникновения антиферромагнитного порядка \vec{L} [14–16]. Однако в случае рассматриваемого треугольного упорядочения типа Яфета–Киттеля одновременно существуют \vec{M} и \vec{L} и кристалл становится мультиферроиком II-го типа, поскольку возникает несобственная электрическая поляризация согласно (1). Таким образом, шпинели с треугольным упорядочением типа Яфета–Киттеля с неколлинеарными спинами в подрешетке А являются мультиферроиками II-го типа. В следующем разделе предложенный механизм индуцирования электрической поляризации использован для объяснения магнитоэлектрических явлений в мультиферроике MnCr_2S_4 .

МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ MnCr_2S_4 МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Мультиферроик MnCr_2S_4 демонстрирует богатые магнитные фазовые диаграммы в координатах температура – магнитное поле и сложные зависимости намагниченности и электрической поляризации от внешнего магнитного поля, что обуславливает значительный интерес исследователей к нему в последние годы [23–27]. С понижением температуры без приложения магнитного поля в MnCr_2S_4 происходит ферримагнитный фазовый переход при $T_C \approx 65$ К, а ниже $T_{YK} \approx 5$ К возникает магнитная структура типа Яфета–Киттеля, в которой подрешетка спинов ионов Mn^{2+} разбивается на две неколлинеарные \vec{S}_{Mn1} и \vec{S}_{Mn2} . При приложении внешнего магнитного поля при низких температурах происходит ряд фазовых переходов, связанных с переориентацией спинов. Одна из фаз характеризуется плато намагниченности и, по-видимому, антипараллельной ориентацией спинов \vec{S}_{Mn1} и \vec{S}_{Mn2} . Для объяснения сложного поведения MnCr_2S_4 в магнитных полях, включая наблюдающиеся аномалии скорости звука при фазовых переходах, в литературе предлагается модель с биквадратичным обменным взаимодействием. Однако такая модель является изотропной, что противоречит экспериментальным данным о наличии магнитной анизотропии в MnCr_2S_4 [28, 29]. Как показано в данной работе, учет одноионной анизотропии позволяет описать магнитную анизотропию MnCr_2S_4 , а также при-

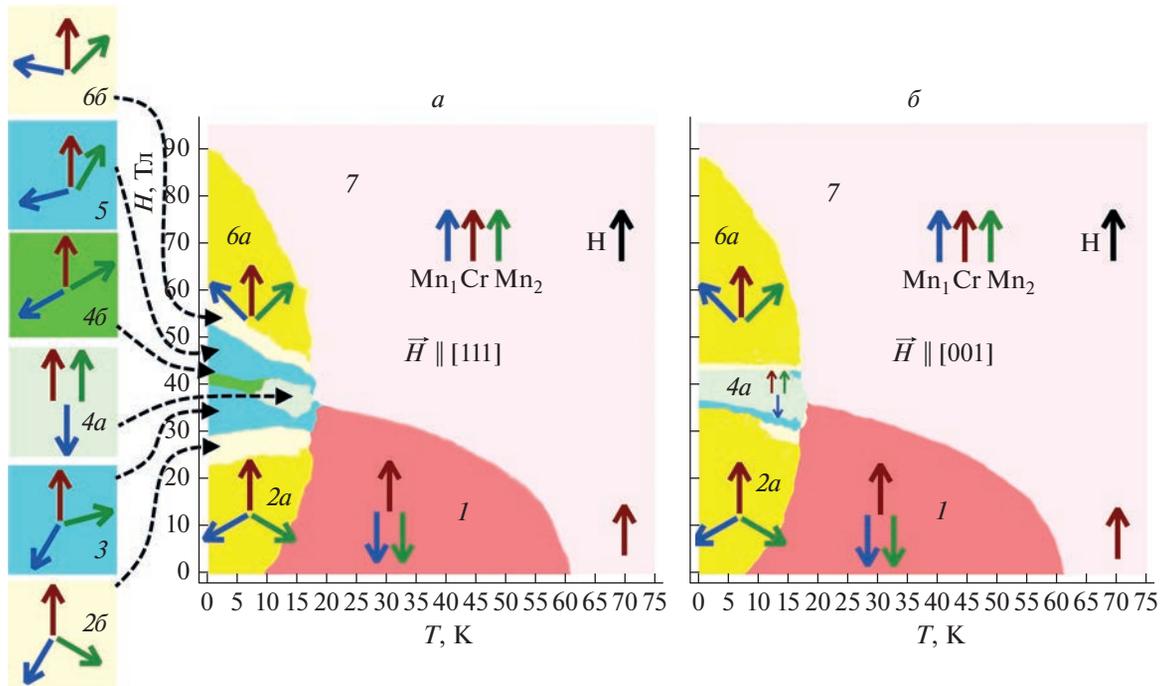


Рис. 1. Рассчитанные H – T фазовые диаграммы MnCr_2S_4 для направления поля вдоль жесткой оси $[111]$ (а) и вдоль легкой оси $[001]$ (б). Взаимная ориентация магнитных моментов подрешеток изображена стрелками: красная – Cr (сонаправлена с приложенным полем), синяя – Mn_1 , зеленая – Mn_2 .

водит к качественному согласию магнитных фазовых диаграмм с экспериментальными литературными данными.

Для моделирования магнитных фазовых переходов в MnCr_2S_4 методом Монте-Карло мы используем обменный гамильтониан

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = \sum_{ij} J_{A-A} (\vec{S}_{A_i} \cdot \vec{S}_{A_j}) + \sum_{ij} J_{B-B} (\vec{S}_{B_i} \cdot \vec{S}_{B_j}) + \sum_{ij} J_{A-B} (\vec{S}_{A_i} \cdot \vec{S}_{B_j}) - g\mu_B \vec{H} \cdot \left(\sum_i \vec{S}_{A_i} + \sum_j \vec{S}_{B_j} \right), \quad (2)$$

где суммирование производится по ближайшим соседним спином \vec{S}_j внутри подрешеток А и В или между ними, гиромагнитный множитель Ланде $g \approx 2$, μ_B – магнетон Бора, \vec{H} – напряженность магнитного поля. Одноионная анизотропия учтена в виде

$$\mathcal{H}_{\text{aniso}} = D_B \sum_{i \in B} (\vec{S}_i \cdot \vec{Z})^2 + D_A \sum_{j \in A} (S_{j_x}^4 + S_{j_y}^4 + S_{j_z}^4), \quad (3)$$

где \vec{Z} – направление локальной оси третьего порядка для атомов подрешетки В, $D_A < 0$ – константа магнитной анизотропии катионов A^{2+} , $D_B > 0$ – константа анизотропии B^{3+} . Тогда полный гамильтониан $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{ex}} + \mathcal{H}_{\text{aniso}}$. Расчет методом Монте-Карло проводился с использованием алгоритма Метрополиса [30] с периодическими граничными условиями для систем с $10 \times 10 \times 10$ куби-

ческих ячеек и количеством шагов на спин 10^3 и $5 \cdot 10^3$ для термализации и усреднения термодинамических свойств, соответственно. Константы обменных взаимодействий $J_{\text{CrMn}} = 0.2672$ мэВ, $J_{\text{CrCr}} = -0.7842$ мэВ, $J_{\text{MnMn}} = 0.2930$ мэВ были взяты из литературных данных [25], а константы магнитной анизотропии имели значения $D_{\text{Mn}} = -0.0028$ мэВ и $D_{\text{Cr}} = 0.029$ мэВ.

Выбранные значения констант магнитной анизотропии приводят к тому, что легкой, промежуточной и жесткой осями являются направления $[001]$, $[110]$ и $[111]$, соответственно, в согласии с экспериментальными данными [28, 29]. Аппроксимация магнитной восприимчивости в парамагнитной фазе в области температура 300–1000 К законом Кюри–Вейсса позволяет определить парамагнитную температуру Кюри–Вейсса $\theta_{\text{CW}} = -29$ К, тогда как экспериментальное значение 12 К [23]. Различия расчетных и экспериментальных значений θ_{CW} , а также определенных ниже температур фазовых переходов T_C и T_{YK} обусловлены, по-нашему мнению, некоторой неточностью экспериментально определенных обменных констант, что, однако, не влияет на качественные результаты, полученные в этой работе.

На рис. 1 показаны рассчитанные фазовые диаграммы в координатах магнитное поле–температура. Фазовая диаграмма H – T ниже 20 К симметрична относительно значения поля около

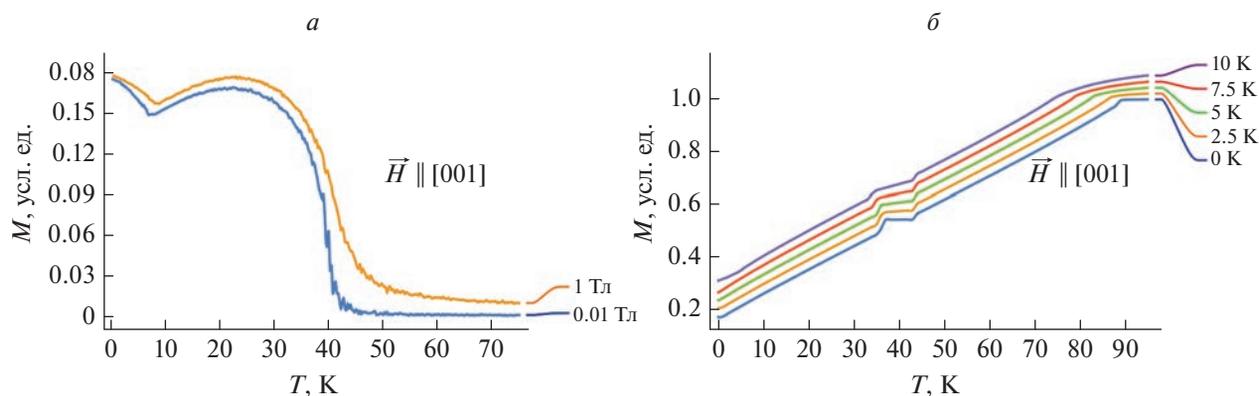


Рис. 2. Рассчитанные зависимости величины намагниченности MnCr_2S_4 для направления магнитного поля вдоль легкой оси $[001]$ от температуры при постоянных полях величиной 0.01 и 1 Тл (*а*); от величины поля H при постоянных температурах до 10 К (*б*). Для удобства восприятия графики намагниченности сдвинуты по оси ординат на величину от 0.04 до 0.16 условных единиц.

40 Тл. На рис. 1*а* наблюдаются следующие фазы: фаза 1 (красный цвет) – ферромагнитный порядок с неупорядоченными поперечными компонентами магнитных моментов ионов Mn^{2+} ; фаза 2*а* (желтый, ниже 25 Тл) – порядок Яфета–Киттеля; фаза 3 (голубой, около 35 Тл) – асимметричное состояние слабого поля; фазы 4*а* и 4*б* (светло-зеленый и зеленый, около 40 Тл) – фазы плато намагниченности с антиферромагнитным вектором упорядочения \vec{L} вдоль и под углом к полю, соответственно; фаза 5 (голубой, около 50 Тл) – асимметричное состояние сильного поля; фаза 6*а* (желтый, выше 55 Тл) – обратная фаза Яфета–Киттеля; фазы 2*б* и 6*б* (светло-желтый) – асимметричные фазы Яфета–Киттеля и ее обратная, соответственно; фаза 7 (светло-розовый) – индуцированное ферромагнитное состояние. Фазы 2*а*, 2*б*, 3, 5, 6*а* и 6*б* сегнетоактивны за счет неколлинеарности магнитных моментов подрешеток Mn, а фазы 1, 4*а*, 4*б* и 7 – несегнетоактивны. На фазовой диаграмме для случая приложения магнитного поля вдоль легкой оси (рис. 1*б*), в отличие от случая промежуточной или жесткой осей (рис. 1*а*), асимметричные состояния подавлены, а фаза 4*а* (плато намагниченности) лежит в широком диапазоне полей. Для случая направления магнитного поля вдоль жесткой оси в асимметричных состояниях 3 и 5, а также в фазе Яфета–Киттеля 2*а* ниже 10 Тл и 5 К, наблюдаются отклонения намагниченности хрома от направления поля на угол примерно 3° – 5° .

На рис. 2*а* показаны расчетные температурные зависимости намагниченности при разных величинах приложенного вдоль $[001]$ магнитного поля, а на рис. 2*б* – рассчитанные зависимости намагниченности от магнитного поля при разных температурах. Отчетливо виден излом наклона $M(T)$ вблизи температуры перехода в треугольное

состояние Яфета–Киттеля при $T_{\text{YK}} \sim 5$ К, а при ~ 25 К намагниченность испытывает максимум, который, однако, экспериментально наблюдается при более высокой температуре ~ 42 К [29].

Результаты наших расчетов зависимости $M(H)$ при низких температурах подтверждают, что фаза 4*а* характеризуется плато намагниченности, которое ярко выражено для случая легкой оси. Ранее в литературе возникновение плато намагниченности в MnCr_2S_4 было объяснено существованием биквадратичного обменного взаимодействия Cr–Mn (результаты соответствующего исследования для промежуточной оси $[110]$ представлены в работе [25]). Наши результаты свидетельствуют о том, что модель с одноионной анизотропией воспроизводит как плато намагниченности, так и фазовые H – T диаграммы со значительно большим количеством деталей (взаимные направления спинов в различных фазах) по сравнению с моделью с биквадратичным взаимодействием. Это, однако, не исключает необходимости учета и биквадратичного обменного взаимодействия.

Намагниченность в фазе плато намагниченности 4*а* обусловлена полностью насыщенными магнитными моментами ионов хрома без каких-либо вкладов от спинов марганца. Среднее молекулярное поле, действующее на каждый спин Mn^{2+} от 12 ближайших соседних спинов Cr, оценивается около 43 Тл. При этом внешнее магнитное поле компенсирует обусловленное антиферромагнитным обменным взаимодействием Cr–Mn молекулярное поле, действующее на спины Mn^{2+} , что разделяет подрешетки Mn и Cr. На это указывают ультразвуковые исследования (ультразвук модулирует расстояние Mn–Cr и соответственно обменное взаимодействие Mn–Cr за счет обменной стрикции): при 40 Тл, в середине плато, звуковые волны распространяются почти без диссипации [27].

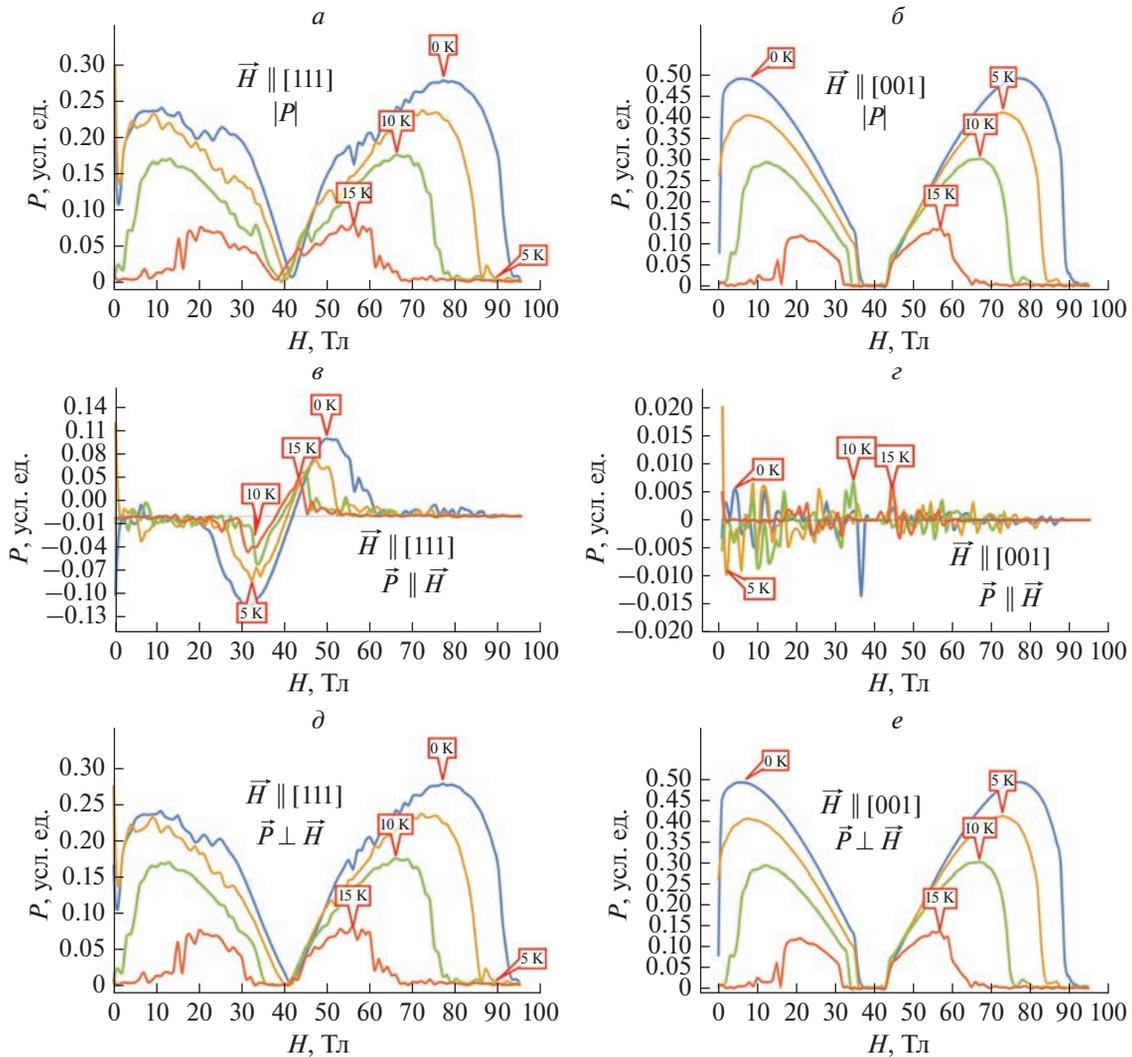


Рис. 3. Рассчитанные зависимости модуля (а, б), параллельной (в, г) и перпендикулярной (д, е) полю составляющих электрической поляризации MnCr_2S_4 от величины поля H при постоянных температурах для направления магнитного поля вдоль жесткой $[111]$ (а, в, д) и легкой $[001]$ (б, г, е) осей.

Проблема формирования основного состояния магнитной системы с плато намагниченности активно исследуется. Она существенна для квантовых фазовых переходов в низкоразмерных системах при абсолютном нуле температуры в магнитных полях (лестницы, квадрумеризованные цепочки, гейзенберговские антиферромагнетики с треугольной решеткой и решеткой кагеме). В случае решеток кагеме плато намагниченности объясняют в терминах кристаллизации огромного многообразия независимых мультимагнетных состояний, локализованных на шестиугольниках фрустрированной решетки [31]. В данной работе показано, что простая модель с одноионной анизотропией допускает возникновение плато намагниченности.

Электрическая поляризация как функция магнитного поля рассчитана с использованием феноменологического взаимодействия (1) и показана на рис. 3. Основной вклад в электрическую поляризацию будут давать спин-зависимые электрические дипольные моменты ионов Mn^{2+} , находящихся в нецентросимметричных положениях [14, 32]. Поэтому вкладом подрешетки Cr в электрическую поляризацию можно пренебречь по сравнению со вкладом подрешетки Mn и положить в выражении (1) $\vec{M} = \vec{M}_{\text{Mn}}$. Согласно феноменологическому взаимодействию (1) максимум на зависимости электрической поляризации от величины магнитного поля возникает при взаимно перпендикулярной ориентации подрешеток Mn_1 и Mn_2 – в фазах Яфета–Киттеля и ее обратной

(фазы 2 и 6). В фазе 4a (плато намагниченности — центральная часть фазовой диаграммы) электрическая поляризация спадает до нуля, так как в ней отсутствует намагниченность подрешетки марганца — она упорядочена чисто антиферромагнитно.

По отношению к магнитному полю поляризация строго перпендикулярна ему в случае его приложения вдоль легкой оси и преимущественно перпендикулярна для случая приложения поля вдоль промежуточной или жесткой осей (наблюдается параллельная составляющая в асимметричных состояниях 3 и 5). Наибольшая величина поляризации наблюдается в случае магнитного поля вдоль легкой оси.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная модель возникновения электрической поляризации в шпинелях при треугольном упорядочении типа Яфета–Киттеля с двумя неколлинеарными субподрешетками в позиции A открывает новый путь поиска мультиферроиков II-го типа в шпинелях. Экспериментально наблюдаемое сложное поведение MnCr_2S_4 в магнитном поле может быть объяснено одноионной магнитной анизотропией. Рассчитанные при помощи метода Монте-Карло фазовые диаграммы MnCr_2S_4 в координатах магнитное поле — температура находятся в качественном согласии с литературными экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание в сфере научной деятельности 2023 г., проект № FENW-2023-0015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krupička S., Novák P. // In: Handbook of magnetic materials. V. 3. North-Holland Publishing Company, 1982. P. 189.
2. van Stapele, Sulphospinel R.P. // In: Handbook of magnetic materials. V. 3. North-Holland Publishing Company, 1982. P. 603.
3. Brabers V.A.M. // In: Handbook of magnetic materials. V. 8. Elsevier, 1995. P. 189.
4. Schmid H. // Ferroelectrics. 1994. V. 162. P. 317.
5. Khomskii D. // Physics. 2009. V. 2. Art. No. 20.
6. Kimura T., Lawes G., Goto T. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. Art. No. 224425.
7. Kimura H., Kobayashi S., Wakimoto S. et al. // Ferroelectrics. 2007. V. 354. P. 77.
8. Sundaresan A., Ter-Oganessian N.V. // J. Appl. Phys. 2021. V. 129. No. 6. Art. No. 060901.
9. Tsurkan V., Von Nidda H.A.K., Deisenhofer J. et al. // Phys. Reports. 2021. V. 926. P. 1.
10. Geirhos K., Krohns S., Nakamura H. et al. // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. No. 22. Art. No. 224306.
11. Schueller E.C., Kitchaev D.A., Zuo J.L. et al. // Phys. Rev. Mater. 2020. V. 4. No. 6. Art. No. 064402.
12. Ruff E., Butykai A., Geirhos K. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. No. 16. Art. No. 165119.
13. Kézsmárki I., Bordács S., Milde P. et al. // Nature Mater. 2015. V. 14. No. 11. P. 1116.
14. Ter-Oganessian N.V. // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 364. P. 47.
15. Saha R., Ghara S., Suard E. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. No. 1. Art. No. 014428.
16. Ghara S., Ter-Oganessian N.V., Sundaresan A. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. No. 9. Art. No. 094404.
17. Lotgering F.K. // Philips Res. Reports. 1956. V. 11. P. 190.
18. Крупицка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Т. 1. М.: Мир, 1976. С. 353.
19. Yao X.Y., Yang L.J. // Front. Phys. 2017. V. 12. No. 3. P. 1.
20. Lyons D.H., Kaplan T.A., Dwight K. // Phys. Rev. 1962. V. 126. No. 2. P. 540.
21. Nii Y., Sagayama H., Umetsu H. et al. // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. No. 19. Art. No. 195115.
22. Izyumov Y.A., Naish V.E., Petrov S.B. // J. Magn. Magn. Mater. 1979. V. 13. No. 3. P. 267.
23. Tsurkan V., Zherlitsyn S., Prodan L., et al. // Sci. Advances. 2017. V. 3. No. 3. Art. No. e1601982.
24. Ruff A., Wang Z., Zherlitsyn S. et al. // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. No. 1. Art. No. 014404.
25. Miyata A., Suwa H., Nomura T. et al. // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. No. 5. Art. No. 054432.
26. Wang J.X., Lin L., Zhang C. et al. // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 117. No. 3. Art. No. 032903.
27. Yamamoto S., Suwa H., Kihara T. et al. // Phys. Rev. B. 2021. V. 103. No. 2. Art. No. L020408.
28. Tsurkan V., Mücksch M., von Nidda H.A.K. et al. // Solid State Commun. 2002. V. 123. No. 8. P. 327.
29. Tsurkan V., Mücksch M., Fritsch V. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. No. 13. Art. No. 134434.
30. Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N. et al. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1087.
31. Capponi S., Derzhko O., Honecker A. et al. // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. No. 14. Art. No. 144416.
32. Sakhnenko V.P., Ter-Oganessian N.V. // J. Phys. Cond. Matter. 2012. V. 24. No. 26. Art. No. 266002.

Electric polarization due to Yafet–Kittel ordering in spinels

A. V. Motseyko^a*, N. V. Ter-Oganessian^a

^aInstitute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: moceyko@sfnu.ru

We show that the triangular Yafet–Kittel magnetic ordering in AB_2X_4 spinels, in which the sublattice A spins are split into two noncollinear sublattices, leads to the appearance of electric polarization, and thus the crystal becomes multiferroic. Calculation of the magnetic and magnetoelectric properties of MnCr_2S_4 considering single-ion anisotropy illustrates the proposed mechanism.

УДК 538.9

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА Nb_2O_5 НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, МАГНИТНО-ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНО-РЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Bi_{0.5}La_{0.5}MnO_{3 \pm \sigma}$

© 2023 г. Д. В. Волков¹, *, А. В. Назаренко², Л. А. Шилкина¹, И. А. Вербенко¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Южный федеральный университет”, Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук”, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: dvvolkov@sfedu.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Представлены результаты исследования твердого раствора на основе $Bi_{0.5}La_{0.5}MnO_{3 \pm \sigma}$, модифицированного Nb_2O_5 . Исследованы структурные, микроструктурные, магнитно-диэлектрические и магнитно-резистивные свойства в широком диапазоне частот и температур. Установлены корреляции между строением керамик, их диэлектрическими свойствами и поведением в магнитном поле.

DOI: 10.31857/S0367676523702204, EDN: NVXXAV

ВВЕДЕНИЕ

Последнее десятилетие характеризуется значительным ростом активности исследователей в области поиска сред, обеспечивающих тесную взаимосвязь сегнетоэлектрической и магнитной подсистем. Такие среды, называемые мультиферроиками, сочетают в себе более одного из возможных видов упорядочений – ферромагнитное (ФМ), сегнетоэлектрическое или сегнетоэластическое [1]. Перспективы их использования в качестве основы элементов микроэлектроники, в частности, для проектирования магниторезистивной памяти, чрезвычайно широки [2]. При этом ассортимент соединений, потенциально пригодных для создания мультиферроиков, весьма ограничен. Магнитный и сегнетоэлектрический параметры порядка в большинстве случаев, характеризуются различной симметрией, исключая возможность линейного магнитоэлектрического взаимодействия [3], а температуры магнитного и сегнетоэлектрического переходов далеки от комнатной и друг от друга, что затрудняет проявление эффектов взаимного фазового переключения [1]. Магнитное упорядочение возможно в соединениях, в состав которых входят катионы с частично заполненным $3d$ -подуровнем (в некоторых случаях $4f$ -подуровнем), что определяет высокую электропроводность и препятствует поляризации сегнетоэлектрической подсистемы [1]. В то же время, особенности механизмов

электропереноса в ряде мультиферроиков, в частности, переход электронов со спинзависимыми состояниями между ФМ областями [4], оказываются крайне перспективны для создания сред с высоким магнитосопротивлением (МС) [4, 5]. К ним относятся и твердые растворы (ТР) на основе манганитов редкоземельных элементов и висмута [6, 7]. В этих ТР наблюдается переход от антиферромагнитного изолирующего состояния, к ФМ проводящему, что сопровождается повышением чувствительности магнитной структуры к внешним воздействиям [7–9]. Кроме того, для систем на основе модифицированных редкоземельных манганитов характерны переходы типа диэлектрик – полупроводник, возможность контроля которых в отдельных слоях посредством магнитного поля активно обсуждается в литературе [7, 8, 10]. Эффекты модифицирования поликристаллических материалов могут оказывать решающее влияние на свойства базовых соединений или ТР как за счет изменения их структуры, например, путем создания примесных уровней в зоне проводимости, так и в результате трансформации диэлектрических свойств межкристаллитных прослоек, что принципиально видоизменяет эквивалентную схему, соответствующую строению диэлектрика.

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбран ТР на основе $Bi_{0.5}La_{0.5}MnO_{3 \pm \sigma}$ модифицированный пентаоксидом Nb. Послед-

ний известен, с одной стороны, как технологическая добавка, облегчающая синтез и спекание сложных оксидов за счет активации процессов диффузии при гетеровалентном замещении ионов; с другой, — как добавка, позволяющая стабилизировать сегнетоэлектрическую фазу в манганитах, обеспечивая дополнительную подвижность зарядовой подсистемы.

Целью данной работы явилось установление закономерностей формирования кристаллической структуры, микроструктуры, магнитных и электрофизических свойств ТР Bi_{0,5}La_{0,5}MnO_{3±σ}, модифицированного Nb₂O₅.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе методом двухстадийного твердофазного синтеза, при подборе оптимальных температур T и времени τ , был получен модифицированный ТР Bi_{0,5}La_{0,5}Mn_{0,98}Nb_{0,02}O_{3±σ}. Синтез проводили при $T_1 = 1075$ К, $\tau = 10$ ч и $T_2 = 1220$ К, $\tau = 10$ ч, с промежуточным помолом в планетарной мельнице в течение 6 ч. Последующее спекание проводили по обычной керамической технологии $T_{сп} = 1295$ К, $\tau = 2.5$ ч. В качестве исходного сырья использовали Bi₂O₃ (99%), Nb₂O₅ (98%), La₂O₃ (99%), Mn₂O₃ (99%). Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3, CoK_α-излучение (схема фокусировки по Брэггу-Брентано). Исследовали измельченную керамику, что позволяло исключить влияние возникающих в процессе ее изготовления поверхностных эффектов, напряжений и текстуры. Параметры элементарной ячейки a , рассчитывали по дифракционным отражениям 111 и 11 $\bar{1}$, наиболее чувствительным к изменению углового параметра (α) в исследуемом интервале дифракционных углов $2\theta = 20^\circ$ – 60° . При больших углах 2θ усиливается диффузное рассеяние, особенно вблизи дифракционных пиков, что при малых искажениях кубической ячейки не позволяет выполнить расчет параметров с большей точностью. Аппроксимация рентгеновских пиков проводилась функцией Лоренца. Погрешности измерений структурных параметров имеют следующие величины: линейных, $\Delta a = \Delta c = \pm(0.002-0.004)$ Å, $\Delta \alpha = \pm 0.05^\circ$ объема, $\Delta V = \pm(0.07-0.1)$ Å³. Определение экспериментальной плотности, $\rho_{эксп}$, образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания в n -октане. Исследование микроструктуры проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования ЮНЦ РАН. Фотографии микроструктуры получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 40. Исследование проводилось на поперечных сколах керамики без проводящего слоя. Съемка осуществлялась в режиме высокого ускоряющего напряжения 20 кВ. Ис-

следование диэлектрических характеристик проведено в интервале температур 80–300 К и диапазоне частот 10^2 – 10^6 Гц с помощью измерителя импеданса WAYNE KERR 6500В. Электрическое сопротивление образцов определяли с помощью измерителя высоких сопротивлений Agilent 4339В и прецизионного измерителя Agilent E4980А при $T = 80$ – 320 К с использованием заливного криостата и встроенного нагревателя. Исследование магнитодиэлектрического эффекта (МД) проводили с помощью прецизионного измерителя Agilent E4980А при $T = 80$ К и постоянной магнитной индукции $B = 0.86$ Тл. Количественной мерой являются магнитодиэлектрический коэффициент и магнитоэлектрический коэффициент диэлектрических потерь ML. Коэффициенты рассчитываются по формулам:

$$MD(B) = \frac{\epsilon'(B) - \epsilon'(0)}{\epsilon'(0)} \times 100\%;$$

$$ML(B) = \frac{\epsilon''(B) - \epsilon''(0)}{\epsilon''(0)} \times 100\%,$$
(1)

где ϵ' и ϵ'' — действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости в присутствии магнитного поля $\epsilon'(B)$, $\epsilon''(B)$ и в его отсутствие $\epsilon'(0)$, $\epsilon''(0)$, измеренные в переменном электрическом поле с круговой частотой $\omega = 2\pi f$ и напряженностью E . Исследование намагниченности проводили на вибрационном магнитометре при комнатной температуре и величине магнитного поля до 17 кЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из результатов рентгеноструктурного анализа следует, что полученные ТР беспримесны и имеют структуру типа перовскита. На рис. 1 представлены дифрактограммы Bi_{0,5}La_{0,5}MnO₃ и Bi_{0,5}La_{0,5}Mn_{0,98}Nb_{0,02}O_{3±δ}, полученные в одинаковых условиях. Для ТР Bi_{0,5}La_{0,5}MnO₃ видно расщепление линий (110)_к, (111)_к и его отсутствие у линии (200)_к, что указывает на ромбоэдрическое (Рэ) искажение перовскитовой ячейки. При этом компоненты мультиплетов, особенно (111)_к, уширены, их профили искажены, вблизи основных линий сосредоточено диффузное рассеяние. Причиной этого может быть неоднородность ТР, который представляет собой смесь Рэ фаз с близкими параметрами ячейки. Слабые сверхструктурные линии соответствуют удвоенному параметру ячейки. Искажения структуры перовскита в случае BiMnO₃ и ТР на его основе могут носить сложный характер за счет как стереохимической активности не поделенной электронной пары Bi³⁺, так и Ян-Теллеровского искажения октаэдрического кислородного окружения Mn³⁺ [11].

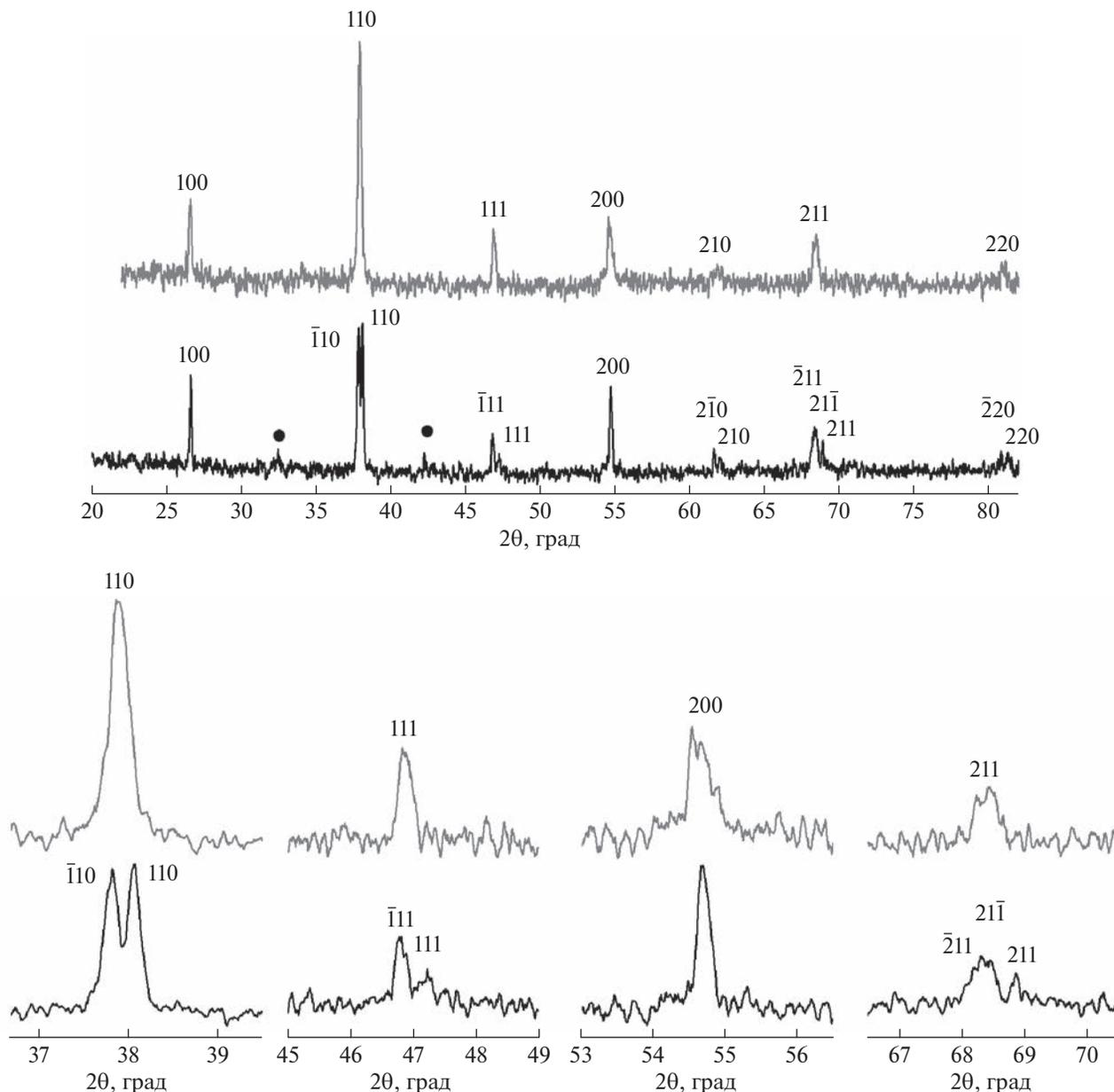


Рис. 1. Дифрактограммы твердых растворов $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ (нижняя) и $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3 \pm \delta$ (верхняя), включающие дифракционные отражения $(110)_K$, $(111)_K$, $(200)_K$, $(211)_K$ в увеличенном масштабе. Точкой отмечены сверхструктурные линии.

В модифицированном ТР мультиплеты $(110)_K$, $(111)_K$ стали одиночными линиями, что указывает на фазовый переход Рэ → К. В то же время одиночная линия 200 стала мультиплетом, изменился и профиль линии $(211)_K$, теперь она представляет собой суперпозицию нескольких линий. Мы полагаем, что появление дополнительных линий в К фазе является следствием модуляции структуры, которая может приводить к появлению очень сильных сателлитов, как, например в [12]. Кроме того, диффузное рассеяние, сосредото-

ченное вблизи дифракционных линий на дифрактограмме $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$, на дифрактограмме $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3 \pm \delta$ трансформировалось в максимумы-сателлиты основных отражений, свидетельствуя о появлении в его структуре ближнего порядка. Можно предположить, что ближний порядок в данной системе реализуется в виде локального порядка, при котором имеет место “распределение атомов в виде субмикрорегионов, различающихся по составу, степени и типу порядка” [13]. Такое предположение осно-

Таблица 1. Структурные параметры твердых растворов $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{3 \pm \sigma}$ и плотности керамики: экспериментальная ($\rho_{\text{эксп}}$), рентгеновская ($\rho_{\text{рент}}$) и относительная ($\rho_{\text{отн}}$)

	Симметрия	a , Å	V , Å ³	$\rho_{\text{эксп}}$, г/см ³	$\rho_{\text{рент}}$, г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %
$x = 0$	P ₃	3.905 $\alpha = 90.37^\circ$	59.55	6.13	7.72	79.43
$x = 0.02$	K	3.911	59.75	6.52	6.81	94.18

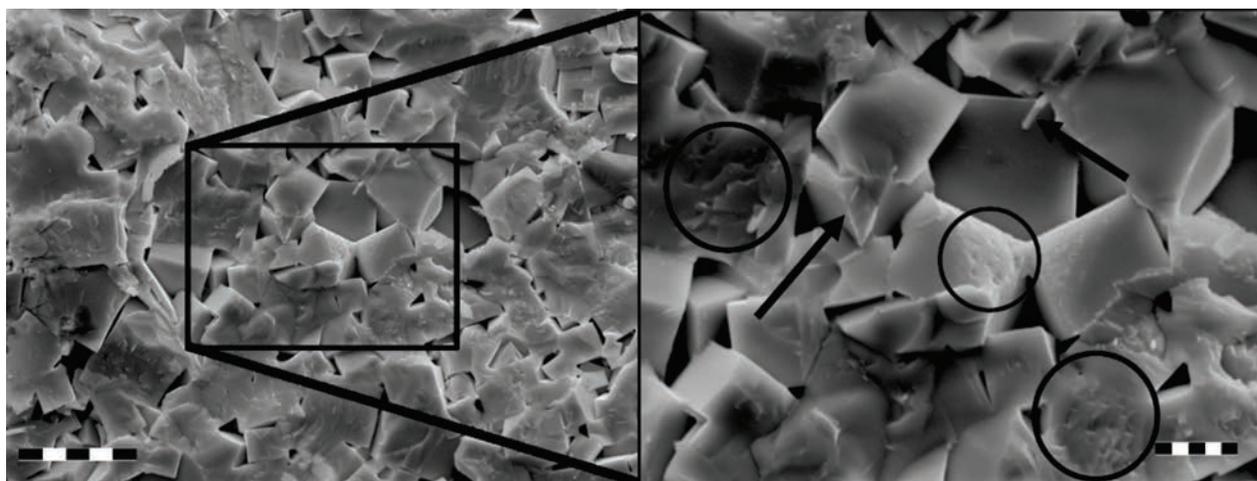
вано на том, что разница электроотрицательностей (ЭО) взаимозамещающих друг друга атомов в А позиции, равная 0.92 (ЭО: La = 1.10, Bi = 2.02, по Л. Полингу) значительно превышает допустимую для образования ТР замещения величину – 0.4 [14, 15].

Значения параметров ячейки и плотности керамики представлены в табл. 1. Сравнение с немодифицированным составом, полученным по той же технологии, показывает, что введение 2 мол. % Nb₂O₅ в ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ приводит к изменению симметрии кристаллической решетки, увеличению параметра ячейки и значительному увеличению плотности керамики (15%).

Анализ микроструктуры (рис. 2) показывает, что керамика обладает плотной и однородной упаковкой зерен. Скол проходит как по объему зерен, так и по их границам (рис. 2, стрелки). Зерна имеют форму правильной четырехугольной призмы с прямыми углами. Заметен упорядоченный рисунок границ зерен. Каждый отдельный кристаллит своими ребрами соприкасается с гранями “соседей”. Правильная форма зерен и наличие четких геометрических граней свидетельствуют о свободном росте кристаллитов и косвенно указывают на присутствие жидкой фазы (ЖФ) при спекании керамики. Стоит отметить, что

подобная форма зерен не характерна для немодифицированного ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3 \pm \sigma$, где зерна принимают форму многогранников [16–18, 29]. Размер зерен оценивался по линейному параметру D – длине наиболее протяженного сечения кристаллита. Разброс D составляет приблизительно от 3 до 10 мкм. Среднее значение D равно 5.44 мкм, медианное – около 5.1 мкм. Распределение по размеру кристаллитов имеет логнормальный характер.

Образование ЖФ в процессе синтеза, очевидно, влияет на характер межзеренных границ и во многом определяет диэлектрические свойства керамики. Катионы Nb, с одной стороны, будучи гетеровалентными заместителями, являются источником дефектов, а также, обладая высоким зарядом и малым радиусом, проявляют высокую диффузионную активность. С другой стороны, катионы Nb могут стать источником ЖФ за счет образования эвтектик, как путем непосредственного участия в их составе, так и, вероятнее, за счет вытеснения на поверхность зерен менее прочно связанных катионов Mn. Определение конкретного механизма требует проведения дополнительных исследований с привлечением атомно-силовой микроскопии.

**Рис. 2.** Микроструктура участка поверхности скола керамики $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ при разном увеличении. Маркер: слева – 10 мкм, справа – 3 мкм.

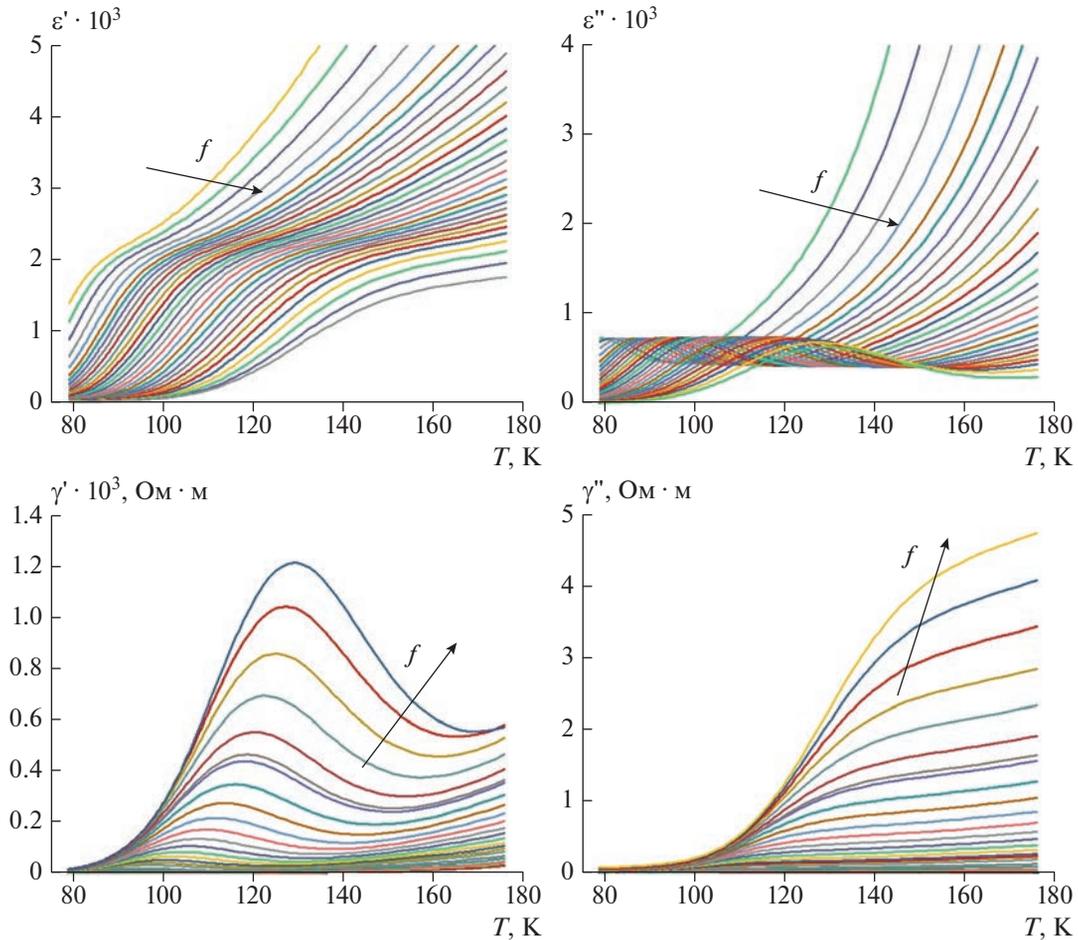


Рис. 3. Зависимости $\epsilon'(T)$, $\epsilon''(T)$, $\gamma'(T)$ и $\gamma''(T)$ для $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ при $T = 80\text{--}180$ К и частотах $f = 10^2\text{--}10^6$ Гц, полученные в режиме охлаждения.

На рис. 3 представлены зависимости $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ в диапазоне $T = 80\text{--}180$ К. На зависимости $\epsilon'(T)$ в широком температурном интервале $80\text{--}140$ К наблюдаются точки перегиба, смещающиеся при увеличении частоты в область более высоких температур. На зависимостях $\epsilon''(T)$ при тех же температурах наблюдаются выраженные максимумы. Подобное поведение диэлектрических характеристик свойственно керамическим материалам с высокой электропроводностью, и связано с накоплением объемного заряда в областях контакта сред с резко различающимися диэлектрическими свойствами в условиях их температурной перестройки, как правило, вызванной накоплением и кластеризацией дефектов [18–20]. Дальнейший рост температуры приводит к резкому увеличению ϵ' , ϵ'' и усилению диэлектрического отклика, что, по всей видимости, также связано с возрастанием проводимости.

Зависимости проводимости γ' и γ'' от температуры представлены на рис. 3. Удельная проводи-

мость γ рассчитывается, исходя из значений ϵ' и ϵ'' по формуле:

$$\gamma = \gamma' + i\gamma'' = i\omega\epsilon_0\epsilon = \omega\epsilon_0(\epsilon'' + i\epsilon'), \quad (2)$$

где $\gamma' = \omega\epsilon_0\epsilon''$ и $\gamma'' = \omega\epsilon_0\epsilon'$ – действительная и мнимая части γ , ϵ_0 – электрическая постоянная.

На графике $\gamma'(T)$ наблюдается максимум проводимости, сдвигающийся в область более высоких температур при повышении частоты измерительного поля. Экстремальный характер зависимости $\gamma'(T)$ свидетельствует об изменении механизма электропроводности в области температур $80\text{--}140$ К. По-видимому, основным механизмом электропроводности в наших объектах является прыжковая проводимость между катионами Mn^{3+} и Mn^{4+} , что согласуется с литературными данными [7, 19, 21, 22, 29]. Данный механизм электропроводности связан с возникновением ферромагнитных поляронов на основе Mn^{4+} , и является спин-зависимым [22]. По мере роста температуры возрастает вклад полупроводниковой проводимости, который, по

всей видимости, будет оставаться преобладающим при T выше 140 К. Воздействие магнитного поля определяет преимущественную ориентацию поляронов, облегчая электронные переходы между одинаковыми состояниями, что и проявляется в эффекте отрицательного колоссального магнитосопротивления [22].

Удельное электрическое сопротивление в исследуемых ТР при $T = T_{\text{комн}}$ значительно выше, чем для немодифицированного ТР, а при $T = 80$ К разница достигает нескольких порядков $\rho \approx 1.1 \cdot 10^9$ и $8 \cdot 10^4$ Ом · см [23]. Изменение характера электропроводности в гетерофазном материале, как было показано в [24], может оказывать существенное влияние как непосредственно на магнитоёмкость, обусловленную магнитоэлектрической связью, так и на величину эффектов, обусловленных сочетанием МС и Максвелл–Вагнеровской поляризации.

Известно [18, 25], что в $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_{3 \pm \sigma}$ наблюдается сравнительно сильный МД $\approx 22\%$. На рис. 4а представлены зависимости ϵ' и ϵ'' от частоты f при $T = 80$ К в отсутствие и присутствии внешнего магнитного поля $B = 0.86$ Тл. Видно, что под действием магнитной индукции B происходит сдвиг $\epsilon'(f)$ в область более высоких частот. Во всем измеренном диапазоне коэффициенты МД > 0 и МЛ > 0 . Максимальное значение для МД, равное 28%, достигается в области резкого уменьшения ϵ' . Экстремум МЛ, равный 29%, совпадает с частотой минимума, наблюдаемого на зависимости $\epsilon''(f)$, минимальное же значение МЛ наблюдается вблизи максимума ϵ'' . Такое поведение может быть связано с динамическим усилением МД вследствие управляемой магнитным полем диэлектрической релаксации, вызванной Максвелл–Вагнеровской поляризацией [18, 26].

Исследование намагниченности показало, что полученные ТР при $T = T_{\text{комн}}$ являются парамагнетиками, никакого насыщения намагниченности при приложенном магнитном поле не наблюдалось. Этот результат согласуется с работами [7, 27, 28], где авторы пришли к выводу, что в немодифицированных ТР $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3 \pm \sigma}$ реализуется смешанное состояние, при котором ФМ кластеры находятся в парамагнитной матрице. С понижением температуры происходит упорядочение ФМ кластеров, в немодифицированном ТР температура перехода в ФМ фазу составляет 120 К. Нами было обнаружено, что при охлаждении до $T = 80$ К и приложении внешнего магнитного поля, в исследуемых ТР наблюдается отрицательное МС, рис. 4б, которое рассчитывается по формуле:

$$\text{МС} = (\rho_B - \rho_0) \cdot 100\% / \rho_0, \quad (3)$$

где ρ_B , ρ_0 – удельные сопротивления в присутствии и в отсутствие магнитного поля.

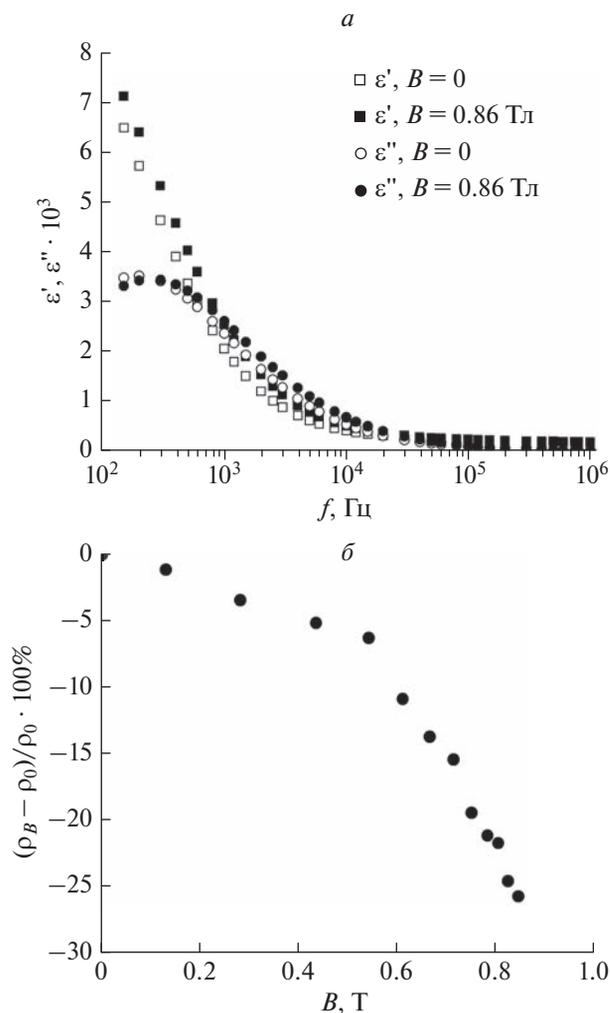


Рис. 4. Зависимость ϵ' , ϵ'' от $f = 10^2$ – 10^6 Гц, в присутствии и отсутствии внешнего магнитного поля B (а). Зависимость МС от B при 80 К. $\rho(B) - \rho(0)$ – изменение сопротивления (б); $\rho = \rho(0)$ – удельное сопротивление в отсутствие поля.

Определенные в эксперименте значения достигают 28% при $T = 80$ К и $B = 0.86$ Тл, что ниже, чем ранее наблюдалось для $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_{3 \pm \sigma}$ [7]. При введении катионов Nb, если считать, что он встраивается в структуру перовскита, на что косвенно указывает изменение симметрии ТР, происходит, с одной стороны, некоторое разбавление магнитной подрешетки, с другой – стабилизация степени окисления марганца. Катионы Nb, обладая высоким поляризующим действием, “оттягивают” на себя электронную плотность, препятствуя тем самым реализации дополнительных валентных возможностей марганца, в этом смысле, их влияние аналогично влиянию кислот Льюиса. Снижение концентрации Mn^{4+} приводит резкому уменьшению вероятности “прыжков” электронов между Mn^{3+} и Mn^{4+} подавляя магнитозависи-

мую компоненту электропроводности. В то же время Nb^{5+} , обладая более высоким зарядом по отношению к В-катионам исходного ТР, выступает донором электронов и может существенно влиять на характер не зависящей от магнитного поля полупроводниковой электропроводности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение пентаоксида Nb сказывается на кинетике спекания $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{3\pm\sigma}$ и приводит к значительному повышению плотности относительно немодифицированного ТР. Обнаруженный МД, по всей видимости, является следствием наличия в ТР отрицательного МС и Максвелл–Вагнеровской поляризации. Снижение отрицательного МС относительно $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_{3\pm\sigma}$ при введении пентаоксида Nb обусловлено стабилизацией валентных состояний Mn, снижением доли катионов Mn^{4+} и нарушением сверхобменного взаимодействия между Mn^{3+} и Mn^{4+} , ответственного за возникновение ферромагнитного порядка.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание в сфере научной деятельности 2023 г., проект № FENW-2023-0010/(Г30110/23-11-ИФ)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aizu K. // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. P. 754.
2. Morgunov R.B., Dmitriev A.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. V. 80. P. 591.
3. Смоленский Г.А., Чупис И.Е. // УФН. 1982. Т. 137. № 3. С. 415.
4. Yuewei Y., Qi L. // J. Materiomics. 2017. V. 3. No. 4. P. 245.
5. Ming L., Shandong L., Ogheneyunume O. et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. Art. No. 222509.
6. Kadomtseva A.M., Krotov S.S., Popov Yu.F. et al. // Low. Temp. Phys. 2006. V. 32. Art. No. 709.
7. Takashi O., Haruo S., Hiromasa T. et al. // Japan. J. Appl. Phys. 2006. V. 45. No. 11. P. 8666.
8. Ahmed A.M., Mohamed H.F. // Low Temp. Phys. 2014. V. 40. P. 539.
9. Kimura T., Kawamoto S., Yamada I. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. Art. No. 180401.
10. Dovydas K., Kestutis M., Dalis B. et al. // J. Sol-Gel Sci. Tech. 2020. V. 93. P. 650.
11. Дунаевский С.М. // ФТТ. 2001. Т. 43. № 12. С. 2161; Dunaevski S.M. // Phys. Solid State. 2001. V. 43. No. 12. P. 2257.
12. Abakumov A.M., Batuk D., Hadermann J. et al. // Chem. Mater. 2011. V. 23. No. 2. P. 255.
13. Силов В.М. // РЭНСИТ. 2011. Т. 3. № 1. С. 34.
14. Полинг Л. // Журн. Америк. хим. общ. 1932. Т. 54. № 9. С. 3570.
15. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 251 с.
16. Волков Д.В., Вербенко И.А., Шилкина Л.А. // Труды симп. "LFRM". 2020. Т. 1. С. 92.
17. Volkov D.V., Pavelko A.A., Nagaenko A.V. et al. // Ferroelectrics. 2022. V. 592. No. 1. P. 143.
18. Павленко А.В., Турик А.В., Резниченко Л.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. № 1. С. 47; Pavlenko A.V., Turik A.V., Reznichenko L.A. et al. // Tech. Phys. Lett. 2013. V. 39. No. 1. P. 78.
19. Husain S., Bhat I., Khan W. et al. // Solid State Commun. 2013. V. 157. No. 29. P. 29.
20. Jin S., Tiefel T.H., McCormack M. et al. // Science. 1994. V. 264. P. 413.
21. Lin Y.Q., Wu Y.J., Chen X.M. et al. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. Art. No. 054109.
22. Гудин С.А., Солин Н.И. // ЖЭТФ. 2020. Т. 157. № 4. С. 648; Gudín S.A., Solin N.I. // JETP. 2020. V. 130. No. 4. P. 543.
23. Пащенко А.В., Пащенко В.П., Прокопенко В.К. и др. // ФТТ. 2013. Т. 55. № 6. С. 1074; Pashchenko A.V., Pashchenko V.P., Prokopenko V.K. et al. // Phys. Solid State. 2013. V. 55. No. 6. P. 1159.
24. Catalan G. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. Art. No. 102902.
25. Павленко А.В., Турик А.В., Резниченко Л.А. // ФТТ. 2014. Т. 56. № 6. С. 1093; Pavlenko A.V., Turik A.V., Reznichenko L.A. // Phys. Solid State. 2014. V. 56. No. 6. P. 1137.
26. Asish K., Ranjith R., Kundys B. et al. // Appl. Phys Lett. 2008. V. 93. Art. No. 052906.
27. Тарасенко Т.Н., Кравченко З.Ф., Мазур А.С. и др. // Физ. и техн. выс. давл. 2013. Т. 23. № 4. С. 48.
28. Karoblis D., Zarkov A., Kareiva A. et al. // J. Sol-Gel Sci. Tech. 2020. V. 93. P. 650.
29. Kochur A.G., Kozakov A.T., Nikolskii A.V. et al. // Phys. Solid State. 2013. V. 55. No. 4. P. 743.

Effect of Nb_2O_5 on phase formation, magnetic-dielectric and magnetic-resistive correlation of solid solutions $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_{3\pm\sigma}$

D. V. Volkov^a, *, A. V. Nazarenko^b, L. A. Shilkina^a, I. A. Verbenko^a

^aInstitute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

^bFederal Research Centre Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, 344006 Russia

*e-mail: dvvolkov@sfned.ru

We presented the results of the study of solid solutions based on $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_{3\pm\sigma}$ modified Nb_2O_5 . Structural, microstructural, magnetic-dielectric and magnetic-resistive correlation in a wide range of frequencies and temperatures are investigated. Correlations between the structure of ceramics, their dielectric properties and behavior in a magnetic field are established.

УДК 538.9

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$

© 2023 г. Е. В. Глазунова^{1, *}, Л. А. Шилкина¹, А. В. Нагаенко²,
И. А. Вербенко¹, Л. А. Резниченко¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Южный федеральный университет”, Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Южный федеральный университет”, Институт высоких технологий и пьезотехники, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: kate93g@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Методом твердофазного синтеза и спекания по обычной керамической технологии получены беспримесные твердые растворы системы $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ с $0.05 \leq x \leq 0.50$. В интервале $0.25 < x < 0.35$ обнаружен морфотропный фазовый переход из ромбоэдрической фазы в кубическую. Показано различие в симметрии материала при “масштабировании” (увеличении массы синтезированного продукта). Установлено влияние $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ на характер формирования зеренной структуры.

DOI: 10.31857/S0367676523702216, EDN: KETQSP

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее важных направлений в материаловедении является физика мультиферроиков. Однако синтез мультиферроиков сопряжен с рядом технологических проблем, а также кристаллографических и кристаллохимических особенностей. Например, при получении одного из наиболее известных сегнетомагнетиков – BiFeO_3 возникают некоторые трудности. Его тяжело получить в виде чистого соединения (без примесей), так как он находится на границе устойчивости перовскитной структуры [1–3]. Кроме того, он имеет низкий уровень магнитоэлектрических взаимодействий, обусловленный, с одной стороны, особенностями магнитной и кристаллической структур, а с другой, – большой разницей между температурами антиферромагнитного и сегнетоэлектрического (СЭ) фазовых переходов. С этой точки зрения наиболее интересны такие мультиферроики, как $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (температура Кюри, $T_C \sim 380$ К и температура Нееля, $T_N \sim 150$ К) и $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ ($T_C \sim 180$ К и $T_N \sim 350$ К), которые в сочетании с друг другом могут позволить сблизить температуры магнитного и сегнетоэлектрического упорядочений [4–7]. Данные соединения в настоящее время недостаточно изучены, имеются противоречия в литературных данных как по поводу кристаллической структуры этих ве-

ществ, так и по поводу их диэлектрических свойств [8, 9], что к тому же усугубляется критической зависимостью их фазового состава, структуры и свойств от термодинамической предыстории (условий получения) [10, 11].

В связи с этим, целью данной работы является установление закономерностей фазообразования твердых растворов (ТР) многокомпонентной системы $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования стали ТР тройной системы $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ с $0.05 \leq x \leq 0.50$ с шагом $\Delta x = 0.05$. В качестве исходного сырья использовались: Bi_2O_3 (99%), PbO (98%), Fe_2O_3 (99%), WO_3 (99.9%), Nb_2O_5 (98%). Изготовление ТР осуществляли методом двухстадийного твердофазного синтеза, в рамках которого образцы подвергались ступенчатому обжигу (первый синтез, $T_{\text{синт } 1}$, и второй синтез, $T_{\text{синт } 2}$) с промежуточным помолом и перемешиванием после каждого обжига. Выбор оптимальных режимов изготовления проводился на серии опытных (экспериментальных) образцов путем варьирования температур обжига и последующим рентгеновским контролем фазового состава, а также определением относительной

плотности ($\rho_{\text{отн}}$) образцов. Оптимальными режимами синтеза были выбраны $T_{\text{синт } 1} = 800^\circ\text{C}$; $T_{\text{синт } 2} = 850^\circ\text{C}$; $\tau_{\text{синт } 1} = \tau_{\text{синт } 2} = 10$ ч. Оптимальные температуры спекания составили $T_{\text{сп}} = 870\text{--}890^\circ\text{C}$ (в зависимости от состава), время спекания $\tau_{\text{сп}} = 2$ ч.

Рентгеновские исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3 на отфильтрованном CoK_α -излучении с фокусировкой по Брэггу–Брентано. Содержание примесных фаз оценивалось по относительной интенсивности их сильной линии $(I/I_1) \cdot 100$, где I – интенсивность сильной линии примесной фазы, I_1 – интенсивность сильной линии фазы со структурой типа перовскита. Для расчета структурных параметров (линейных – a , b , c , угловых – α , β , объема – V ячейки перовскита) использовались стандартные методики. Точность определения параметров перовскитной ячейки: линейных $\Delta a = \Delta c = \Delta b = \pm 0.003 \text{ \AA}$; угловых $\Delta\alpha = \Delta\beta = \pm 0.05^\circ$; объема $\Delta V = \pm 0.05 \text{ \AA}^3$.

Определение экспериментальной (кажущейся) плотности ($\rho_{\text{эксп}}$) образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания, где в качестве жидкой среды использовали n -октан. Расчет рентгеновской (теоретической) плотности ($\rho_{\text{рентг}}$) производили по формуле: $\rho_{\text{рентг}} = 1.66 \frac{MZ}{V}$, где Z – число формульных единиц в одной элементарной ячейке, M – молекулярная масса, V – объем перовскитной ячейки в Å^3 . Относительную плотность ($\rho_{\text{отн}}$) рассчитывали по формуле

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{эксп}}}{\rho_{\text{рентг}}} \times 100\%.$$

Микроструктуру спеченных керамик оценивали на сколе образца с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390L с системой микроанализаторов фирмы Oxford Instruments.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При получении ТР системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$: опытных образцов (1 г) и серийных образцов (50 г) был проведен подбор оптимальных условий фазообразования (получение керамики с наименьшим содержанием примесной фазы, и наибольшей относительной плотностью), результат которого показан в табл. 1–3. Из табл. 1 видно, что при температурах первого синтеза ниже 750°C в ТР исследуемой системы формируются примесные фазы характерные для BiFeO_3 : $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [12, 13]. При повышении температуры до 800°C и при увеличении концентрации компонентов x эти примесные фазы исчезают и формируется фаза пирохлора, которая представляет

собой $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ и ТР на его основе. В табл. 2 представлен результат оптимизации условий второго синтеза ТР. Показано, что при $T_2 = 850^\circ\text{C}$ примесная фаза исчезает практически во всех соединениях за исключением $x = 0.30$ и $x = 0.50$. Выявлено, что после спекания примесные фазы $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ формируются только в ТР близких к BiFeO_3 ($x = 0.05$). Интенсивность сильных линий этих фаз не превышает 5–7% от интенсивности основной линии перовскитной фазы. В ТР с $x > 0.05$ после спекания примесные фазы отсутствуют.

Рентгеноструктурный анализ также показал, что в системе $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ происходит морфотропный фазовый переход из ромбоэдрической фазы (Рэ) в кубическую (К) в интервале $0.25 < x < 0.35$, характеризующийся сосуществованием Рэ и К фаз. Структура ТР с $x = 0.35$ имеет слабое искажение элементарной ячейки относительно кубической и не приводит к трансформации уширенных одиночных дифракционных линий в мультиплеты, поэтому симметрия этого ТР обозначена нами как псевдокубическая (Пск). ТР с $x > 0.35$ имеют кубическую симметрию.

На фрагментах рентгенограмм, включающих линии $(111)_\text{к}$ и 200 (см. рис. 1а и 1б), видно, что при изготовлении серийных образцов (рис. 1б) наблюдается трансформация реальной структуры керамики по сравнению с опытными образцами (рис. 1а), вплоть до изменения симметрии усредненной элементарной ячейки. Так, например, в опытном образце с $x = 0.10$ (рис. 1а) рентгеновские линии 111 и 200 просто уширены, а в серийном образце (рис. 1б) четко видна модуляция в направлении $\langle 111 \rangle$ (симметричные диффузные максимумы) и раздвоение линии 200. В опытном образце при $x = 0.20$ линия 111 двойная, а при $x = 0.25$ она состоит из нескольких близко расположенных линий, при этом появляется модуляция в направлении $\langle 100 \rangle$ (диффузные максимумы в основании линии 200). При спекании серийной партии образцов с $x = 0.20, 0.25$ модуляция разрушается, и диффузное рассеяние вблизи рентгеновских линий 111 и 200 только свидетельствует о сегрегации атомов одного сорта.

В результате оптимизации условий спекания показано, что лучшей спекаемостью обладают ТР из интервала концентраций $0.25 \leq x \leq 0.45$. Это может быть обусловлено тем, что здесь происходит морфотропный фазовый переход, способствующий интенсификации диффузионных процессов и массопереносу. Также, на примере ТР с $x = 0.05$ и $x = 0.50$ показано, что применение механоактивации (МА) к пресс-порошку перед спеканием позволяет повысить относительную плотность керамики на 5–10% (табл. 3).

Таблица 1. Относительная интенсивность, $I_{отн}$, примесных фаз в ТР системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$, полученных после первого обжига (первый синтез)

Первый синтез	Опытные образцы		Серийные образцы
	$T_{\text{синт 1}} = 750^\circ\text{C}$	$T_{\text{синт 1}} = 800^\circ\text{C}$	$T_{\text{синт 1}} = 800^\circ\text{C}$
	$I_{отн}, \%$ (примесной фазы)		
$x = 0.05$	50 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 26 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	<1 пироклор*	4 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$
$x = 0.10$	42 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 22 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	7 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$	10 Bi_2O_3
$x = 0.15$	20 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 15 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	14 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 8 пироклор	<1 пироклор
$x = 0.20$	17 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 10 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	10 пироклор	<1 Bi_2O_3 <1 пироклор
$x = 0.25$	18 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 15 пироклор	9 пироклор	14 пироклор
$x = 0.30$	16 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 14 пироклор	10 Bi_2O_3 11 пироклор	8 пироклор
$x = 0.35$	12 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 15 пироклор	10 пироклор	9 пироклор
$x = 0.40$	15 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 16 пироклор	8 пироклор	5 Bi_2O_3 11 пироклор
$x = 0.45$	12 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 25 пироклор	4 Bi_2O_3 8 пироклор	<1 Bi_2O_3 7 пироклор
$x = 0.50$	8 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 25 пироклор	11 пироклор	11 пироклор

* Пироклор состава $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ и ТР на его основе.

Таблица 2. Относительная интенсивность, $I_{отн}$, примесных фаз в ТР системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$, полученных после второго обжига (второй синтез)

Второй синтез	Опытные образцы		Серийные образцы
	$T_{\text{синт 1}} = 750^\circ\text{C}$ $T_{\text{синт 2}} = 800^\circ\text{C}$	$T_{\text{синт 1}} = 800^\circ\text{C}$ $T_{\text{синт 2}} = 850^\circ\text{C}$	$T_{\text{синт 1}} = 800^\circ\text{C}$ $T_{\text{синт 2}} = 850^\circ\text{C}$
	$I_{отн}, \%$ (примесной фазы)		
$x = 0.05$	8 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 2 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	0	0
$x = 0.10$	16 Bi_2O_3	0	0
$x = 0.15$	7 Bi_2O_3 3 пироклор*	4 пироклор	0
$x = 0.20$	0	0	0
$x = 0.25$	10 пироклор	4 пироклор	0
$x = 0.30$	9 пироклор	7 пироклор	5 пироклор
$x = 0.35$	6 пироклор	0	0
$x = 0.40$	5 пироклор	5 пироклор	0
$x = 0.45$	5 пироклор	5 пироклор	0
$x = 0.50$	6 пироклор	5 пироклор	4 пироклор

* Пироклор состава $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ и ТР на его основе.

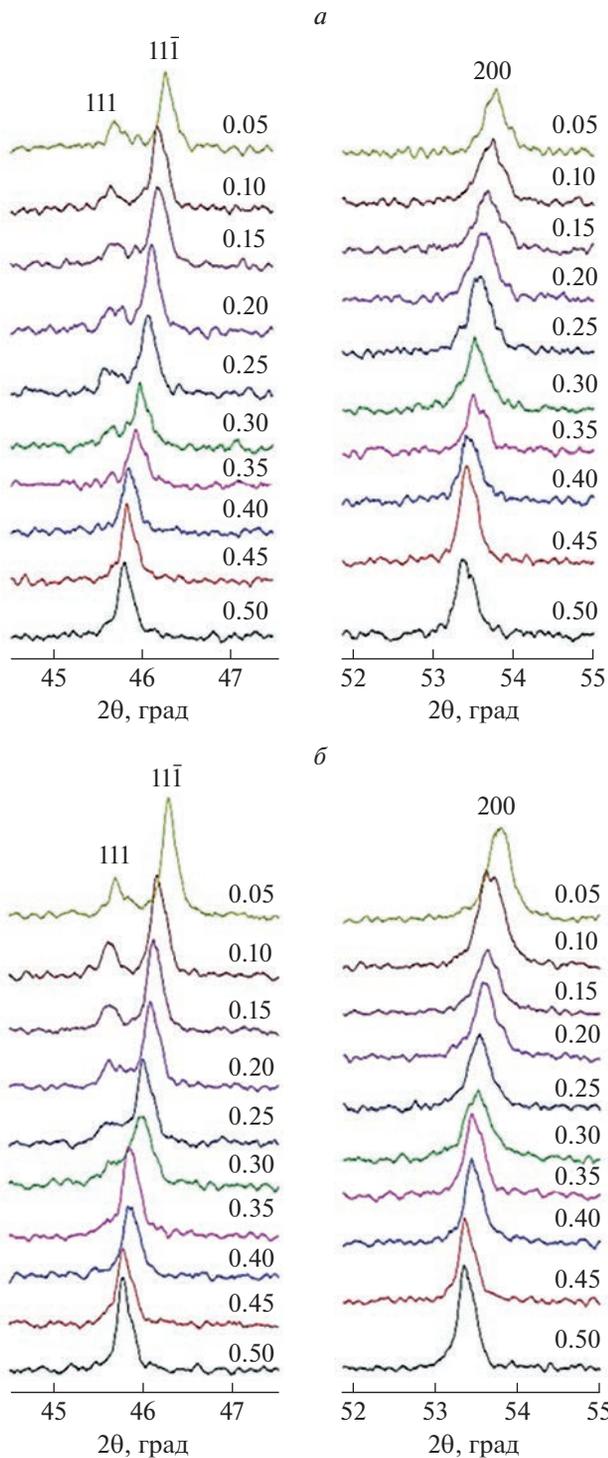


Рис. 1. Отдельные дифракционные линии 111 и 200 ТР системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ для опытных (а) и серийных (б) образцов.

В табл. 4 показано сравнение параметра (a), элементарной ячейки, полуширины линии 200 (b_{200}) и относительной плотности керамик, $\rho_{\text{отн}}$

для опытных и серийных образцов. В интервале $0.30 \leq x \leq 0.35$ по значениям $b_{200}(x)$ для опытных образцов заметен инвариантный эффект, обычно сопровождающий структурную перестройку, при этом увеличение b_{200} , не наблюдается. В серийных образцах, наоборот, $b_{200}(x)$ при $x = 0.3$ имеет локальный максимум, соответствующий сосуществованию двух фаз. Параметр a в серийных образцах имеет два участка поведения, близкого инвариантному эффекту в интервалах $x: 0.25 \leq x \leq 0.30$ и $0.35 \leq x \leq 0.40$. Разный характер изменения a и b_{200} в опытных и серийных образцах свидетельствует о неоднородности ТР, связанной с образованием сегрегаций атомов одного сорта, которые происходят вблизи дефектов структуры [14].

Изменение $\rho_{\text{отн}}$ (табл. 4) свидетельствует о том, что ТР с $x = 0.20$ является смесью двух Рэ фаз с разными параметрами ячейки, что, по-видимому, и приводит к заметному снижению плотности керамики.

На рис. 2 представлены фрагменты микроструктуры керамик системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$. Для всех микроструктур ТР системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ характерна неоднородная картина с хаотической упаковкой кристаллитов (рис. 2). Габитус зерен – неправильные многогранники. По мере увеличения x появляются зерна в виде параллелепипедов ($x = 0.50$, выделены штриховыми линиями). Указанная форма зерен свидетельствует о том, что спекание происходит в присутствии жидкой фазы (ЖФ), количество которой увеличивается по мере насыщения системы компонентами, дающими легкоплавкие эвтектики (PbO , WO_3 , Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , Fe_2O_3) в различных соотношениях друг с другом [15–17]. По мере увеличения x до 0.30 (рис. 3) средний размер зерен меняется немонотонно с максимумом при $x = 0.15$. Наиболее рыхлая, дефектная структура наблюдается при $x = 0.20$, что объясняет снижение плотности этих ТР и может быть связано, как указано выше, с формированием двух Рэ фаз с разными параметрами ячейки. Увеличение x до 0.35 приводит к уплотнению зеренной структуры, что, по-видимому, связано как с ростом разнообразия катионов, положительно влияющим на кинетику спекания [18], так и с увеличением количества ЖФ в системе, которая способствует интенсификации усадки и позволяет получить керамику с высокой плотностью и малой остаточной пористостью. Немонотонное изменение размера зерен ТР системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ в интервале $0.05 \leq x \leq 0.30$ свидетельствует о возможных структурных перестройках. При переходе в кубическую фазу размер зерен выравнивается, а микроструктура становится более однородной.

Таблица 3. Относительная плотность, $\rho_{отн}$, ТР системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ после спекания

Спекание							
		Опытные образцы				Серийные образцы	
$T_{сп}; \tau_{сп} - 2ч$		870°C	880°C	890°C	900°C	870°C	890°C
		$\rho_{отн}, \%$					
$x = 0.05$	Без МА	91.4	91.2	90.3	–	90.0	–
	МА	92.2	–	93.7	–	94.1	–
$x = 0.10$		82.5	83.6	92.3		–	92.3
$x = 0.15$		76.0	75.8	89.7	89.4	–	90.3
$x = 0.20$		80.2	80.8	82.6	82.3	–	82.1
$x = 0.25$		86.4	–	93.6	–	–	94.2
$x = 0.30$		93.1	–	95.3	96.6	–	94.2
$x = 0.35$		91.6	–	94.2	94.0	–	94.2
$x = 0.40$		89.7	–	93.1	93.0	–	92.6
$x = 0.45$		89.3	–	93.0	93.5	–	93.8
$x = 0.50$	Без МА	81.7	–	87.7	87.8	–	87.0
	МА	–	–	94.4	–	–	95.4

МА – механоактивация.

Таблица 4. Параметр, a , элементарной ячейки, полуширина линии 200, b_{200} , и относительная плотность керамики, $\rho_{отн}$, ТР системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ для опытных (оп.) и серийных (сер.) образцов

x	Симметрия		$a, \text{Å}$		$b_{200}, (^\circ)$		$\rho_{отн}, \%$	
	оп.	сер.	оп.	сер.	оп.	сер.	оп.	сер.
0.05	Рэ	Рэ	3.967	3.966	0.28	0.31	90.3	89.8
0.10	Рэ	Рэ	3.970	3.973	0.33	0.34	92.3	92.3
0.15	Рэ	Рэ	3.970	3.976	0.34	0.32	89.7	90.3
0.20	Рэ	Рэ	3.976	3.978	0.31	0.30	82.6	82.1
0.25	Рэ + К	Рэ + К	3.979	3.983	0.31	0.29	93.6	94.2
0.30	Рэ + К	Рэ + К	3.983	3.984	0.31	0.31	95.3	94.2
0.35	Пск	Пск	3.983	3.988	0.28	0.25	94.2	94.2
0.40	К	К	3.988	3.988	0.27	0.24	92.9	92.6
0.45	К	К	3.989	3.994	0.23	0.22	94.0	93.8
0.50	К	К	3.992	3.994	0.27	0.23	87.7	87.0

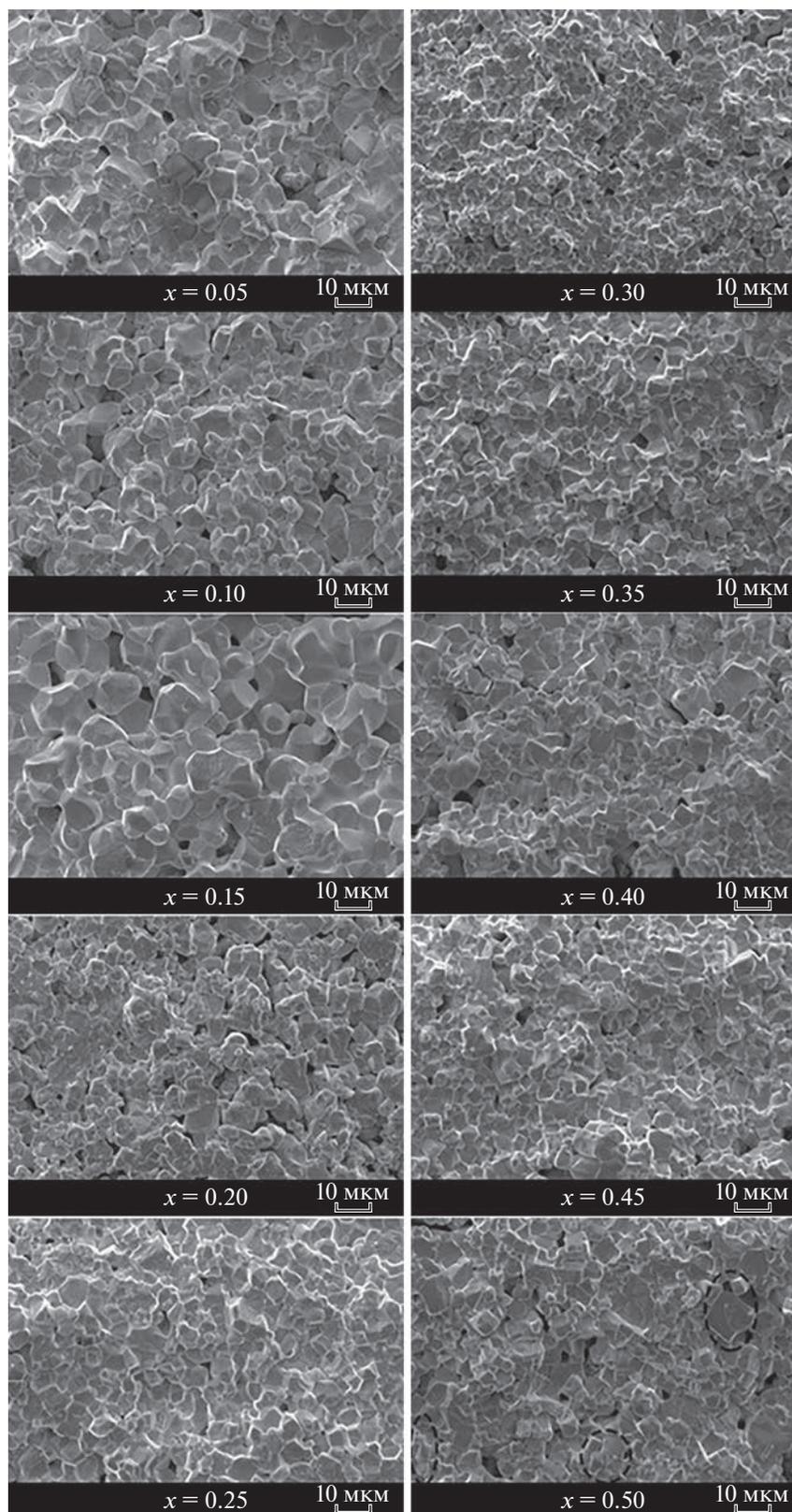


Рис. 2. Фрагменты микроструктур ТР системы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$.

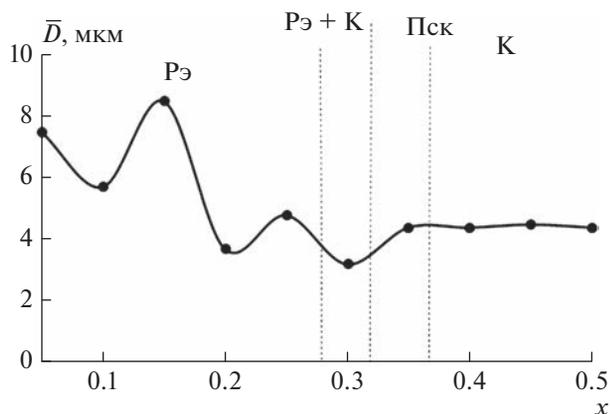


Рис. 3. Зависимость среднего размера зерна ТР системы $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ от концентрации x .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в системе $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ происходит морфотропный фазовый переход из ромбоэдрической фазы в кубическую в интервале $0.25 < x < 0.35$. При введении в систему $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ образуется жидкая фаза, способствующая интенсификации процесса усадки и получению керамики с высокой плотностью.

Установлено также, что при “масштабировании” технологии получения ТР системы $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ наблюдается трансформация реальной структуры керамики, сопровождающаяся изменением симметрии усредненной элементарной ячейки, что важно учитывать при внедрении материалов на его основе в производство.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание в сфере на-

учной деятельности, проект № 0852-2020-0032)/(БАЗ0110/20-3-07ИФ), ЦКП НИИ физики ЮФУ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972. 248 с.
2. Phapale S., Mishra R., Das D. // J. Nucl. Mater. 2008. V. 373. P. 137.
3. Carvalho T.T., Tavares P.B. // Mater. Lett. 2008. V. 62. P. 3984.
4. Matteppenevar Sh., Rayaprol S., Angadi B., Sahoo B. // J. Alloys Compounds. 2016. V. 677. No. 8. P. 27.
5. Matteppanavar S., Shivaraja I., Rayaprol S. et al. // J. Supercond. Nov. Magn. 2017. V. 30. No. 5. Art. No. 1317.
6. Nagaraja T., Dadami S. T., Matteppanavar S. et al. // AIP Conf. Proc. 2018. V. 1942. Art. No. 140041.
7. Nagaraja T., Dadami S.T., Basavaraj Angadi // AIP Conf. Proc. 2018. V. 1953. Art. No. 070013.
8. Li H., Zhuang J., Bokov A.A. et al. // J. Eur. Ceram. 2021. V. 41. P. 310.
9. Shivaraja I., Matteppanavar S., Deshpande S.K. et al. // J. Alloys Compounds. 2019. V. 800. P. 334.
10. Zhu W.M., Ye Z.-G. // Ceram. Int. 2004. V. 30. P. 1435.
11. Садыков Х.А., Вербенко И.А., Резниченко Л.А. и др. // Констр. композ. матер. 2013. № 2. С. 50.
12. Powder diffraction file. Data card. Inorganic section. Set 42, card 181. Swarthmore: JCPDS, 1948.
13. Powder diffraction file. Data card. Inorganic section. Set 20, card 836. Swarthmore: JCPDS, 1948.
14. Вест А. Химия твердого тела теория и приложения. Часть 1. М.: Мир, 1988. 558 с.
15. Галахов Ф.Н. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Вып. 5. Ч. 4. Л.: Наука, 1988. 348 с.
16. Галахов Ф.Н. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Вып. 5. Ч. 2. Л.: Наука, 1986. 359 с.
17. Ma J., Ma W., Li Q. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2014. V. 25. P. 3695.
18. Shi J., Chen X., Sun C. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 25731.

Phase formation and structure in the solid solutions of the $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ system

E. V. Glazunova^a*, L. A. Shilkina^a, A. V. Nagaenko^b, I. A. Verbenko^a, L. A. Reznichenko^a

^aInstitute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

^bInstitute of High Technologies and Piezotechnics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: kate93g@mail.ru

The solid solutions of the $(1 - x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ system in the concentration range $0.05 \leq x \leq 0.50$ were produced by solid state method and sintering using conventional ceramic technology. In the range $0.25 < x < 0.35$, a morphotropic phase transition from the rhombohedral phase to the cubic phase was found. The difference in symmetry when “scaling” the material is shown. The influence of $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ and $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ on the grain structure formation was established.

УДК 537.662

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$

© 2023 г. Ф. Д. Аль Джаафари¹, Л. Н. Коротков²*, Н. А. Толстых²,
Н. А. Емельянов³, М. А. Панкова⁴, С. В. Попов⁵

¹Васитский университет, Аль-Кут, Ирак

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный технический университет”, Воронеж, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Курский государственный технический университет”, Курск, Россия

⁴Федеральное государственное казенное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский институт Министерства внутренних дел Российской Федерации”, Воронеж, Россия

⁵Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования
Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил “Военно-воздушная академия
имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина”, Воронеж, Россия

*E-mail: l_korotkov@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

В диапазоне температур 100–500 К изучены диэлектрические свойства смесевых наноконкомпозитов $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{--}x\text{SrTiO}_3$ ($x=0.0; 0.25; 0.50; 0.75$ и 1.00), полученных спеканием исходных компонент при температуре 1273 К в течение 5 ч. Рентгенофазный анализ, проведенный при комнатной температуре, показал, что композиты образованы кристаллитами BaTiO_3 ($P4mm$) и SrTiO_3 ($Pm-3m$) и не содержат твердых растворов $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. Обнаружено снижение температур фазовых переходов $Amm2 \rightarrow P4mm \rightarrow Pm-3m$ в частицах титаната бария с увеличением концентрации SrTiO_3 в композите.

DOI: 10.31857/S0367676523702228, EDN: VYCPWS

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительно возрос интерес к ультрадисперсным сегнетоэлектрикам. Это вызвано потенциальными возможностями их практического применения в технике СВЧ, в микросистемной технике, в приборах электронной памяти и других устройствах.

Вместе с тем уже на начальной стадии изучения наноразмерных сегнетоэлектриков было обнаружено, что их физические свойства существенно отличаются от свойств тех же соединений в объемном состоянии. Геометрические размеры, форма, дефекты кристаллической решетки и другие факторы, зависящие от технологии получения наночастиц, оказывают сильное влияние на электрические, диэлектрические и магнитные свойства этих материалов [1]. В частности, было выявлено, что взаимодействие наноразмерных сегнетоэлектриков с подложкой, в случае тонких пленок, или с другими компонентами композита, обуславливает заметное изменение их физических свойств, включая смещение температур структурных фазовых переходов [2–6]. Это связано с тем, что для наноструктурированных материалов возрастает вклад поверхности частиц в свободную энергию, на величину

которой оказывают большое влияние химическое, упругое, или электростатическое взаимодействия между компонентами системы.

Практический интерес представляют смесевые наноконкомпозиты типа $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{--}x\text{SrTiO}_3$. Оба компонента которых давно используются в электронной технике и достаточно хорошо изучены [7]. Последнее облегчает интерпретацию полученных экспериментальных результатов.

Титанат бария (BaTiO_3) – модельный сегнетоэлектрик, параэлектрическая фаза которого имеет простую кубическую решетку $Pm-3m$. Тетрагональная сегнетоэлектрическая фаза ($P4mm$) реализуется ниже температуры Кюри $T_C \approx 400$ К и остается стабильной вплоть до температуры $T_1 \approx 278$ К, ниже которой происходит переход в орторомбическую фазу $Amm2$, также являющуюся сегнетоэлектрической. При температуре $T_2 \approx 183$ К титанат бария претерпевает переход в сегнетоэлектрическую ромбоэдрическую фазу $R3m$ [7].

Титанат стронция (SrTiO_3) – виртуальный сегнетоэлектрик. При температуре при $T_C \approx 110$ К он переходит из кубической ($Pm-3m$) в тетрагональную сегнетоэластическую фазу ($I4/mcm$). В чистом SrTiO_3

сегнетоэлектрический фазовый переход не реализуется из-за сильных квантовых флуктуаций, однако он может быть индуцирован введением небольшой концентрации примесных атомов [7].

Целью данного исследования является экспериментальное установление характера влияния соотношения компонент на диэлектрические свойства смешанного композита на основе наногранулированных соединений BaTiO_3 и SrTiO_3 .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Наночастицы BaTiO_3 со средними размерами 100–400 нм были получены размолом синтезированного по керамической технологии титаната бария в планетарной мельнице. В качестве исходных компонентов использовали BaCO_3 и TiO_2 марки “ЧДА”. Оксид титана представлял собой смесь кристаллитов с решеткой рутила (около 30%) и анатаза (около 70%). Твердофазный синтез осуществляли в атмосфере воздуха при температуре 1300°C в течение 2 ч.



Рентгенофазный анализ, проведенный при комнатной температуре, показал, что синтезированный материал является титанатом бария с тетрагональной кристаллической решеткой ($P4mm$). Полученный материал механически перемалывали в планетарной мельнице “DECO-PBM-V-OUL” с использованием стаканов и шаров из оксида циркония в течение 6 часов. Согласно данным рентгеновской дифракции, после помола титанат бария сохранял тетрагональную фазу.

В качестве второго компонента использовался коммерчески доступный порошок наночастиц SrTiO_3 (Sigma Aldrich) со средним размером частиц 100 нм.

Указанные компоненты были тщательно перемешаны в заданных пропорциях, затем спрессованы в виде дисков диаметром 10 и толщиной 1 мм и подвержены спеканию при температуре 1000°C в течение 5 ч. Таким образом, были получены образцы смешанных композитов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ с концентрациями $x = 0.0; 0.25; 0.50; 0.75$ и 1.00 .

Помимо этого, для сравнительных экспериментов был приготовлен композит $[0.5\text{BaTiO}_3-0.5\text{SrTiO}_3]$, исходными компонентами которого служили BaTiO_3 и SrTiO_3 , синтезированные по обычной керамической технологии. Квадратные скобки здесь использованы для того, чтобы отличать данный композит от композиционных материалов, приготовленных с применением коммерческого титаната стронция.

Для синтеза SrTiO_3 использовали SrCO_3 и TiO_2 марки “ЧДА”. Синтез проводили при температуре 1300°C, после чего материал перемалывали в планетарной мельнице в тех же условиях, что и

титанат бария. Спекание композиционного материала $[0.5\text{BaTiO}_3-0.5\text{SrTiO}_3]$, проводили при температуре 900°C в течение 1 ч.

Исследования структуры полученных образцов были выполнены методом порошковой рентгеновской дифракции при температуре около 27°C с использованием дифрактометра “Bruker D2 Phaser” ($\text{CuK}\alpha_1$ -излучение).

ИК-спектры поглощения исходных порошков BaTiO_3 и SrTiO_3 , а также композитов на их основе, регистрировались с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS-50 (ThermoFisher) в режиме пропускания. Для этого навески образцов перемешивались с KBr в массовом соотношении 1 : 100 и спрессовывались в виде дисков ручным прессом.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости в интервале 110–475 К были измерены с помощью экспериментальной установки на основе измерителя иммитанса E7-20. Перед измерениями на большие поверхности образцов наносили токопроводящую пасту, которая после высыхания образовывала электроды. Образцы устанавливали во встроенную в криостат измерительную ячейку, содержащую платиновый термометр сопротивления, позволяющий контролировать температуру образца с погрешностью, не превышающей ± 0.2 К. В ходе эксперимента температура измерительной ячейки изменялась в пределах 100–500 К. Измерения проводили в ходе нагрева со скоростью 2–3 К/мин. Погрешность измерения диэлектрической проницаемости не превышала 3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ рентгеновских дифрактограмм, полученных для образцов смешанных композитов с $x = 0.25$ и 0.50 , показал образование кубической фазы $m3m$ для титаната стронция и тетрагональной фазы $4mm$ для титаната бария. Наряду с этим, признаков формирования других фаз, а также твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ не было выявлено. Это видно из рис. 1, на котором изображена рентгенограмма образца смешанного композита $0.50\text{BaTiO}_3-0.50\text{SrTiO}_3$.

В ИК-спектрах (рис. 2) для исходных наночастиц BaTiO_3 и SrTiO_3 присутствует широкая полоса в области 1630 см^{-1} , обусловленная адсорбированной водой. Отчетливый пик в районе 1450 см^{-1} свидетельствует о наличии карбоксильных групп на поверхности частиц. Причем, судя по интенсивности, наибольшее их количество локализовано на частицах коммерческого титаната стронция. Пик, регистрируемый около 858 см^{-1} , обусловлен присутствием соединений BaCO_3 и SrCO_3 в ромбической кристаллической структуре арагонита [8]. Для композита $0.50\text{BaTiO}_3-0.50\text{SrTiO}_3$ наблюдается значительное снижение интенсивности всех перечисленных выше пиков. Наряду с этим формируются линии

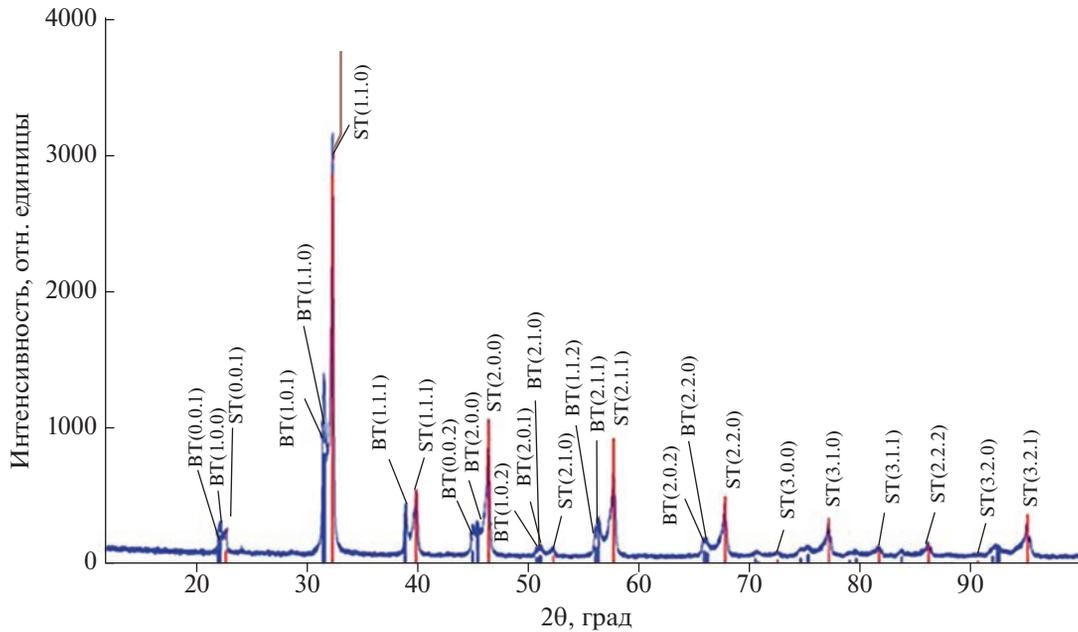


Рис. 1. Рентгенограмма образца смешанного композита $0.50\text{BaTiO}_3-0.50\text{SrTiO}_3$, спеченного в течение 5 ч при температуре 1000°C .

поглощения вблизи 1260 , 1105 и 1020 см^{-1} , а также в окрестностях 800 см^{-1} . Первая группа линий индицирует образование карбоната бария, линия около 800 см^{-1} — карбоната стронция, кристаллизовавшихся в фазе кальцита.

Переход карбонатов бария и стронция из фазы арагонита в фазу кальцита в ходе термической обработки в воздушной атмосфере характерен для этих соединений [9].

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов исследуемых композитов представлены на рис. 3. В случае нанокристаллического

BaTiO_3 , на зависимости $\epsilon(T)$, присутствуют два максимума. Первый вблизи температуры $T_1 \approx 296\text{ К}$ связан со структурным фазовым переходом между двумя сегнетоэлектрическими фазами: орторомбической $Amm2$ и тетрагональной $P4mm$. Максимум ϵ в окрестностях температуры $T_C \approx 401\text{ К}$ соответствует фазовому переходу из тетрагональной сегнетоэлектрической $P4mm$ в параэлектрическую кубическую фазу $Pm-3m$.

Характерный максимум ϵ , связанный с переходом между ромбоэдрической $R3m$ и орторомбической $Amm2$ фазами, реализующимся в массивном BaTiO_3 при температуре $T_2 \approx 183\text{ К}$, в условиях нашего эксперимента не наблюдался.

Обсудим аномалии диэлектрической проницаемости вблизи температур T_C и T_1 . С ростом содержания титаната стронция в композиционном материале их величина значительно уменьшается, а сами они смещаются в сторону более низких температур (рис. 3). На кривой $\epsilon(T)$, полученной для состава с $x = 0.75$, видимые аномалии диэлектрического отклика отсутствуют. Поэтому для оценки значений температур T_1 и T_C была проанализирована зависимость $d\epsilon/dT$, на которой наблюдаются особенности, обусловленные структурными фазовыми переходами в сегнетоэлектрической фракции композита (вставка на рис. 4).

Зависимости температур T_1 и T_C от содержания титаната стронция в композите показаны на рис. 4.

Рассмотрим возможные причины, обуславливающие влияние частиц SrTiO_3 на температуру фазовых переходов в сегнетоэлектрической фракции композиционного материала.

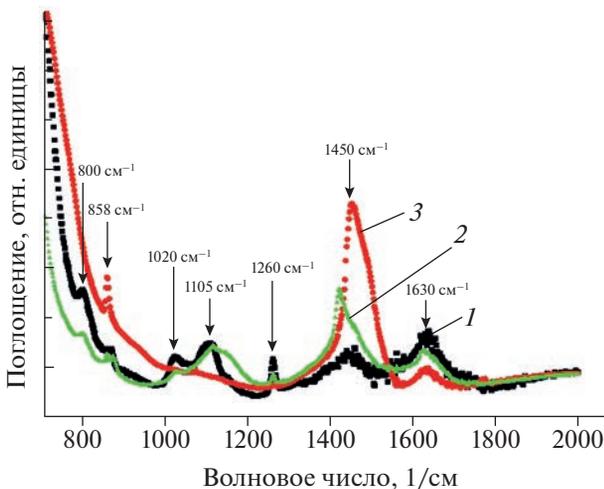


Рис. 2. ИК-спектры поглощения для смешанного композита $0.50\text{BaTiO}_3-0.50\text{SrTiO}_3$ (1) и его исходных компонент — BaTiO_3 (2) и SrTiO_3 (3).

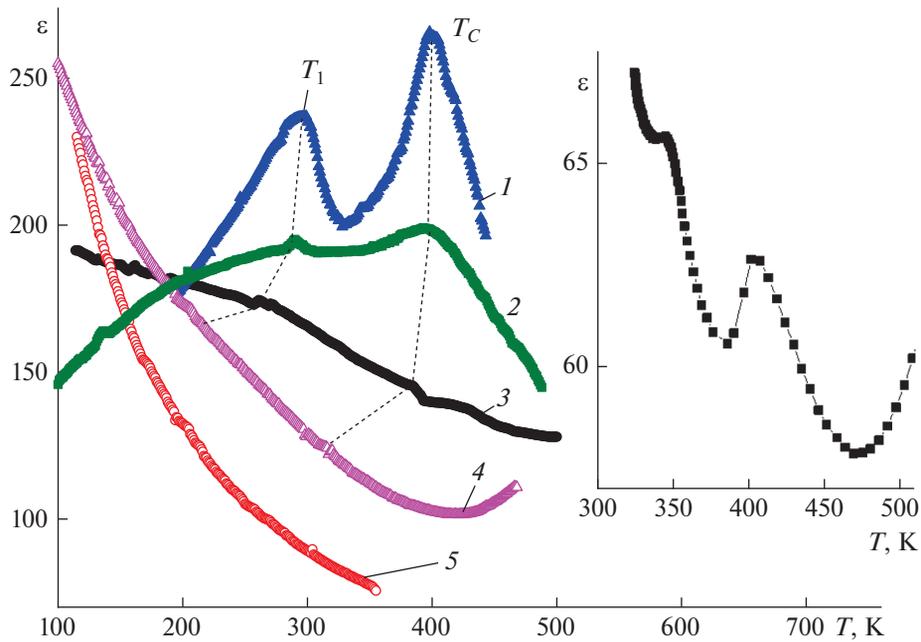


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для нанокристаллических образцов смешанных композитов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ с концентрациями $x = 0.00$ (1); 0.25 (2); 0.50 (3); 0.75 (4) и 1.00 (5), полученные в ходе нагрева на частоте 10 кГц. На вставке – зависимость $\epsilon(T)$ для композита $[0.5\text{BaTiO}_3-0.5\text{SrTiO}_3]$, оба компонента которого получены методом твердофазного синтеза.

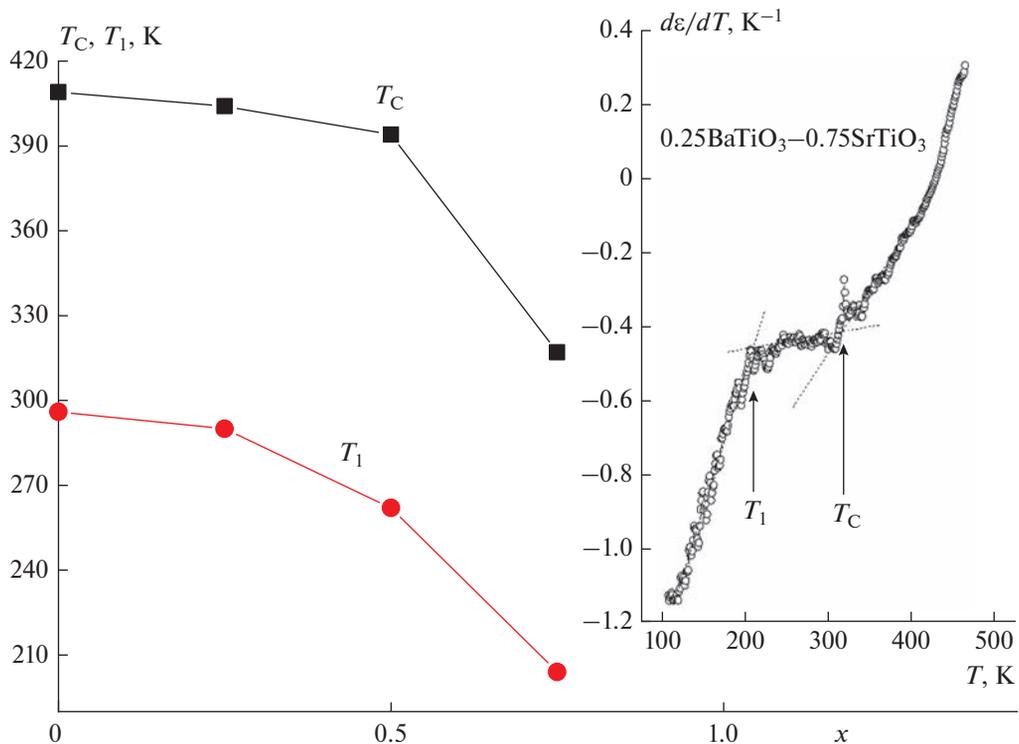


Рис. 4. Температурные зависимости T_1 и T_C для нанокристаллических смешанных композитов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{SrTiO}_3$. На вставке – температурная зависимость $d\epsilon/dT$, для состава с $x = 0.75$.

Прежде всего заметим, что обнаруженное в эксперименте снижение температур T_C и T_1 в частицах титаната бария с увеличением концен-

трации SrTiO_3 не может быть обусловлено образованием в малом количестве твердого раствора $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ вблизи мест соприкосновения

гранул BaTiO_3 и SrTiO_3 , наличие которого не может быть обнаружено в ходе рентгеновского фазового анализа. В пользу этого говорят, по меньшей мере, два обстоятельства.

Во-первых, в случае образования твердого раствора, локализованного в области контакта частиц титаната бария и титаната стронция, температуры структурных фазовых переходов в приповерхностном слое и внутри частицы будут различаться. Это приведет либо к размытию максимумов диэлектрической проницаемости, либо к удвоению их числа. Последнее проиллюстрировано на вставке к рис. 3, где изображена температурная зависимость диэлектрической проницаемости композита $[\text{0.5BaTiO}_3\text{--0.5SrTiO}_3]$, оба компонента которого получены методом твердофазного синтеза.

При спекании частиц данного материала произошло образование твердого раствора, локализованного, по-видимому, вблизи областей соприкосновения частиц BaTiO_3 и SrTiO_3 . Поэтому на кривой $\epsilon(T)$ вместо одного максимума диэлектрической проницаемости вблизи $T_C \approx 405$ К наблюдается еще один при температуре $T_C^* \approx 345$ К, соответствующий сегнетоэлектрическому фазовому переходу в твердом растворе $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$.

Во-вторых, в нашем эксперименте для композитов $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{--}x\text{SrTiO}_3$ область существования тетрагональной фазы $\Delta T(x) = T_C(x) - T_1(x) \approx 100$ К (рис. 4) слабо изменяется с концентрацией титаната стронция. Тогда как в твердом растворе $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{--TiO}_3$ интервал $\Delta T(x)$ сокращается с повышением концентрации титаната стронция и при $x \approx 0.2$ разность $\Delta T \rightarrow 0$ [10].

Таким образом, смещение температур фазовых переходов в частицах титаната бария в составе изучаемых композитов не может быть связано с образованием твердых растворов титаната бария – стронция в местах соприкосновения гранул BaTiO_3 и SrTiO_3 .

Наряду с этим, возможной причиной, вызывающей понижение температур T_C и T_1 в титанате бария, могут быть упругие напряжения, появляющиеся обычно в композитах из-за различия температурных коэффициентов линейного расширения (TKL) его компонентов. Однако, в случае системы $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$ появление таких напряжений маловероятно, поскольку TKL обоих материалов почти одинаковы [11].

Можно предположить, однако, что наблюдаемое в эксперименте понижение температур T_C и T_1 по мере возрастания концентрации SrTiO_3 в композите, связано с миграцией атомов углерода при спекании материала с поверхности коммерческих частиц SrTiO_3 на поверхность наночастиц BaTiO_3 и формированием оболочки из карбоната бария, что показал сделанный выше анализ спектров ИК поглощения.

Резонно полагать, что образование соединения BaCO_3 сопровождается генерацией вакансий бария V_{Ba}^{2+} и кислорода V_{O}^{2-} [12.]. Согласно работе [13], в которой обсуждается влияние отклонений от стехиометрического состава титаната бария на его физические свойства, образование вакансий V_{Ba}^{2+} и V_{O}^{2-} приводит к снижению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в этом материале. Очевидно, это и происходит в рассматриваемом случае.

Основываясь на вышеизложенных экспериментальных результатах, приходим к выводу о том, что наличие на поверхности частиц оболочек SrCO_3 и BaCO_3 препятствует образованию твердого раствора $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$.

Важными для практического применения параметрами являются диэлектрическая проницаемость материала и ее температурная стабильность. Рассмотрим влияние состава на диэлектрические свойства композитов. С ростом концентрации SrTiO_3 происходит изменение характера зависимостей $\epsilon(T)$. Так, для составов с концентрацией $x = 0.00$ и 0.25 диэлектрическая проницаемость возрастает с повышением температуры вплоть до температуры сегнетоэлектрического фазового перехода T_C . В случае композитов с содержанием титаната стронция $x \geq 0.50$ наблюдается спад ϵ с ростом температуры. При этом зависимости $\epsilon(T)$, полученные для составов с $x \geq 0.50$, выше 250 К проходят заметно ниже кривых, соответствующих составам с $x = 0$ и 0.25 . Вместе с тем, ниже 150 К диэлектрическая проницаемость композитов с высоким содержанием SrTiO_3 значительно превышает значения ϵ композитов с $x < 0.50$.

Изменение характера кривых $\epsilon(T)$ с концентрацией титаната стронция позволяет выбрать состав с наименьшим значением температурного коэффициента диэлектрической проницаемости (ТКЕ) в окрестностях комнатной температуры. На рис. 3 можно видеть, что в интервале 200–400 К наименьшим значением $\text{ТКЕ} \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ при сравнительно высоком значении диэлектрической проницаемости ($\epsilon \approx 185$) обладает состав $0.75\text{BaTiO}_3\text{--}0.25\text{SrTiO}_3$.

Вместе с тем, следует заметить, что диэлектрические свойства композитов типа $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$ существенно зависят не только от их состава, но и от условий их приготовления. Так, диэлектрические свойства композитов, для получения которых была использована технология быстрого спекания под высоким давлением гранул BaTiO_3 и SrTiO_3 с размерами 100–400 нм, осажденных из водного раствора [14], существенно отличаются от свойств композиционных материалов, представленных в данной работе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных экспериментальных результатов показал, что в наноразмерных гранулах BaTiO_3 , входящих в состав композитов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ ($x \leq 0.75$), реализуются переходы между фазами *Amm2*, *P4mm* и *Pm-3m*, как и в монокристаллическом титанате бария. Обнаружено понижение температур этих фазовых переходов с увеличением концентрации титаната стронция, которое не связано с образованием твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ в процессе спекания образцов композиционного материала.

Вероятнее всего, оно обусловлено появлением вакансий атомов бария и кислорода в гранулах BaTiO_3 из-за образования на их поверхности соединения карбоната бария в фазе кальцита, что подтверждается анализом спектров ИК поглощения.

По-видимому, наличие оболочек SrCO_3 и BaCO_3 препятствует образованию твердого раствора $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$.

Установлено, что с ростом концентрации SrTiO_3 происходит изменение характера зависимостей $\epsilon(T)$, сопровождающееся изменением знака температурного коэффициента диэлектрической проницаемости ТКЕ в окрестностях комнатной температуры. В интервале температур 200–400 К наименьшим значением ТКЕ $\approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ при сравнительно высоком значении ϵ (≈ 185) обладает состав $0.75\text{BaTiO}_3-0.25\text{SrTiO}_3$.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках темы государственного задания (проект № FZGM-2023-0006 и проект № FZGM-2020-0007). Работа Емельянова Н.А. поддержана грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук и докторов наук Российской Федерации (проект МК-3916.2021.1.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Algueró M., Gregg J.M., Mitoseriu L.* Nanoscale ferroelectrics and multiferroics. Key processing and characterization issues and nanoscale effects. London: John Wiley & Sons Ltd., 2016.
2. *Коротков Л.Н., Толстых Н.А., Короткова Т.Н. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1258; *Korotkov L.N., Tolstykh N.A., Korotkova T.N. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 9. P. 1068.
3. *Stukova E.V.* // Inorg. Mater. Appl. Res. 2011. V. 2. No. 5. P. 434.
4. *Стукова Е.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 8. С. 1138; *Stukova E.V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. No. 8. P. 1032.
5. *Baryshnikov S., Milinskiy A., Stukova E.* // Ferroelectr. 2018. V. 536. No. 1. P. 91.
6. *Толстых Н.А., Короткова Т.Н., Аль Джафари Ф.Д. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 9. С. 1193; *Tolstykh N.A., Korotkova T.N., Al' Jaafary F.D. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 9. P. 1086.
7. *Лайнс М.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир. 1981. 736 с.
8. *Emelianov N.A., Budaev A.V., Perez Azahuanche F.R. et al.* // Ferroelectrics. 2022. V. 590. No. 1. P. 206.
9. *Bakken K., Pedersen V.N., Blichfeld A.B. et al.* // ACS Omega. 2021. V. 6. No. 14. P. 9567.
10. *Lemanov V.V., Smirnova E.P., Syrnikov P.P., Tarakanov E.A.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. No. 5. P. 3151.
11. *Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Переломова Н.В. и др.* Акустические кристаллы. Справочник. М.: Наука. Главн. ред. физ.-мат. лит., 1982. 632 с.
12. *Приседский В.В.* Нестехиометрические сегнетоэлектрики $\text{A}^{II}\text{B}^{IV}\text{O}_3$. Донецк: Ноулидж, 2011. 267 с.
13. *Lee S.* Defect-phase equilibrium and ferroelectric phase transition behavior in non-stoichiometric BaTiO_3 under various equilibrium conditions. PhD thesis. The Pennsylvania State University, 2006. 259 p.
14. *Airimioaei M., Buscaglia M.T., Tredici I. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. No. 35. P. 9028.

Dielectric properties of mixed nanocomposites $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$

F. M. D. Al Jaafari^a, L. N. Korotkov^{b, *}, N. A. Tolstykh^b, N. A. Emelianov^c,
M. A. Pankova^d, S. V. Popov^e

^aWasit University, Wasit, 52001 Iraq

^bVoronezh State Technical University, Voronezh, 394026 Russia

^cKursk State University, Kursk, 305000 Russia

^dVoronezh Institute of the Ministry of Internal Affairs of Russia, Voronezh, 394065 Russia

^eMilitary Educational and Scientific Centre of the Air Force N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy, Voronezh, 394064 Russia

*e-mail: l_korotkov@mail.ru

The dielectric properties of $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ ($x = 0.0; 0.25; 0.50; 0.75$ and 1.00) mixed nanocomposites, obtained by sintering the initial components at a temperature of 1273 K for 5 hours, have been studied within the temperature range of 100–500 K. X-ray analysis, performed at room temperature, showed that the composites are formed by BaTiO_3 (*P4mm*) and SrTiO_3 (*Pm-3m*) crystallites and do not contain $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ solid solutions. A decrease in the temperatures of the *Amm2* \rightarrow *P4mm* \rightarrow *Pm-3m* phase transitions in barium titanate particles with an increase in the SrTiO_3 concentration in the composite was found.

УДК 53.06:537.6:538.9

СВЕРХПРОВОДЯЩИЙ СПИНОВЫЙ КЛАПАН $\text{CoO}_x/\text{Fe1}/\text{Al}/\text{Fe2}/\text{Al}/\text{Pb}$ НА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКЕ ИЗ НИОБАТА СВИНЦА И МАГНИЯ И ТИТАНАТА СВИНЦА

© 2023 г. А. А. Камашев¹, *, С. А. Большаков¹, Р. Ф. Мамин¹, И. А. Гарифуллин¹

¹Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского –

обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

*E-mail: kamandi@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Изучены свойства структуры сверхпроводящего спинового клапана $\text{CoO}_x/\text{Fe1}/\text{Al}/\text{Fe2}/\text{Al}/\text{Pb}$ на коммерческой сегнетоэлектрической подложке из ниобата свинца и магния и титаната свинца $([\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{1-x}[\text{PbTiO}_3]_x)$, где $x = 0.29-0.31$ под воздействием электрического поля. Внешнее электрическое поле создает упругие напряжения и деформации в сегнетоэлектрической подложке, что может приводить к изменению взаимной ориентации намагниченностей ферромагнитных слоев в структуре спинового клапана. Согласно результатам наших исследований, при приложении электрического поля 1 кВ/см удается зарегистрировать сдвиг температуры перехода в сверхпроводящее состояние системы $\text{CoO}_x/\text{Fe1}/\text{Al}/\text{Fe2}/\text{Al}/\text{Pb}$ на 25 мК.

DOI: 10.31857/S036767652370223X, EDN: WZQCKK

ВВЕДЕНИЕ

Взаимное влияние сверхпроводимости и ферромагнетизма исследуется с середины прошлого века. Эти два физических явления являются противоположными друг другу. Это связано с тем, что сверхпроводимость (С) предполагает антипараллельную (АП) ориентацию спинов, так как спины электронов, входящих в куперовскую пару, противоположно направлены. При этом ферромагнетизм предполагает параллельную (П) ориентацию спинов. В самом начале, взаимодействии сверхпроводимости и ферромагнетизма изучалось в интерметаллических соединениях и сплавах (см., например, [1–3]). На сегодняшний день наибольший интерес связан со структурами, состоящими из ферромагнитных и сверхпроводящих слоев, потому что в них существует возможность пространственного разнесения между сверхпроводимостью и ферромагнетизмом. Изучение таких структур стало возможно благодаря технологическому прогрессу в приготовлении высококачественных тонкопленочных слоистых металлических структур (см., например, [4–9]). Эффекты, которые наблюдаются в тонкопленочных слоистых металлических структурах на базе сверхпроводников и ферромагнетиков, получили название эффекта близости сверхпроводник/ферромагнетик (С/Ф). Многие особенности этого эффекта подробно описаны в работах [7, 9–11].

В 1997 году группа профессора Бисли из Стэнфордского университета предложила теоретическую модель сверхпроводящего спинового клапана (ССК) $\Phi 1/\Phi 2/\text{C}$, основанную на эффекте близости С/Ф [12]. Другой возможный вариант сверхпроводящего спинового клапана был предложен теоретически Тагировым [13] и Буздиным с соавторами [14, 15] в 1999 г. Принцип работы обеих моделей одинаков. Эффект сверхпроводящего спинового клапана состоит в различной степени подавления сверхпроводимости в тонкопленочных мультислоях $\Phi 1/\Phi 2/\text{C}$ или $\Phi 1/\text{C}/\Phi 2$ для параллельной и антипараллельной взаимной ориентации намагниченностей ферромагнитных слоев $\Phi 1$ и $\Phi 2$. Таким образом, эта разница приводит к более низкому значению температуры перехода в сверхпроводящее состояние в случае параллельной ориентации намагниченностей Φ -слоев ($T_c^{\text{П}}$), чем при антипараллельной ориентации ($T_c^{\text{АП}}$). Сверхпроводящий спиновый клапан перспективный пассивный элемент в сверхпроводящей спинтронике, так как на базе него существует возможность контроля сверхпроводящим током. Главным условием для возможности такого контроля $\Delta T_c > \partial T_c$, где $\Delta T_c = T_c^{\text{АП}} - T_c^{\text{П}}$ – эффект сверхпроводящего спинового клапана; ∂T_c – ширина сверхпроводящего перехода. Большой

интерес в данной области физики вызван не только фундаментальным значением исследований, но и возможным практическим применением для будущих нужд спинтроники. Впервые экспериментально реализовать сверхпроводящий спиновый клапан (ССК) удалось в нашей группе в 2010 г. в конструкции $\text{Fe1}/\text{Cu}/\text{Fe2}/\text{In}$ [16].

Теоретические работы (см., например, обзоры [9–11, 17–19]) предсказывают существование при определенных условиях действующей триплетной компоненты (ДТК) сверхпроводящего конденсата в ССК структурах. Как следует из теории Фомина и др. [20], наличие минимума T_c вблизи ортогональной конфигурации намагниченностей однозначно свидетельствует о генерации ДТК. Нами были получены прямые доказательства существования ДТК сверхпроводящего конденсата в структурах сверхпроводящего спинового клапана модели $\Phi 1/\Phi 2/\text{C}$ [21]. Мы продемонстрировали гигантскую величину эффекта сверхпроводящего спинового клапана порядка 0.5 К в магнитном поле 3.5 кЭ, что является рекордом эффекта ССК в этих магнитных полях для структур модели $\Phi 1/\Phi 2/\text{C}$ [22, 23].

Стоит отметить, что на сегодняшний день, управление сверхпроводящим током под действием внешнего магнитного поля в структурах ССК достигло максимальных значений по эффективности. Последние результаты [22–24] показывают, что предельные значения эффекта ССК уже практически достигнуты. Основываясь на вышеизложенном, можно предположить, что необходимо исследовать новые структуры ССК с иными подходами к функционированию. Здесь мы предлагаем исследование структур ССК на базе сегнетоэлектрических подложек. Это должно позволить управлять сверхпроводящим током с помощью электрического поля в структурах ССК.

Взаимное изменение векторов намагниченностей в структуре ССК будет происходить под воздействием внешнего электрического поля на сегнетоэлектрическую подложку за счет обратного магнитострикционного эффекта. Обратный магнитострикционный эффект в этой системе возникает вследствие деформаций сегнетоэлектрической подложки, обусловленных обратным пьезоэлектрическим эффектом при приложении внешнего электрического поля к сегнетоэлектрической подложке. Деформации в сегнетоэлектрической подложке вызывают напряжения в ферромагнитном слое. Это, в свою очередь, проявляется в появлении дополнительной магнитной анизотропии, которая при определенном построении системы может привести к изменению направления вектора намагниченности ферромагнитного слоя.

Таким образом, если использовать два ферромагнитных материала с различной коэрцитивной

силой или зафиксировать направление намагниченности одного из Φ -слоев в структуре ССК, то существует возможность взаимного изменения направления векторов намагниченностей под действием внешнего электрического поля на сегнетоэлектрическую подложку. Это в свою очередь позволит контролировать температуру перехода в сверхпроводящее состояние в структуре ССК. В наших предыдущих работах [25], мы продемонстрировали возможность регистрации изменения направления вектора намагниченности Φ -слоя на сегнетоэлектрической подложке при прикладывании электрического поля в пределах от 0.6 до 1 кВ/см.

В настоящей работе представлены результаты исследований структуры сверхпроводящего спинового клапана $\text{CoO}_x/\text{Fe1}/\text{Al}/\text{Fe2}/\text{Al}/\text{Pb}$ на коммерческой сегнетоэлектрической подложке из ниобата свинца и магния и титаната свинца (PMN-PT; $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{1-x} - [\text{PbTiO}_3]_x$, где $x = 0.29 - 0.31$). Мы продемонстрировали, что при приложении электрического поля от 0.6 до 1 кВ/см к сегнетоэлектрической подложке PMN-PT увеличивается сдвиг температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Величина сдвига T_c увеличивается с увеличением электрического поля. Максимальный сдвиг T_c , который удалось пронаблюдать для данной системы, составил половину ширины сверхпроводящего перехода при прикладывании электрического поля 1 кВ/см.

ОБРАЗЦЫ

Для экспериментов были приготовлены структуры сверхпроводящего спинового клапана $\text{CoO}_x/\text{Fe1}/\text{Al}/\text{Fe2}/\text{Al}/\text{Pb}$ на сегнетоэлектрической подложке PMN-PT. Модель полученных структур представлена рис. 1. Образцы изготавливали на напылительной установке фирмы BESTEC с использованием классического метода электронно-лучевого испарения в сверхвысоком вакууме $1 \cdot 10^{-9}$ мбар и магнетронного распыления в Казанском физико-техническом институте. Напыление оксида кобальта проводили в два этапа. Сначала напыляли Co, затем держатель образцов перемещали в загрузочный шлюз и выдерживался в течение 2 ч в атмосфере кислорода при давлении 100 мбар. Образцы представляли собой прямоугольные полосы $2 \cdot 10$ мм², нанесенные на сегнетоэлектрическую подложку PMN-PT толщиной 0.5 мм. Для приготовления слоев ССК были использованы сверхчистые мишени железа (Fe), алюминия (Al), свинца (Pb) и кобальта (Co) с чистотой выше значения 4N (концентрация примеси менее 0.01%). Скорость напыления слоев Fe, Al и Co составляла 0.5 Å/с, а скорость напыления сверхпроводящего слоя Pb составляла 12 Å/с. Для предотвращения окисления слоя свинца все

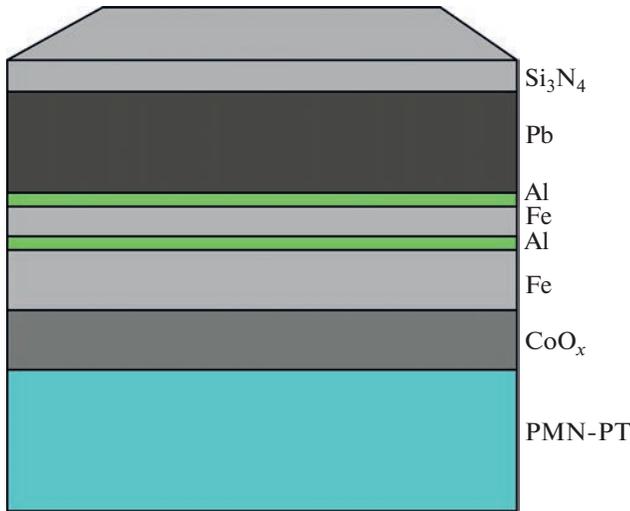


Рис. 1. Модель исследуемых структур ССК.

образцы были защищены толстым диэлектрическим слоем нитрида кремния (Si_3N_4) толщиной 85 нм. Данный слой наносился последним в камере магнетронного распыления, скорость напыления составляла $1.8 \text{ \AA}/\text{с}$. В напылительной камере, в которой используется метод электронно-лучевого испарения, установлено 4 различных мишени, что позволяет осуществлять напыление различных материалов в одном вакуумном цикле. Параметры исследуемых образцов представлены в табл. 1. Здесь Fe1 и Fe2 – ферромагнитные слои. Слой CoO_x – антиферромагнитный слой. Данный слой необходим для фиксации намагниченности Fe1-слоя. Слой Al между ферромагнитными слоями необходим для разнесения намагниченностей Ф-слоев. Слой Al между Fe2 и Pb – технический слой необходим для гладкого роста Pb-слоя. Слой Pb – сверхпроводящий слой. Слой Si_3N_4 – защитный слой.

Таблица 1. Параметры исследуемых образцов, представленных на рис. 1. Серия PLAK25: $\text{CoO}_x(3.5 \text{ нм})/\text{Fe1}(3 \text{ нм})/\text{Al}(4 \text{ нм})/\text{Fe2}(d_{\text{Fe2}})/\text{Al}(1.2 \text{ нм})/\text{Pb}(60 \text{ нм})/\text{Si}_3\text{N}_4(85 \text{ нм})$; Серия PLAK26: $\text{CoO}_x(3.5 \text{ нм})/\text{Fe1}(3 \text{ нм})/\text{Al}(4 \text{ нм})/\text{Fe2}(1 \text{ нм})/\text{Al}(1.2 \text{ нм})/\text{Pb}(d_{\text{Pb}})/\text{Si}_3\text{N}_4(85 \text{ нм})$

Серия образцов	Номер образца	d_{Fe2} , нм	d_{Pb} , нм
PLAK 25	1	0.9	–
	2	1	–
	3	1.2	–
	4	1.5	–
PLAK 26	1	–	50
	2	–	40
	3	–	30
	4	–	20

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Были проведены измерения транспортных свойств приготовленной серии образцов. Значения T_c определялись по изменению сопротивления при помощи стандартного 4-х контактного метода на постоянном токе на установке, которая была создана на базе спектрометра ЭПР X-диапазона фирмы Bruker. В состав установки входит электромагнит с малым остаточным магнитным полем, позволяющий сканировать магнитное поле, и специально сконструированный измерительный криостат. Образец на измерительной вставке размещался таким образом, чтобы существовала возможность прикладывания электрического поля к сегнетоэлектрической подложке. Электроды необходимые для воздействия электрическим полем располагались на нижней и верхней грани образца. Схема подвода электродов для измерения T_c и прикладывания электрического поля представлена на рис. 2. Значения T_c определялись как средняя точка на сверхпроводящем переходе.

Наиболее интересный результат был получен для образца PLAK 261 (см. рис. 3). Для данного образца удалось наблюдать сдвиг в температуре перехода в сверхпроводящее состояние при прикладывании электрического поля к сегнетоэлектрической подложке. При этом данный сдвиг увеличивался с увеличением величины электрического поля, прикладываемому к подложке. На рис. 3а изображена температурная зависимость сопротивления, полученная при приложении к подложке электрического поля напряженностью $0.6 \text{ кВ}/\text{см}$, при этом сдвиг T_c составил 15 мК. На рис. 3б изображена температурная зависимость сопротивления при приложении электрического поля 1 кВ/см, при этом сдвиг T_c составил уже 25 мК, что равно половине величины ширины сверхпроводящего перехода.

Стоит отметить, что осуществить полное переключение между нормальным и сверхпроводя-

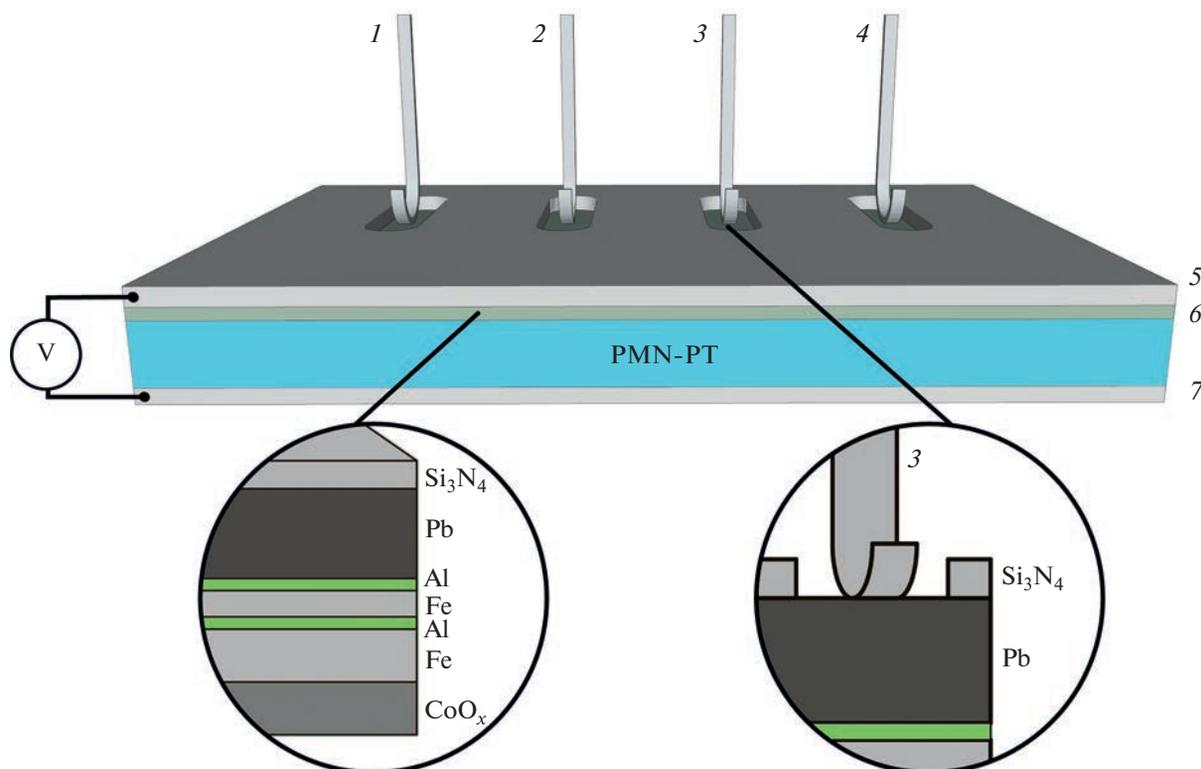


Рис. 2. Схема подвода электродов для измерения T_c и прикладывания электрического поля для исследуемых структур ССК: 1, 4 – токовые электроды для измерения T_c ; 2, 3 – потенциальные электроды для измерения T_c ; 5, 7 – обкладки для прикладывания электрического поля к сегнетоэлектрической подложке; 6 – структура сверхпроводящего спинового клапана.

щим состоянием для этих структур не удалось. Главное условие для этого выполнено не было, в нашем случае $\Delta T_c < \partial T_c$, а для реализации переключения необходимо $\Delta T_c > \partial T_c$. Несмотря на это, удалось продемонстрировать увеличение сдвига T_c с увеличением величины электрического поля, прикладываемому к подложке. Этот факт может говорить о том, что при прикладывании электрического поля к подложке происходит взаимное изменение направления векторов намагниченностей Φ -слоев в структуре, что в свою очередь приводит к сдвигу T_c . С увеличением величины электрического поля происходит больший поворот между направлениями векторов намагниченностей, что приводит к большему сдвигу T_c . Также стоит подчеркнуть, что в этих системах (см. рис. 1) отсутствует прямой контакт на границе раздела между сегнетоэлектрической подложкой и ферромагнетиком. Этот факт может сказываться на влиянии обратного магнитострикционного эффекта на поворот намагниченности Φ -слоя. В дальнейшем для увеличения эффекта сдвига T_c необходимо будет использовать два различных ферромагнитных материала с различными коэрцитивными параметрами в каче-

стве Φ -слоев. Это позволит увеличить вероятность поворота намагниченности за счет обратного магнитострикционного эффекта в следствии непосредственного контакта между ферромагнетиком и сегнетоэлектрической подложкой. Таким образом, будет существовать возможность увеличения взаимного изменения направления векторов намагниченностей Φ -слоев, что в свою очередь должно привести к увеличению эффекта сдвига T_c , что должно повысить эффективность работы ССК.

Несмотря на то, что конструкция ССК, представленная на рис. 1, требует модернизации для увеличения эффекта ССК, мы смогли продемонстрировать то, что при прикладывании электрического поля от 0.6 до 1 кВ/см к сегнетоэлектрической подложке PMN-PT увеличивается сдвиг температуры перехода в сверхпроводящее состояние в конструкции ССК $\text{CoO}_x/\text{Fe1}/\text{Al}/\text{Fe2}/\text{Al}/\text{Pb}$. При этом величина сдвига T_c увеличивается с увеличением электрического поля. Максимальный сдвиг T_c , который удалось пронаблюдать для данной системы, составил половину ширины сверхпроводящего перехода при прикладывании электрического поля в 1 кВ/см.

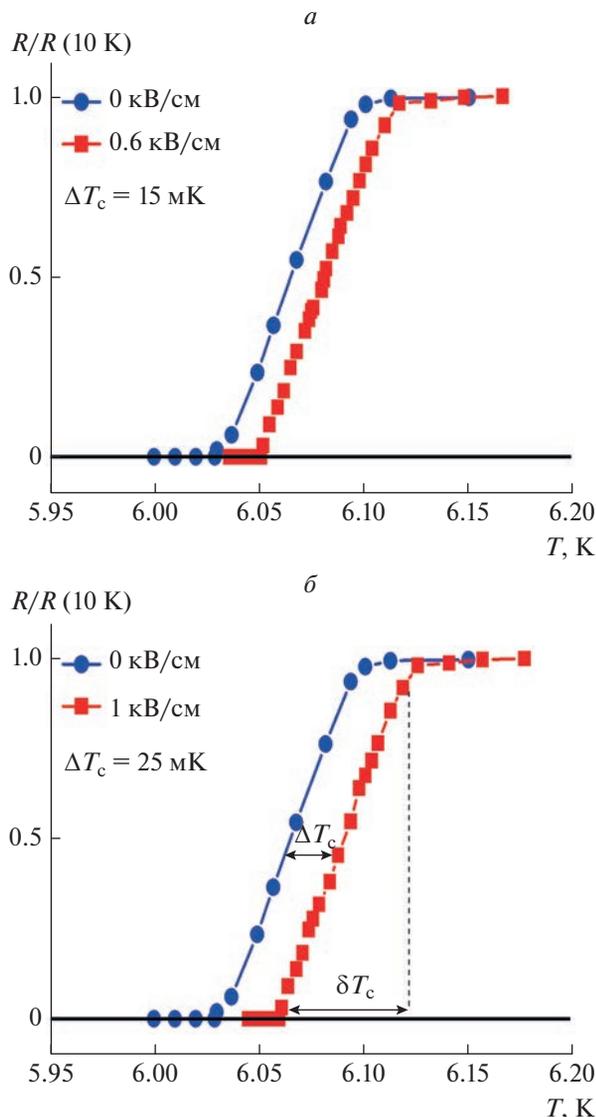


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления для образца PLAK 261 при прикладывании электрического поля: (а) электрическое поле 0.6 кВ/см, сдвиг T_c составляет 15 мК; (б) электрическое поле 1 кВ/см, сдвиг T_c составляет 25 мК. Ошибка эксперимента соответствует размеру символов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были исследованы свойства структуры сверхпроводящего спинового клапана $\text{CoO}_x/\text{Fe1}/\text{Al}/\text{Fe2}/\text{Al}/\text{Pb}$ на сегнетоэлектрической подложке PMN-PT под воздействием электрического поля. Согласно результатам наших исследований, при прикладывании электрического поля 1 кВ/см удастся зарегистрировать сдвиг температуры перехода в сверхпроводящее состояние системы $\text{CoO}_x/\text{Fe1}/\text{Al}/\text{Fe2}/\text{Al}/\text{Pb}$ на половину ширины сверхпроводящего перехода.

Полученные результаты позволяют предположить, что в структурах сверхпроводящего спинового клапана на сегнетоэлектрической подложке возможно осуществить полное переключение между нормальным и сверхпроводящим состояниями при прикладывании электрического поля к сегнетоэлектрической подложке.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-72-10178).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fischer O., Peter M. Magnetism: magnetic properties of metallic alloys. Recent work on ferromagnetic superconductors. N.Y.: Academic Press Inc, 1973.
2. Rehmann S., Herrmannsdorfer T. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. No. 6. P. 1122.
3. Bulaevskii L.N., Buzdin A.I., Kuli'c M.L. et al. // Adv. Phys. 1985. V. 34. No. 2. P. 175.
4. Chien C.L., Jiang J.S., Xiao J.Q. et al. // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. No. 8. P. 5358.
5. Chien C.L., Reich D.H. // J. Magn. Magn. Mat. 1999. V. 200. P. 83.
6. Garifullin I.A. // J. Magn. Magn. Mat. 2002. V. 240. P. 571.
7. Изюмов Ю.А., Прошин Ю.Н., Хусаинов М.Г. // УФН. 2002. Т. 172. № 2. С. 113; Izumov Yu.A., Proshin Yu.N., Khusainov M.G. // Phys. Usp. 2002. V. 45. No. 2. P. 109.
8. Golubov A.A., Kupriyanov M.Y., Il'ichev E. // Rev. Mod. Phys. 2004. V. 76. No. 2. P. 411.
9. Buzdin A.I. // Rev. Mod. Phys. 2005. V. 77. No. 3. P. 935.
10. Bergeret F.S., Volkov A.F., Efetov K.B. // Rev. Mod. Phys. 2005. V. 77. P. 1321.
11. Efetov K.B., Garifullin I.A., Volkov A.F., Westerholt K. Magnetic heterostructures. Advances and perspectives in spinstructures and spintransport. Series Springer Tracts in Modern Physics. V. 227. Berlin: Springer, 2007. P. 252.
12. Youm S., Oh D., Beasley M.R. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. No. 16. P. 2376.
13. Tagirov L.R. // Physica C. 1998. V. 307. P. 145.
14. Buzdin A.I., Vedyayev A.V., Ryzhanova N.V. // Europhys. Lett. 1999. V. 48. No. 48. P. 686.
15. Baladi'e I., Buzdin A.I., Ryzhanov N. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 63. Art. No. 054518.
16. Leksin P.V., Garif'yanov N.N., Garifullin I.A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. No. 10. Art. No. 102505.
17. Eschrig M. // Physics Today. 2011. V. 64. No. 1. P. 43.
18. Blamire M.G., Robinson J.W.A. // J. Phys. Cond. Matter. 2014. V. 26. No. 45. Art. No. 453201.
19. Linder J., Robinson J.W.A. // Nature Physics. 2015. V. 11. P. 307.
20. Fominov Ya.V., Golubov A.A., Karminskaya T.Yu. et al. // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91. № 6. С. 329; Fominov Ya.V.,

- Golubov A.A., Karminskaya T.Yu. et al. // JETP Lett. 2010. V. 91. No. 6. P. 308.*
21. *Leksin P.V., Garif'yanov N.N., Garifullin I.A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. Art. No. 057005.*
22. *Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2019. V. 10. P. 1458.*
23. *Kamashev A.A., Garif'yanov N.N., Validov A.A. et al. // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. Art. No. 134511.*
24. *Singh A., Voltan S., Lahabi K., Aarts J. // Phys. Rev. X. 2015. V. 5. Art. No. 021019.*
25. *Kamashev A.A., Leontyev A.V., Garifullin I.A. et al. // Ferroelectrics. 2022. V. 592. No. 1. P. 123.*

Superconducting spin valve $\text{CoO}_x/\text{Fe1}/\text{Al}/\text{Fe2}/\text{Al}/\text{Pb}$ on lead magnesium niobate–lead titanate ferroelectric substrate

A. A. Kamashev^{a, *}, S. A. Bolshakov^a, R. F. Mamin^a, I. A. Garifullin^a

^a*Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Centre Kazan Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences,
Kazan, 420029 Russia*

**e-mail: kamandi@mail.ru*

We study the structural properties of a superconducting spin valve $\text{CoO}_x/\text{Fe1}/\text{Al}/\text{Fe2}/\text{Al}/\text{Pb}$ on a PMN-PT ferroelectric substrate under the action of an electric field. An external electric field creates elastic stresses and deformations in the ferroelectric substrate, which can lead to a change in the mutual direction of the magnetizations of the ferromagnetic layers in the structure of the spin valve. According to the results of our research, when applying an electric field of 1 kV/cm, it is possible to register a shift in the transition temperature to the superconducting state of the $\text{CoO}_x/\text{Fe1}/\text{Al}/\text{Fe2}/\text{Al}/\text{Pb}$ system by 25 mK.

УДК 538.953

ВЛИЯНИЕ МИКРОДЕФОРМАЦИЙ, СОЗДАВАЕМЫХ ОСВЕЩЕНИЕМ, НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ПОДВИЖНОСТИ НЕРАВНОВЕСНЫХ НЕТЕРМАЛИЗОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В СРЕДАХ БЕЗ ЦЕНТРА СИММЕТРИИ

© 2023 г. Р. М. Магомадов¹, *, Р. Р. Дельмиханов²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Чеченский государственный университет имени А.А. Кадырова”, Грозный, Россия

²Лицей при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования “Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М.Д. Миллионщикова”, Грозный, Россия

*E-mail: Rukman20031@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Показано, что энергия неравновесных нетермализованных дырок в кристаллах ZnS с кубической элементарной ячейкой не зависит от температуры, а характер температурной подвижности неравновесных нетермализованных дырок в кристаллах ZnS зависит от среднего времени релаксации при рассеянии на ионах и нейтральных атомах примеси, дислокациях и микродеформациях.

DOI: 10.31857/S0367676523702241, EDN: KDNJKU

В сегнетоэлектрических кристаллах при освещении их поляризованным или неполяризованным светом, а также при освещении поляризованным светом неполярных кристаллов без центра симметрии, возникают фотогальванические токи, которые генерируют в кристаллах с разомкнутыми электродами электрическое поле большой напряженности [1]. Например, в ниобате лития с примесью железа при освещении в примесной области поглощения возникает электрическое поле напряженностью 10–15 кВ/см [1]. С понижением температуры величина фотогальванического тока возрастает. Механизм такой температурной зависимости в полной мере не очевиден. Для выяснения этого механизма целесообразно изучить зависимость подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда от температуры. Ответственные за фотогальванические токи неравновесные нетермализованные носители заряда существенно отличаются по своим свойствам от носителей заряда ответственных за фотоэффект.

Целью данной работы стало исследование температурной зависимости подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда ответственных за фотогальванические токи в средах без центра симметрии.

В сегнетоэлектриках и в пьезоэлектриках при освещении в области примесного поглощения

возникают микродеформации вследствие ионизации атомов примеси [1, 2], которые приводят к росту интенсивности рэлеевского рассеяния света на микродеформациях (рис. 1). Время возрастания интенсивности рэлеевского рассеяния света на микродеформациях во многих кристаллах составляет 40–50 мин (рис. 1), что обусловлено длительностью образования микродеформаций при освещении кристалла в области примесного поглощения.

В сегнетоэлектриках интенсивность фотоиндуцированного рассеяния света дополнительно возрастает за счет таких факторов, как фоторефракция и рассеяние света на фазовых голограммах, образующихся вследствие интерференции падающей на кристалл световой волны и волны, рассеянной на неоднородностях в кристалле [3]. Авторами работы [3] была исследована зависимость интенсивности фотоиндуцированного рассеяния света от времени в направлении излучения падающего на кристалл ниобата лития, легированного железом и родием в диапазоне интенсивности пучка накачки $I = 1–7$ кВт/см² на длине волны 632.8 нм. Зависимость интенсивности фотоиндуцированного излучения ($\lambda = 632.8$ нм) от времени, прошедшего через кристалл ниобата лития с примесью железа (0.05 вес. %), наблюдалась в течение трех минут в диапазоне углов составляю-

щих ($2.5^{\circ}-3^{\circ}$) с направлением излучения накачки [3]. Так как время изучения фотоиндуцированного рассеяния света в работе [3] небольшое то можно предположить, что микродеформации, возникающие вследствие ионизации атомов примеси железа в кристалле ниобата лития, дают малый вклад в фотоиндуцированное рассеяние света.

Возникающие под действием оптического излучения неравновесные нетермализованные электроны и дырки, ответственные за фотогальванические токи в средах без центра симметрии [1, 2] имеют энергию $E_{н. нет}$ намного превышающую их тепловую энергию $E_{теп}$ [2] т.е. $E_{н. нет} \gg E_{теп}$, поэтому тепловой составляющей энергии этих носителей заряда можно пренебречь [4].

Удобным объектом для определения температурной зависимости подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда является пьезоэлектрический кристалл ZnS с кубической элементарной ячейкой. Авторами работы [5] показано, что за фотогальванические токи в кристаллах ZnS ответственны неравновесные нетермализованные дырки.

Можно предположить, что все механизмы рассеяния независимы, так как полная вероятность рассеяния равна сумме вероятностей рассеяния носителей заряда на каждом из рассеивающих центров. В этом случае полное среднее время рассеяния $\langle \tau_p \rangle$ для равновесных носителей заряда равно [6]:

$$\langle \tau_p \rangle = \left(\sum_i \langle \tau_i \rangle^{-1} \right)^{-1}. \quad (1)$$

Аналогичным будет и выражение для полного времени рассеяния $\langle \tau_{нф} \rangle$ неравновесных нетермализованных носителей заряда в случае сложного механизма рассеяния [6]:

$$\langle \tau_{нф} \rangle = \frac{1}{\langle \tau_{нф} \rangle_A^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_O^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_i^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_{пр}^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_D^{-1}}, \quad (2)$$

где $\langle \tau_{нф} \rangle_A$ и $\langle \tau_{нф} \rangle_O$ – средние времена релаксации при рассеянии соответственно на акустических и оптических колебаниях, а $\langle \tau_{нф} \rangle_i$, $\langle \tau_{нф} \rangle_{пр}$, $\langle \tau_{нф} \rangle_D$ и $\langle \tau_{нф} \rangle_{МК}$ – это средние времена релаксации соответственно при рассеянии на ионах примеси, на нейтральных атомах примеси, дислокациях и микродеформациях. Средние времена релаксации при рассеянии на дефектах кристаллической решетки не зависят от температуры и зависят только от их концентрации, поэтому можно рассматривать их суммарный вклад $\langle \tau_{нф} \rangle_C$ в полное среднее время релаксации неравновесных нетермализованных носителей заряда, который будет равен:

$$\langle \tau_{нф} \rangle_C^{-1} = \langle \tau_{нф} \rangle_i^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_{пр}^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_D^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_{МК}^{-1}. \quad (3)$$

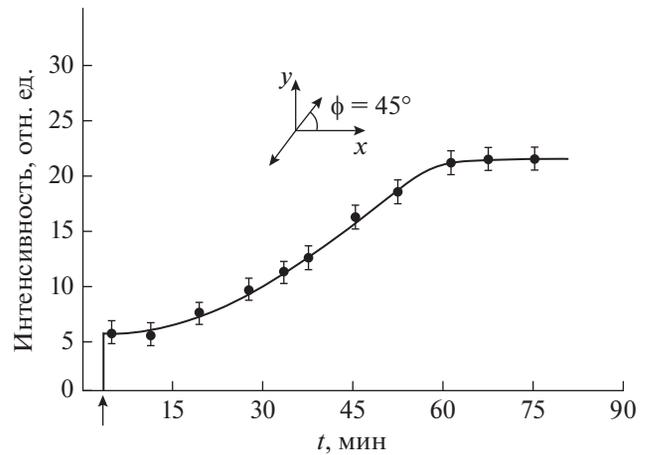


Рис. 1. Зависимость интенсивности светоиндуцированного рассеяния света от времени в монокристалле ZnS при освещении его линейно-поляризованным светом ($\lambda = 441.4$ нм, $\phi = 45^{\circ}$) в направлении [001] [2].

Численное значение среднего времени релаксации $\langle \tau_{нф} \rangle_C$, в кристаллах обладающих пьезоэлектрическим эффектом, меняется при освещении кристаллов в области примесного поглощения из-за возникновения микродеформаций (рис. 1) [2].

С учетом формулы (3) выражение (2) примет вид:

$$\langle \tau_{нф} \rangle = \frac{1}{\langle \tau_{нф} \rangle_A^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_O^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_C^{-1}}. \quad (4)$$

Вычислив значение $\langle \tau_{нф} \rangle$ при различных температурах и различных концентрациях дефектов, подвижность неравновесных нетермализованных дырок можно рассчитать по формуле [2]:

$$\mu_{нр} = - \frac{e}{m_{нр}^*} \langle \tau_{нф} \rangle, \quad (5)$$

где $m_{нр}^*$ – это эффективная масса неравновесных нетермализованных дырок, e – заряд электрона.

Оценка энергии неравновесных нетермализованных дырок в кристалле ZnS из рассеяния фотонов на неравновесных нетермализованных дырках дает величину $E_{н. д} = 4.5 \cdot 10^{-19}$ Дж [7], оценка энергии из вольт – амперной характеристики ZnS дает величину $E_{н. д} = 4.64 \cdot 10^{-19}$ Дж [2]. Эти значения значительно больше тепловой энергии носителей заряда, которая при температуре $T = 300$ К равна $E_{теп} = kT = 4.14 \cdot 10^{-21}$ Дж. Из сравнения $E_{н. д}$ и $E_{теп}$ следует, что энергия неравновесных нетермализованных дырок практически не зависит от температуры.

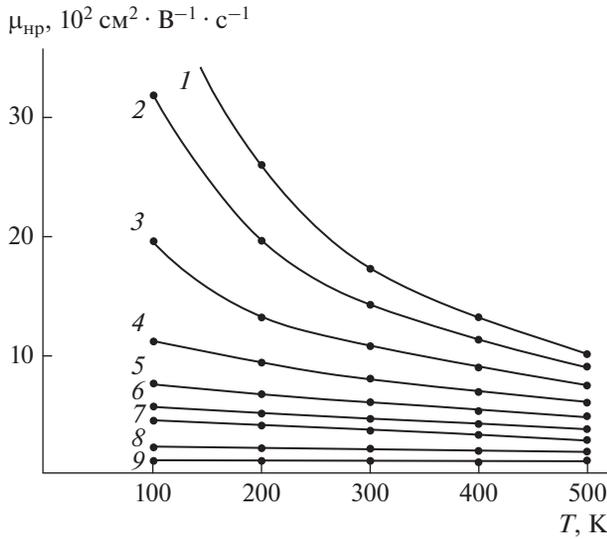


Рис. 2. Температурные зависимости подвижности неравновесных нетермализованных дырок в кубическом кристалле ZnS в зависимости от суммарного вклада $\langle \tau_{nf} \rangle_C$ при рассеянии неравновесных нетермализованных дырок на дефектах кристалла в общее время релаксации.

Расчет среднего времени релаксации неравновесных нетермализованных дырок при рассеянии на акустических и оптических колебаниях $\langle \tau_{nf} \rangle_A$ и $\langle \tau_{nf} \rangle_O$ проводился в предположении, что энергия неравновесных нетермализованных дырок равна $E_{нд} = 4.5 \cdot 10^{-19}$ Дж, а эффективная масса неравновесных нетермализованных дырок равна эффективной массе термализованных дырок, то есть $m_{np}^* = m_p^* = 0.02m_0$ [6]. Значение $\langle \tau_{nf} \rangle_A$ рассчитывалось по формуле [2]:

$$\langle \tau_{nf} \rangle_A = \frac{3\hbar^4 C_{II}}{4\sqrt{2}\pi \left(m_{np}^*\right)^{3/2} C_n^2 N a^3 (kT) E_{нд}^{1/2}}, \quad (6)$$

где C_{II} – модуль упругости кристалла, C_n – константа характеризующая интенсивность взаимодействия неравновесных нетермализованных носителей заряда с фононами, m_{np}^* – эффективная масса неравновесных нетермализованных дырок, N – концентрация атомов основного вещества кристалла, a – параметр элементарной ячейки кристалла, T – температура кристалла, $E_{нд}$ – энергия неравновесных нетермализованных дырок.

Среднее время релаксации неравновесных нетермализованных дырок при рассеянии на опти-

ческих колебаниях $\langle \tau_{nf} \rangle_O$ рассчитывалось по формуле [2]:

$$\langle \tau_{nf} \rangle_O = \frac{2\sqrt{2}Mb^3 (\hbar\omega_{0l}) E_{нд}^{1/2}}{3(\pi)^{3/2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0}\right) \left(m_{np}^*\right)^{1/2} kT}, \quad (7)$$

где $M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ – приведенная масса ионов, Ze – заряд иона, m_{np}^* – эффективная масса неравновесных нетермализованных дырок, e – заряд электрона, b – расстояние между ближайшими разноименными ионами, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость кристалла, $(\hbar\omega_{0l})$ – энергия продольных оптических колебаний.

Считая, что установившаяся при освещении кристалла светом концентрация микродеформаций, ионов примеси, нейтральных атомов примеси, и дислокаций, присутствующие в кристалле, не меняется и не зависит от температуры кристалла, среднее время релаксации при рассеянии неравновесных нетермализованных дырок на дефектах кристалла изменялось от значения $\langle \tau_{nf} \rangle_C = 3.2 \cdot 10^{-12}$ с, которое слабо влияет на температурную зависимость подвижности неравновесных нетермализованных дырок, до значения $\langle \tau_{nf} \rangle_C = 0.18 \cdot 10^{-14}$ с, которое значительно влияет на температурную зависимость подвижности неравновесных нетермализованных дырок.

Проведенные по формуле (4) расчеты позволили найти $\langle \tau_{nf} \rangle$, а также по формуле (5) найти величину подвижности неравновесных нетермализованных дырок при различных температурах. На рис. 2 приведены графики температурных зависимостей подвижности неравновесных нетермализованных дырок, ответственных за линейный фотогальванический ток в кристалле ZnS, построенные по расчетным значениям при различном вкладе в общее время релаксации суммарного среднего времени релаксации неравновесных нетермализованных дырок при рассеянии на ионах примеси, нейтральных атомах примеси, дислокациях и микродеформациях [8]. Графики, приведенные на рис. 2, соответствуют следующим значениям суммарного вклада среднего времени релаксации $\langle \tau_{nf} \rangle_C$ при рассеянии неравновесных нетермализованных дырок на дефектах кристалла ZnS: график № 1 – $\langle \tau_{nf} \rangle_C = 3.2 \cdot 10^{-12}$ с; график № 2 – $\langle \tau_{nf} \rangle_C = 8.3 \cdot 10^{-14}$ с; график № 3 – $\langle \tau_{nf} \rangle_C = 3.3 \cdot 10^{-14}$ с; график № 4 – $\langle \tau_{nf} \rangle_C = 2.6 \cdot 10^{-14}$ с; график № 5 – $\langle \tau_{nf} \rangle_C = 1.6 \cdot 10^{-14}$ с;

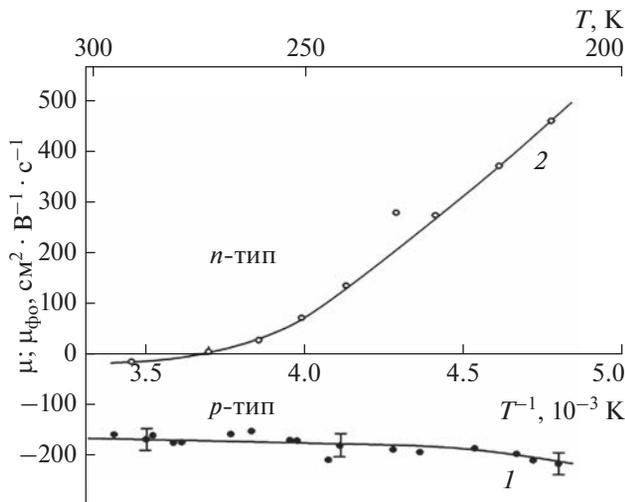


Рис. 3. Температурная зависимость подвижности неравновесных нетермализованных дырок $\mu_{фв}$ (график № 1) и подвижности равновесных носителей заряда μ (график № 2) в кристалле ZnS при освещении кристалла светом с длиной волны $\lambda = 500$ нм [5].

график № 6 — $\langle \tau_{нф} \rangle_C = 1 \cdot 10^{-14}$ с; график № 7 — $\langle \tau_{нф} \rangle_C = 0.5 \cdot 10^{-14}$ с; график № 8 — $\langle \tau_{нф} \rangle_C = 0.25 \cdot 10^{-14}$ с; график № 9 — $\langle \tau_{нф} \rangle_C = 0.18 \cdot 10^{-14}$ с.

На основе анализа графиков, приведенных на рис. 2, можно сформулировать следующие выводы:

1) Если $\langle \tau_{нф} \rangle_C \leq 0.25 \cdot 10^{-14}$ с, то подвижность неравновесных нетермализованных дырок не зависит от температуры кристалла (рис. 2, графики 8 и 9).

2) Если вклад среднего времени релаксации $\langle \tau_{нф} \rangle_C$ удовлетворяет неравенству ($1.6 \cdot 10^{-14}$ с $>$ $\langle \tau_{нф} \rangle_C >$ $0.25 \cdot 10^{-14}$ с), то подвижность неравновесных нетермализованных дырок линейно растет с понижением температуры кристалла (рис. 2, графики 5–7).

3) Если $\langle \tau_{нф} \rangle_C > 1.6 \cdot 10^{-14}$ с, то подвижность неравновесных нетермализованных дырок нелинейно растет с понижением температуры кристалла (рис. 2, графики 1–4).

На рис. 3 приведена температурная зависимость подвижности неравновесных нетермализованных дырок (график 1) и подвижности равновесных носителей заряда, ответственных за фотоэффект в пьезоэлектрике ZnS (график 2), полученные экспериментально авторами работы [4]. Как видно из рис. 3, подвижность неравновесных нетермализованных дырок в пьезоэлектрике ZnS (график 1 на рис. 3) не зависит от температуры, а подвижность равновесных носителей заряда зависит от температуры (график 2 на рис. 3).

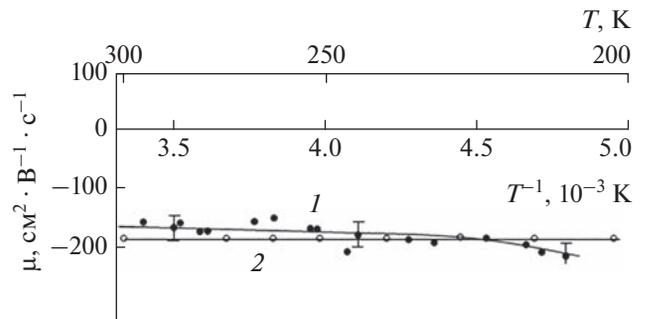


Рис. 4. Температурные зависимости подвижности носителей заряда в кристалле ZnS: график № 1 — температурная зависимость подвижности неравновесных нетермализованных дырок, полученная экспериментально при облучении кристалла светом с $\lambda = 500$ нм [5]; график № 2 температурная зависимость подвижности неравновесных нетермализованных дырок, полученная теоретически [7].

Как видно из графика № 2 приведенного на рис. 3, знак носителей заряда, связанных с фотоэффектом, меняется по температуре, то есть меняется тип проводимости высокоомного полупроводника ZnS. Подвижность неравновесных нетермализованных дырок, как следует из графика № 2 на рис. 3 приблизительно составляет $170 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а теоретически рассчитанное значение подвижности неравновесных нетермализованных дырок, не зависящее от температуры составляет около $200 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (рис. 2, графики 8 и 9).

В предположении что эффективная масса неравновесных нетермализованных дырок равна $m_{нр} = 0.02m_0$ нами был произведен расчет величины подвижности неравновесных нетермализованных дырок в кубических кристаллах ZnS для случая, когда $\langle \tau_{нф} \rangle_C = 0.2 \cdot 10^{-14}$ с [7], определенного с учетом рассеяния носителей на ионах, нейтральных атомах примеси, дислокациях и микродеформациях.

График, построенный по расчетным значениям, приведен на рис. 4 (кривая 2). Как видно из этого рисунка, график, построенный по расчетным значениям (рис. 4, график 2) хорошо согласуется с графиком, построенным по экспериментальным значениям (рис. 4, график 1) для кубического кристалла ZnS [4]. Степень несовпадения экспериментальных и теоретических значений составляет около 13%.

Таким образом, на характер температурной зависимости подвижности нетермализованных неравновесных дырок в кристаллах ZnS влияют три фактора:

а) энергия неравновесных нетермализованных носителей заряда, которая намного больше тем-

пературного вклада в энергию этих носителей и поэтому не зависит от температуры кристалла;

б) микродеформации, которые возникают при освещении в примесной области поглощения кристаллов без центра симметрии, обладающих пьезоэлектрическим эффектом

в) вклад среднего времени релаксации при рассеянии неравновесных нетермализованных носителей на дефектах кристаллической решетки в среднее время релаксации неравновесных нетермализованных носителей заряда.

Проведенные теоретические расчеты также позволяют предположить, что эффективная масса неравновесных нетермализованных дырок в пьезоэлектрике ZnS с кубической элементарной ячейкой равна $m_{np}^* = 0.02m_0$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фридкин В.М., Попов Б.Н. // УФН. 1978. Т. 126. № 4. С. 657.
2. Магомадов Р.М. Фотоэлектрические, кинетические явления и эффекты памяти в сегнетоэлектриках пьезоэлектриках и сегнетоэластиках. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Махачкала: ДФИЦ РАН, 2014. 289 с.
3. Данилова Е.В. Кинетика и пространственная структура фотоиндуцированного рассеяния света в легированных кристаллах ниобата лития. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Хабаровск: ДвГУПС, 2006. 108 с.
4. Магомадов Р.М., Дельмиханов Р.Р. // Сб. матер. ISFP-10(15) (Воронеж, 2022). С. 48.
5. Фридкин В.М., Лазарев В.Г., Левин Ю.Э., Родин А.И. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 11. С. 3402.
6. Шалимова К.В. Физика полупроводников. М.: Энергия, 1976. 416 с.
7. Магомадов Р.М., Дельмиханов Р.Р., Цебаев С.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 3. С. 362; Magomadov R.M., Delmikhonov R.R., Tsebaev S.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 76. No. 3. P. 315.
8. Magomadov R.M. // Ferroelectrics. 2020. V. 567. No. 1. P. 206.

The effect of micro-deformations created by illumination on the temperature dependence of the mobility of nonequilibrium non-thermalized charge carriers in media without a center of symmetry

R. M. Magomadov^{a, *}, R. R. Delmikhonov^b

^aKadyrov Chechen State University, Grozny, 366020 Russia

^bGrozny State Petroleum Technical University, Grozny, 364024 Russia

*e-mail: IRukman20031@yandex.ru

It is shown that the energy of nonequilibrium nonthermalized holes in ZnS crystals with a cubic unit cell does not depend on temperature. The nature of the temperature dependence of the nonequilibrium nonthermalized holes mobility in ZnS crystals depends on the average relaxation time upon scattering by ions and neutral impurity atoms, dislocations, and microstrains.

УДК 666.655:666.3/.7

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, ПРЕНАЗНАЧЕННАЯ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

© 2023 г. М. А. Мараховский^{1, *}, М. В. Таланов², А. А. Панич¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Южный федеральный университет”, Институт высоких технологий и пьезотехники, Ростов-на-Дону, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Южный федеральный университет”, Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: marmisha@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Выполнено сравнительное исследование керамики на основе высокотемпературного сегнетоэлектрика $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, которая изготовлена путем применения трех различных методов спекания. Установлены зависимости относительной плотности, микроструктуры, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств керамики от метода спекания. Показано, что оптимальным сочетанием функциональных характеристик обладают керамики, спеченные методом горячего прессования.

DOI: 10.31857/S0367676523702253, EDN: KCVYUQ

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе высокотемпературного сегнетоэлектрика $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [1–5] представляют значительный интерес для практических применений в энергонезависимой памяти [6, 7], микроволновой технике [7, 8], ультразвуковых преобразователях [9], фотокатализаторах [10] и акустических пьезокерамических преобразователях [11], работающих в экстремальных условиях. Существенным недостатком керамических материалов на основе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ являются высокие диэлектрические потери, которые в значительной степени обусловлены появлением кислородных вакансий [12–14], компенсирующих потери висмута в процессе спекания при высоких температурах. Одним из распространенных методов снижения диэлектрических потерь является модифицирование $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ различными катионами: La^{3+} , Nb^{5+} , W^{6+} и др. [6, 11–15]. Однако химическое модифицирование зачастую приводит к понижению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода (T_c) и, как следствие, к понижению температурного диапазона использования функционального материала. В связи с этим актуальными являются исследования путей регулирования физических свойств керамики на основе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ без изменения химического состава.

Использование методов спекания, основанных на комбинации температурного воздействия

с приложением одноосного механического давления, позволяет понизить температуру спекания и, как следствие, снизить потери оксида висмута и уменьшить диэлектрические потери. К таким методам относятся горячее прессование (ГП) и искровое плазменное спекание (ИПС), снижающие финальную температуру спекания и формирующие плотную однородную керамическую структуру. Ранее авторами были получены положительные результаты использования таких методов при спекании керамики на основе систем: $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$, $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ – PbTiO_3 и других составов [16–20]. Кроме того, в работе Кана с соавторами [21] было показано, что использование ИПС позволяет существенно повысить плотность керамики $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и уменьшить диэлектрические потери. Однако интерес представляют подобные исследования химически модифицированных твердых растворов на основе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, которые используются в современной электронной промышленности, в частности, коммерческий высокотемпературный пьезокерамический материал НТВ-1 [22].

Таким образом, целью настоящей работы является установление взаимосвязей методов и технологических параметров спекания с функциональными характеристиками промышленно выпускаемой керамики на основе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, предназначенной для работы в экстремальных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модельным объектом исследования был выбран коммерческий керамический материал НТВ-1 на основе высокотемпературного сегнетоэлектрика $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, модифицированного оксидами натрия, хрома, бора, кальция. Материал обладает относительно высокими значениями пьезомодуля d_{33} , устойчив к воздействию высоких температур (до 500°C) и одноосному механическому сжатию (до $1500 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2}$) [22]. Материал был получен твердофазным синтезом с использованием следующих исходных реагентов: Bi_2O_3 (чистота 99.5%), TiO_2 (чистота 99.5%), Na_2O (чистота 99.7%), Cr_2O_3 (чистота 99.5%), V_2O_5 (чистота 99.5%), CaO (чистота 99.7%). Перемешивание исходных реагентов осуществлялось с помощью планетарной мельницы Fritsch Pulverisette 6. Синтез проводился при температуре 850°C в камерной печи Nabertherm L5/13/P330.

В данной работе были использованы три метода спекания:

1. Традиционный метод спекания (АТМ) в камерной печи “Nabertherm L5/13/P330” при атмосферном давлении с температурой спекания $T_{\text{сп}} = 1160^\circ\text{C}$;

2. Спекание методом ГП с одноосным давлением в установке УССК-1 (НКТБ “Пьезоприбор”, Россия) при температуре спекания $T_{\text{сп}} = 1060^\circ\text{C}$;

3. ИПС в вакууме с одноосным давлением и импульсами тока на установке SPS515S (Япония) при температуре спекания $T_{\text{сп}} = 1000^\circ\text{C}$.

Полнота процесса спекания оценивалась по результатам рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ARL X'TRA), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (JEOL JSM-6390LA) и значениям экспериментальной плотности ($\rho_{\text{эсп}}$) спеченных образцов (гидростатическое взвешивание в дистиллированной воде на аналитических весах AND 330).

Для измерений электрофизических параметров керамические образцы изготавливались в форме дисков диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Токопроводящие электроды наносились на торцы экспериментальных образцов путем вжигания серебряносодержащей пасты при $T = 850^\circ\text{C}$. Поляризация измерительных образцов проводилась при охлаждении в постоянном электрическом поле при $E = 30 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ при температуре $T = 150^\circ\text{C}$.

Электрофизические характеристики: относительная диэлектрическая проницаемость поляризованных ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) и неполяризованных (ϵ/ϵ_0) образцов, а также тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) измерялись на установке “Цензурка-Ма” (НКТБ “Пьезоприбор”, Россия) в широком диапазоне температур ($25\text{--}800^\circ\text{C}$) при частоте и напряженности измерительного электрического

поля 1 кГц и $10 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, соответственно. Значения пьезоэлектрического модуля d_{33} определялись квазистатическим методом на установке D33-meter APC (США) при комнатной температуре с силой воздействия 0.25 Н при частоте изменения 110 Гц . Петли диэлектрического гистерезиса регистрировались с использованием модифицированной схемы Сойера–Тауэра на установке “Петля” (НКТБ “Пьезоприбор”, Россия). Для регистрации петель диэлектрического гистерезиса специально подготавливались неполяризованные керамические образцы в форме дисков с уменьшенной толщиной 0.4 мм , что обусловлено высокими коэрцитивными полями исследуемых образцов. Эксперимент проводился как при комнатной температуре, так и в процессе нагрева образца до температуры 200°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Керамические образцы, полученные методами АТМ и ГП, обладали структурой перовскитоподобной фазы Ауривиллиуса (рис. 1). На дифрактограммах образцов, спеченных методом ИПС, обнаружены ярко выраженные рефлексы, указывающие на содержание значительного количества фазы $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора, которая близка к $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ на фазовой диаграмме системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ [23, 24]. Согласно работе Эскивель–Элизондо с соавторами [23], $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ термодинамически неустойчив в интервале температур $670\text{--}1200^\circ\text{C}$.

Микроструктура керамических образцов, полученных методами АТМ и ГП, характеризовалась кристаллитами с протяженной пластинчатой формой, типичной для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [21, 25] (рис. 2а и 2б). В отличие от метода АТМ, метод ГП способствовал уменьшению размеров кристаллитов, их более плотной упаковке без ярко выраженных пор, что характеризовалось высокой экспериментальной плотностью образцов (табл. 1). Использование ИПС позволило получить керамические образцы с наибольшими значениями экспериментальной плотности и микроструктурой (рис. 2в) без четко выраженных кристаллитов. Вероятно, такая структура – следствие локальных перегревов низкоплавких эвтектик в очагах образования искровой плазмы, а также значительного количества фазы $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

На рис. 3 представлены температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь исследуемых керамических образцов, спеченных различными методами. Видно, что выбор метода спекания не оказывает существенного влияния на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода (АТМ: $T_c = 650^\circ\text{C}$; ГП: $T_c \approx 656^\circ\text{C}$; ИПС: $T_c \approx 648^\circ\text{C}$), которая несколько ниже, чем в слу-

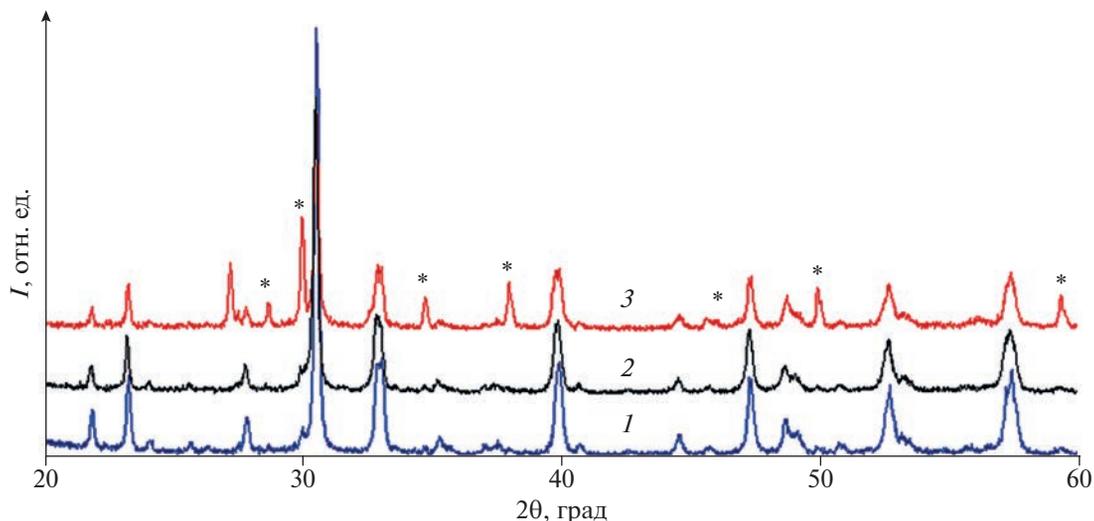


Рис. 1. Порошковые рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов, полученных различными методами спекания: АТМ (1), ГП (2) и ИПС (3). Символом * отмечены рефлексы фазы $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *I* – интенсивность.

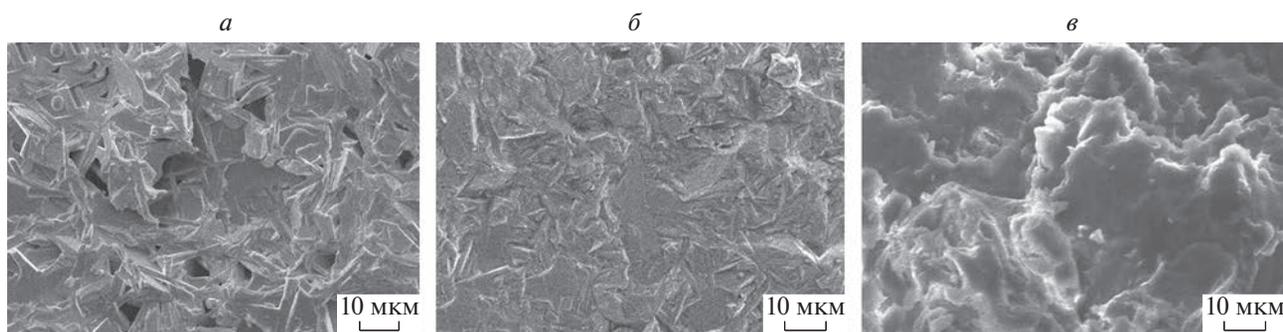


Рис. 2. Микроструктура керамики, полученной различными методами спекания: АТМ (а), ГП (б) и ИПС (в).

чае немодифицированной керамики $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($T_c \approx 667^\circ\text{C}$) [26]. Отметим, что на кривых $\text{tg}\delta(T)$, кроме характерного высокотемпературного максимума, связанного с сегнетоэлектрическим фазовым переходом, наблюдается и низкотемпературная ($T \approx 500^\circ\text{C}$) аномалия, которая наиболее отчетливо проявляется в ГП керамике (рис. 3б). Появление подобных диэлектрических аномалий было обнаружено ранее при исследовании других химически модифицированных керамических твердых растворов на основе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и свя-

зывается с формированием дефектных комплексов (“дефектных диполей”) вида $(V_B''' - V_O^\bullet)$ и др. [26–28].

На рис. 4а представлены петли диэлектрического гистерезиса исследуемых керамических образцов, спеченных различными методами. Видно, что только АТМ-керамики характеризуются петлями диэлектрического гистерезиса, близкими к насыщению. Это позволяет определить основные параметры: величину коэрцитивного поля ($E_K =$

Таблица 1. Относительная плотность, диэлектрические и пьезоэлектрические параметры керамических образцов полученных различными методами спекания

Метод спекания	$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	$\text{tg}\delta$	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$d_{33}, \text{пКл} \cdot \text{Н}^{-1}$	$\rho_{\text{эксп}}, \text{Г} \cdot \text{см}^{-3}$
АТМ	1160	0.4	99	24	6.13
ГП	1060	0.7	114	25	7.13
ИПС	1000	0.6	102	21	7.37

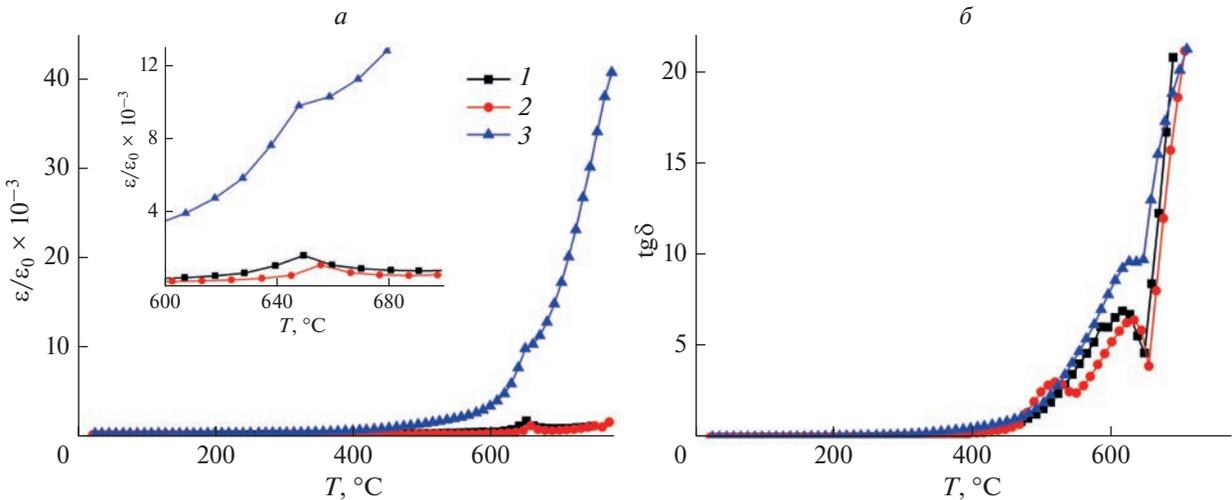


Рис. 3. Температурные зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ (а) и $\text{tg}\delta$ (б) исследуемой керамики, полученной различными методами спекания: АТМ (1), ГП (2) и ИПС (3).

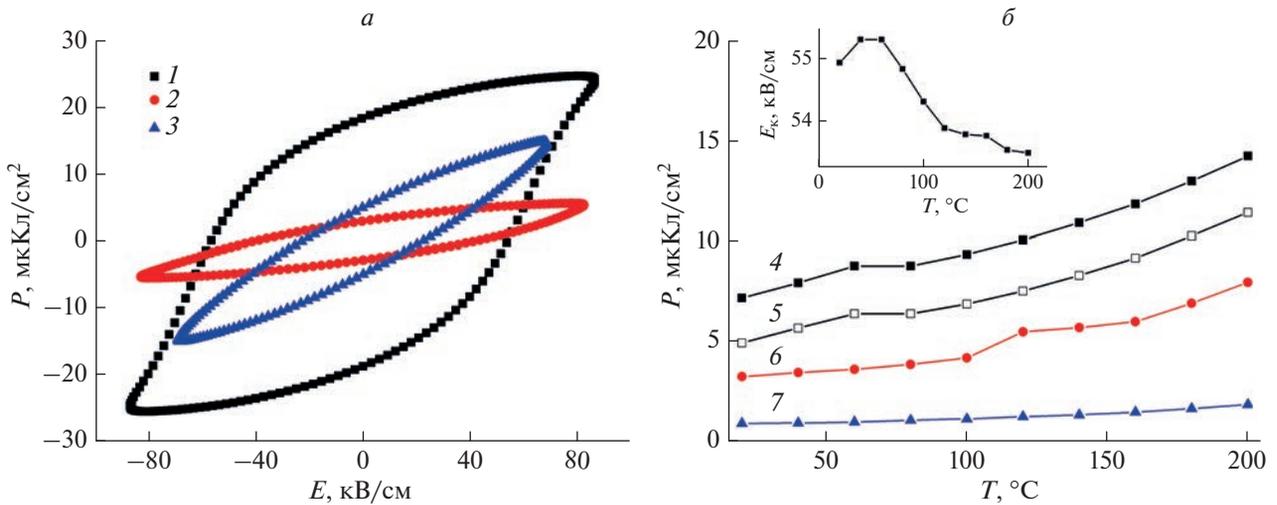


Рис. 4. Петли диэлектрического гистерезиса керамики, полученной различными методами спекания (а): АТМ (1), ГП (2) и ИПС (3). Температурные зависимости поляризационных параметров (б): P_M – АТМ (4), P_r – АТМ (5), P_M – ГП (6), P_M – ИПС (7). На вставке показана температурная зависимость E_x керамики, спеченной методом АТМ.

$= 60 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$) и остаточную поляризацию ($P_r = 18 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$). Отметим, что по величине P_r исследуемая керамика превосходит все нам известные материалы на основе титаната висмута: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($P_r \sim 8\text{--}10 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$ [26, 26]), $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_{12.05} + 0.2 \text{ вес. \% Cr}_2\text{O}_3$ ($P_r \sim 17 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$ [28]), $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.97}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_{12.015}$ ($P_{\text{ост}} \sim 12.5 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$ [27]) и многие другие. Температурные зависимости E_x и P_r АТМ-керамики, а также значение максимальной поляризации (P_M) всех образцов (рис. 4б) были получены при пониженных значениях напряженности электрического поля с целью снижения вероятности пробоя образца. По этой причине зна-

чения параметров на рис. 4а и 4б различаются. Видно, что с ростом температуры АТМ и ГП керамики демонстрируют постепенное возрастание P_M и P_r , что объясняется снижением коэрцитивных электрических полей (рис. 4б, вставка), и, следовательно, вовлечением большего количества доменов в процесс переключения. В случае ИПС керамики, P_M слабо зависит от температуры, что объясняется высокой концентрацией фазы линейного диэлектрика $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (рис. 1) [23].

В табл. 1 представлены значения относительной плотности, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров керамических образцов, полученных различными методами спекания. Несмотря на

высокие значения $\rho_{\text{экср}}$ керамики, полученные методом ИПС, характеризовались пониженными значениями пьезоэлектрического модуля d_{33} в сравнении с керамиками АТМ и ГП. Это объясняется присутствием значительного количества несегнетоэлектрической фазы $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Однако ее наличие практически не отражается на величине $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ исследуемой керамики (в сравнении с АТМ), что связано с близкими значениями диэлектрической проницаемости $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\epsilon/\epsilon_0 \sim 115$) [23, 29].

Использование метода ГП позволило получить керамику с относительно высокой плотностью и с сохранением величины d_{33} при сниженной на 100°C (в сравнении с АТМ) температурой спекания, а также повышенной на 6°C температурой сегнетоэлектрического перехода (рис. 3а). Отметим, что использование одноосного механического давления в процессе спекания не привело к понижению диэлектрических потерь и даже наоборот, усилило их, что противоречит результатам работы [21], в которой ИПС использовалось в широком диапазоне температур спекания $800\text{--}1100^\circ\text{C}$ ¹.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена керамика на основе высокотемпературного сегнетоэлектрика $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (коммерческий материал НТВ-1), спеченная тремя различными методами. Установлено, что спекание керамики методами ГП и ИПС приводило к существенному повышению $\rho_{\text{экср}}$ на 13 и 16% соответственно, при одновременном снижении температуры спекания на 100 и 160°C . Однако повышение плотности никак не способствовало повышению значений пьезоэлектрического модуля (d_{33}) в сравнении с керамикой, спеченной методом АТМ. Напротив, керамика, полученная методом ИПС, характеризовалась пониженными значениями пьезоэлектрического модуля (d_{33}) в сравнении с керамиками АТМ и ГП, несмотря на высокие показатели относительной плотности, что связано с существенной концентрацией несегнетоэлектрической фазы $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. При использовании метода ГП удавалось достичь высокой относительной плотности керамики с минимальной концентрацией фазы $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и с сохранением величины d_{33} при сниженной на 100°C (в сравнении с АТМ) температуре спекания. Однако из-за высоких величин коэрцитивных полей и относительно высоких диэлектрических потерь получить насыщенную петлю диэлектрического гистерезиса не удалось. Отметим, что АТМ керамики характеризовались

наибольшими значениями P_r ($18 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$) в сравнении с известными литературными данными, что обуславливает высокий потенциал практического применения этого материала.

Таким образом, в качестве перспективного метода получения керамики на основе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ может быть использовано ГП, позволяющее воспроизводить свойства керамики при температуре спекания, сниженной на 100°C в сравнении с АТМ. Такое решение позволит сократить энергозатраты при изготовлении высокоплотных керамических элементов.

Измерения выполнены на оборудовании ЦКП “Высокие технологии”. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-72-10022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dorrian J.F., Newnham R.E., Smith D.K. et al.* // *Ferroelectrics*. 1972. V. 3. P. 17.
2. *Hervoches C.H., Lightfoot P.* // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 3359.
3. *Rae A.D., Thompson J.G., Withers R.L. et al.* // *Acta Cryst.* 1990. V. B46. P. 474.
4. *Ломанова Н.А.* // *ЖНХ*. 2022. Т. 67. № 6. С. 665; *Ломанова Н.А.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 741.
5. *Shirokov V.B., Talanov M.V.* // *Acta Cryst.* 2019. V. B75. P. 978.
6. *Park B.H., Kang B.S., Bu S.D. et al.* // *Nature*. 1999. V. 401. P. 682.
7. *Kalinkin A.N., Kozhbakhteev E.M., Polyakov A.E., Skorikov V.M.* // *Inorg. Mater.* 2013. V. 49. P. 1031.
8. *Slavov S.S., Soreto Teixeira S., Graca M.P.F. et al.* // *Int. J. Appl. Glass Sci.* 2019. V. 10. P. 202.
9. *Searfass C.T., Pheil C., Sinding K. et al.* // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* 2016. V. 63. P. 139.
10. *Cheng T., Ma Q., Gao H. et al.* // *Mater. Today Chem.* 2022. V. 23. Art. No. 100750.
11. *Megrache A., Lebrun L., Troccaz M.* // *Sens. Actuators. A.* 1999. V. 78. P. 88.
12. *Jiang A.Q., Hu Z.X., Zhang L.D.* // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 74. P. 114.
13. *Jovalekic C., Pavlovic M., Osmokrovic P. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 72. P. 1051.
14. *Xie X., Zhou Z., Liang R. et al.* // *Adv. Electron. Mater.* 2022. V. 8. Art. No. 2101266.
15. *Shulman H. S., Damjanovic D., Setter N.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. P. 528.
16. *Мараховский М.А., Панич А.А., Таланов М.В. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 11. С. 1667; *Marakhovskiy M.A., Panich A.A., Talanov M.V. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V. 84. No. 11. P. 1419.
17. *Marakhovskiy M.A., Panich A.A., Talanov M.V. et al.* // *Ferroelectrics*. 2020. V. 560. No. 1. P. 1.
18. *Мараховский М.А., Панич А.А., Мараховский В.А.* // *Фунд. пробл. радиоэлектрон. приборостр.* 2018. Т. 18. № 2. С. 430.

¹В данной работе не приведены результаты рентгенофазового анализа керамики $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, полученной различными методами спекания.

19. *Мараховский М.А., Панич А.А.* // Изв. ЮФУ. Техн. науки. 2017. Т. 191. № 6. С. 242.
20. *Marakhovsky M.A., Panich A.A., Talanov M.V. et al.* // *Ferroelectrics*. 2021. V. 575. No. 1. P. 43.
21. *Kan Y., Wang P., Xu W.T. et al.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. No. 6. P. 1631.
22. *Вусевкер Ю.А., Файнридер Д.Э., Панич А.Е. и др.* Пьезоэлектрический керамический материал. Патент РФ № 2139840, кл. С04В 35/00. 1999.
23. *Esquivel-Elizondo J.R., Hinojosa B.B., Nino J.C.J.* // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. No. 22. P. 4965.
24. *Kargin Yu.F., Ivicheva S.N., Volkov V.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. No. 5. P. 619.
25. *Patri T., Rao T.D., Chandra Sekhar K.S.K.R. et al.* // *Phys. Stat. Sol. B*. 2022. Art. No. 2200223.
26. *Long C., Fan H., Ren W. et al.* // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. P. 4103.
27. *Xie X., Wang T., Zhou Z. et al.* // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. P. 957.
28. *Chen Y., Xie S., Wang H. et al.* // *J. Alloys Compounds*. 2017. V. 696. P. 746.
29. *Bush A.A., Talanov M.V., Stash A.I. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2020. V. 20. No. 2. P. 824.

Ferroelectric ceramics based on $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ designed for extreme conditions

M. A. Marakhovskiy^{a, *}, M. V. Talanov^b, A. A. Panich^a

^a*Institute of High Technologies and Piezotechnics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

^b*Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

*e-mail: marmisha@mail.ru

A comparative study of ceramics based on high-temperature ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, made by using three different sintering methods was carried out. The dependences of the microstructure, dielectric and piezoelectric properties of ceramics on the sintering method are established. It is shown that ceramics sintered by hot pressing have an optimal combination of functional characteristics.

УДК 537.9

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В СЕГНЕТОАКТИВНОМ ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ $0.725\text{NaNbO}_3-0.20\text{KNbO}_3-0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$

© 2023 г. М. О. Мойса¹*, М. В. Таланов¹, К. П. Андриюшин¹,
Н. А. Швецова¹, И. А. Швецов¹, А. Н. Рыбьянец¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Южный федеральный университет», Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: moysa@sfedu.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Представлены результаты исследования петель диэлектрического гистерезиса и относительной диэлектрической проницаемости керамики $0.725\text{NaNbO}_3-0.20\text{KNbO}_3-0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$ в сильном ($5-40 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$) и слабом ($0-0.3 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$) переменном электрическом поле. Определены параметры обратимой и необратимой составляющих вкладов в диэлектрическую проницаемость. На основании модели Прейзаха построена диаграмма плотности доменных переключений. Показано, что функция распределения доменов по локальным коэрцитивным полям характеризуется острым пиком, что свидетельствует о высокой степени однородности доменной структуры.

DOI: 10.31857/S0367676523702265, EDN: КВАЕМИ

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие было проведено множество исследований в области бессвинцовой керамики [1–4]. Свинец – это токсин, который наносит колоссальный вред организму человека, в особенности центральной нервной, кровеносной и репродуктивной системам [5–7]. Вследствие этого возникла необходимость замены пьезоэлектрических материалов на основе свинца, таких как PZT-система, которые содержат более 60% токсичного элемента. В большей степени исследованы в этой области твердые растворы (ТР) BaTiO_3 , $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ [8, 9]. Наиболее близким к PZT-системе по совокупности электрофизических параметров из вышеуказанных является ТР $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN), который обладает уникальным сочетанием свойств [10]: высокой скоростью звука ($\sim 6 \text{ км/с}$) на фоне относительно низкой диэлектрической проницаемости, что делает его перспективным для использования в СВЧ-технике. Для расширения ассортимента практически востребованных функциональных материалов исследователи прибегают к конструированию многокомпонентных систем на основе KNN, в том числе, с неизоструктурными компонентами. Последнее может привести к принципиальному изменению физических свойств материала, что весьма привлекательно для практического применения. Это и было сделано нами в работах [11, 12], в которых были

получены ТР системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3-x\text{KNbO}_3-y\text{CdNb}_2\text{O}_6$, построена фазовая диаграмма, определены корреляционные связи состав-структура-свойства.

Однако, несмотря на прогресс в достижении электрофизических параметров в ТР системы $(1-x-y)\text{NaNbO}_3-x\text{KNbO}_3-y\text{CdNb}_2\text{O}_6$, механизмы переключения доменной структуры в них остаются мало изученными. Для решения данной проблемы необходимо привлечение математических моделей позволяющих провести описание внутренних процессов в керамике. Наиболее подходящим для решения данного рода задач является формализм Прейзаха [13], который позволяет получить плотность переключения доменов по двум статистическим величинам. Данный подход не требует специального оборудования и необходимо лишь получить семейство петель диэлектрического гистерезиса в режиме кратковременного воздействия электрического поля.

В связи с вышесказанным актуальным представляется установление особенностей процессов переключения доменов сегнетокерамики состава $0.725\text{NaNbO}_3-0.20\text{KNbO}_3-0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$ на основании результатов исследований поведения сегнетоэлектрической поляризации и диэлектрической проницаемости в переменном электрическом поле.

ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

В качестве объекта исследования была выбрана сегнетокерамика (СК) состава $(1 - x - y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$ с $y = 0.075$, $x = 0.20$. Образцы получены твердофазным синтезом в две стадии и спечены по обычной керамической технологии ($T_{\text{синт. 1}} = 1220$ К, $\tau_{\text{синт. 1}} = 5$ ч, $T_{\text{синт. 2}} = 1240$ К, $\tau_{\text{синт. 2}} = 10$ ч и $T_{\text{спек}} = 1453$ К, $\tau_{\text{спек}} = 2$ ч, где $T_{\text{синт}}$ и $\tau_{\text{синт}}$ – температура и время синтеза, соответственно).

Спеченные керамические заготовки подвергались механической обработке для получения экспериментальных образцов с диаметром \varnothing 10 мм и толщиной 1 мм. Перед металлизацией образцы прокаливались при температуре $T_{\text{прок}} = 770$ К в течение 0.5 ч для удаления остатков органических веществ и обезжиривания поверхностей с целью повышения адгезии металлического покрытия с керамикой. Электроды нанесли двукратным вжиганием серебряносодержащей пасты при температуре 1070 К в течение 0.5 ч

Исследование относительной диэлектрической проницаемости проводилось на неполяризованных образцах в переменном электрическом поле с частотой 50 Гц и при амплитудах измерительного поля от 0 до 0.3 кВ/см с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A.

В электрических полях намного меньших коэрцитивного (субкоэрцитивные поля) закон Рэлея [14] дает представление о внутреннем вкладе, обусловленном поляризацией решетки, и вкладе, обусловленном движением доменных стенок. Закон Рэлея описывает зависимость диэлектрической проницаемости от электрического поля следующим образом:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{int}} + \alpha E_m, \quad (1)$$

где ε_{int} – диэлектрическая проницаемость, возникающая в результате собственного отклика решетки и обратимого движения доменных стенок, α – необратимый параметр Рэлея, E_m – амплитуда переменного электрического поля. Второй член уравнения описывает необратимый вклад в ε .

Семейство петель (P – E) диэлектрического гистерезиса получено посредством подачи синусоидального напряжения на измерительном стенде СТЕР (схема Соьера–Тауэра) при комнатной температуре и частоте 50 Гц (кратковременное воздействие ~ 0.04 с).

В электрических полях, при которых проявляется гистерезисное поведение (сопоставимыми с коэрцитивными), формализм Преайзаха [13] позволяет судить об особенностях процессов доменных переключений. Плотность переключения доменов по внутренним (E_i) и локальным коэр-

цитивным (E_c) полям [13, 15] можно получить из семейства петель диэлектрического гистерезиса. Индивидуальный домен в рамках модели Преайзаха описывается прямоугольной петлей гистерезиса, которая характеризуется локальным коэрцитивным полем, равным полуширине петли, и внутренним полем, определяющим сдвиг петли гистерезиса относительно оси поляризации. Внутреннее поле определяется взаимодействием между индивидуальным доменом и его окружением.

В общем случае плотность переключения вычисляется как вторая смешанная производная поляризации на нисходящей ветви петли диэлектрического гистерезиса по амплитуде и мгновенному значению электрического поля:

$$\rho^-(E, E_m) = \partial^2 P^- / \partial E \partial E_m, \quad (2)$$

где E_m , E – амплитуда и мгновенное значение напряженности электрического поля, P^- – поляризация на нисходящих ветвях петель гистерезиса.

При $E = E_m$ домены являются обратимыми. Вклад обратимой составляющей $\rho_{\text{rev}}(E)$, определяется выражением [16]:

$$\rho_{\text{rev}}(E) = \lim_{E_m \rightarrow E} \frac{\partial P^-(E, E_m)}{\partial E_m}. \quad (3)$$

Для построения диаграммы плотности переключения в координатах внутренних (E_i) и коэрцитивных (E_c) полей используются выражения (4)

$$E_c = \frac{E_m - E}{2}; \quad E_i = \frac{E_m + E}{2}. \quad (4)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана зависимость относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(E_m)$ от амплитуды напряженности электрического поля в субкоэрцитивном режиме. Выявлено, что относительная диэлектрическая проницаемость характеризуется линейной зависимостью от амплитуды переменного электрического поля, которая была описана линейным законом Рэлея. Аппроксимация $\varepsilon(E_m)$ проводилась с помощью уравнения (1) с использованием метода наименьших квадратов. Критерием качества аппроксимации выступил коэффициент детерминации ($R^2 = 0.998$). В результате были получены следующие коэффициенты в выражении (1): $\varepsilon_{\text{int}} = 1585$ и $\alpha = 9.6 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{В}^{-1}$. Параметр Рэлея в исследуемом объекте на один порядок выше, чем, например, в керамике $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$, полученной методом холодного спекания [17], что может указывать на возросшую роль необратимого движения доменных стенок, которая проявляется при модифици-

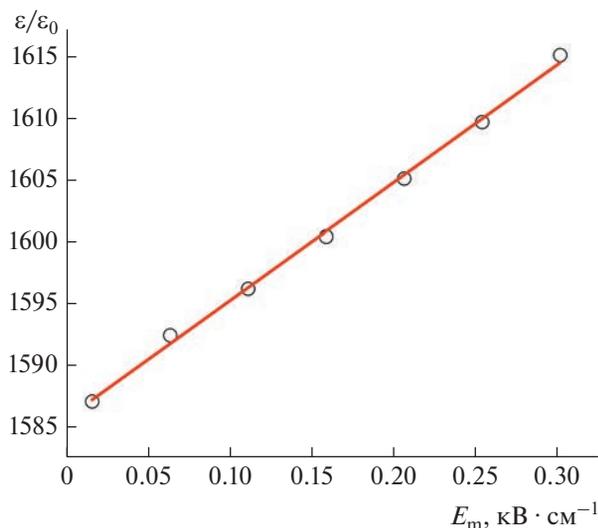


Рис. 1. Полевая зависимость $\epsilon(E_m)$ СК состава $0.725\text{NaNbO}_3\text{--}0.20\text{KNbO}_3\text{--}0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$ в субкоэрцитивном режиме (точки – экспериментальные данные, линия – закон Рэлея).

ровании $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$ представителем колумбитного семейства CdNb_2O_6 и образовании дефектов, которые, в частности, могут взаимодействовать с доменами.

На рис. 2 представлено семейство петель диэлектрического гистерезиса СК состава $0.725\text{NaNbO}_3\text{--}0.20\text{KNbO}_3\text{--}0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$ при комнатной температуре. Обнаружено формирование близких к насыщению $P\text{--}E$ петель при $E_m = 40 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$. Необходимо отметить немонотонную зависимость $P^-(E_m)$ во второй и третьей четвертях системы координат поляризации и внешнего электрического поля, что в дальнейшем повлияло на ширину основания функции распределения.

На рис. 3 изображена диаграмма плотности переключения $\rho^-(E_c, E_i)$ исследованной СК. Обнаружено формирование пика плотности вероятности с центром вблизи $E_c = 12 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ и $E_i = 2.5 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$. Данные значения внутренних и коэрцитивных полей соответствуют сегнетожесткой керамике [18]. Необходимо отметить, что функция распределения располагается в узком диапазоне коэрцитивных полей, что позволяет предположить наличие однородности доменной структуры в исследуемом объекте. При $E_c = 0$ вдоль оси E_i отмечается обратимый вклад в поляризацию, который достигает максимального значения $\rho_{\text{rev}} = 0.4 \text{ мкКл/кВ} \cdot \text{см}$ при $E_i = 14 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$.

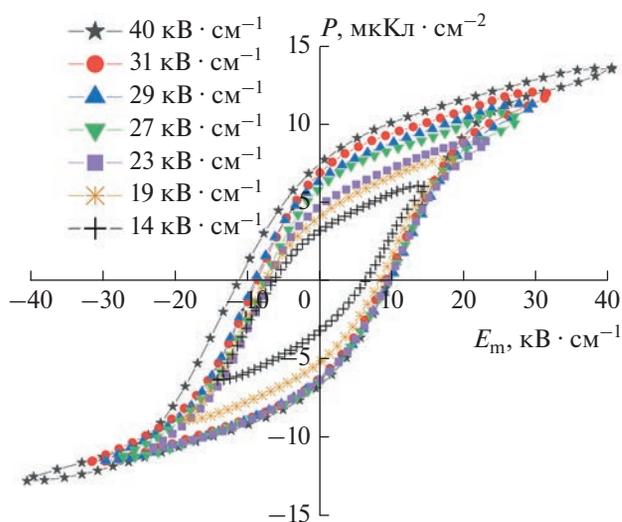


Рис. 2. Петли диэлектрического гистерезиса СК состава $0.725\text{NaNbO}_3\text{--}0.20\text{KNbO}_3\text{--}0.075\text{CdNb}_2\text{O}_6$ при комнатной температуре и $E_m = 14\text{--}40 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$.

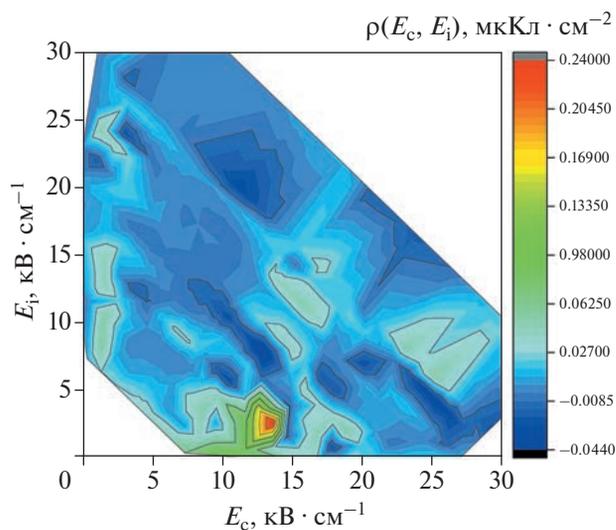


Рис. 3. Диаграмма плотности переключения $\rho^-(E_c, E_i)$ исследованной СК в координатах E_c и E_i .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы диэлектрические свойства в субкоэрцитивном переменном электрическом поле с частотой 50 Гц. Полученная полевая зависимость была аппроксимирована законом Рэлея. Определены параметры обратимой и необратимой составляющей диэлектрической проницаемости: $\epsilon_{\text{int}} = 1585$ и $\alpha = 9.6 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{В}^{-1}$.

Измерены серии петель диэлектрического гистерезиса СК состава $0.725\text{NaNbO}_3\text{--}0.20\text{KNbO}_3\text{--}$

0.075CdNb₂O₆ при комнатной температуре. Обнаружено формирование близкой к насыщению петли гистерезиса при $E_m = 40 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$. Из исходящих ветвей семейства $P-E$ петель получена диаграмма плотности переключения. Выявлено формирование пика плотности переключения при $E_c = 12 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ и $E_i = 2.5 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$, что соответствует значениям, характерным для сегнетожесткой керамики. Установлено, что функция распределения располагается в узком диапазоне коэрцитивных полей. Данный факт обусловлен тем, что домены энергетически близки друг к другу в данном объекте. Выявлено, что обратимый вклад в поляризацию имеет максимум $\rho_{\text{rev}} = 0.4 \text{ мкКл/кВ} \cdot \text{см}$ при $E_i = 14 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$.

Полученные результаты могут быть учтены при разработке сегнетоэлектрических материалов и устройств на их основе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание в сфере научной деятельности, проект № 0852-2020-0032/(БА30110/20-3-07ИФ)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang S., Xia R., Shrout T.R. et al. // Solid State Commun. 2007. V. 141. No. 12. P. 675.
2. Wei H., Wang H., Xia Y. et al. // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 12446.
3. Wu J.G. Advances in lead-free piezoelectric materials. Singapore: Springer, 2018.
4. Lee M.H., Kim D.J., Park J.S. et al. // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 6976.
5. Papanikolaou N.C., Hatzidaki E.G., Belivanis S. et al. // Med. Sci. Monitor. 2005. V. 11. No. 10. P. RA329.
6. Marcus D.K., Fulton J.J., Clarke E.J. // J. Clin. Child Adolesc. Psychol. 2010. V. 39. No. 2. P. 234.
7. Mason L.H., Harp J.P., Han D.Y. // BioMed Res. Int. 2014. V. 2014. Art. No. 840547.
8. Coondoo I., Panwar N., Kholkin A. // J. Adv. Dielectr. 2013. V. 3. No. 2. Art. No. 1330002.
9. Kim J., Ji J.-H., Shin D.-J., Koh J.-H. // Ceram. Int. 2018. V. 44. No. 18. P. 22219.
10. Egerton L., Dillon D.M. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 1959. V. 42. P. 438.
11. Moysa M.O., Andryushin K.P., Kubrin S.P. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1942. No. 117. Art. No. 012027.
12. Andryushin K., Shilkina L., Andryushina I. et al. // Materials. 2021. V. 14. No. 14. Art. No. 4009.
13. Турик А.В. // ФТТ. 1963. Т. 5. № 10. С. 2922.
14. Taylor D.V., Damjanovic D. // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. P. 1973.
15. Cima L., Laboure E., Muralt P. // Rev. Sci. Instrum. 2002. V. 73. No. 10. P. 3546.
16. Fujii I., Hong E., Trolrier-McKinstry S. // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2010. V. 57. No. 8. P. 1717.
17. Tsuji K., Fan Z., Bang S., Dursun S. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. No. 1. P. 105.
18. Piazza D., Stoleriu L., Mitoseriu L. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. V. 26. No. 14. P. 2959.

Switching processes in ferroactive solid solution

0.725NaNbO₃–0.20KNbO₃–0.075CdNb₂O₆

M. O. Moysa^{a,*}, M. V. Talanov^a, K. P. Andryushin^a, N. A. Shvetsova^a,
I. A. Shvetsov^a, A. N. Rybyanets^a

^aInstitute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: moysa@sfedu.ru

The results of dielectric hysteresis loops and dielectric permittivity studying of 0.725NaNbO₃–0.20KNbO₃–0.075CdNb₂O₆ ceramics in strong (5–40 kV · cm⁻¹) and weak (0–0.3 kV · cm⁻¹) alternating electric field are presented. The parameters of the reversible and irreversible contributions to the dielectric permittivity are determined. Based on the Preisach model, a diagram of the density of domain switching is constructed. It is shown that the distribution function of domains over local coercive fields is characterized by a sharp peak, which indicates a high degree of homogeneity of the domain structure.

УДК 538.956:53.096

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК МУЛЬТИФЕРРОИКА BiFeO_3 , ВЫРАЩЕННЫХ НА ПОДЛОЖКЕ $\text{Pt}(001)/\text{MgO}(001)$

© 2023 г. А. В. Назаренко^{1, *}, Я. Ю. Матяш¹, П. В. Попов², А. В. Павленко¹, Д. В. Стрюков¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук”,
Ростов-на-Дону, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение
“Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы”, Москва, Россия

*E-mail: avnazarenko1@gmail.com

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Изучены кристаллическое строение, диэлектрические и поляризационные свойства пленок BiFeO_3 , выращенных на подложке $\text{Pt}(001)/\text{MgO}(001)$. Установлено, что полученные пленки являются однофазными, беспримесными, монокристаллическими и обладают высоким структурным совершенством.

DOI: 10.31857/S0367676523702277, EDN: XFVFLB

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальное исследование многокомпонентных оксидных систем, сочетающих сегнетоэлектрические, магнитные, магнитоэлектрические и сегнетоэластические свойства, важно при изучении возможностей их дальнейшего применения. Среди таких оксидных систем выделяются материалы-мультиферроики, в которых при определенных условиях одновременно проявляются различные типы упорядочений (сегнетоэлектрическое, зарядовое, (ферро-, ферри-) магнитное и др.) и, как следствие, свойств. При этом мультиферроики, в которых сразу проявляются сегнетоэлектрические и магнитные свойства в определенном интервале температур (в особенности вблизи комнатной температуры), представляют собой наиболее интересный и перспективный класс материалов с точки зрения разработки различных устройств в области микро- и нанотехнологии благодаря их фундаментальным физическим свойствам [1, 2]. В последние годы эти материалы считаются перспективными объектами для применения в датчиках, микроэлектронике, преобразователях и устройствах спинтроники [3–5]. Огромный потенциал применений и фундаментальный интерес к сегнетоактивным материалам обусловлен существованием в них высокой диэлектрической проницаемости, пьезо- и пироактивности, диэлектрической нелинейности и электрооптического эффекта.

В качестве основы для разработки современных многофункциональных материалов, удовлетворяющих потребностям нано- и микроэлектроники, хорошо подходят гетероструктуры, построенные с использованием мультифункциональных материалов, обладающих структурой типа перовскита с общей химической формой ABO_3 , в частности – феррит висмута BiFeO_3 (BFO).

Феррит висмута является мультиферроиком, в котором сочетаются сегнетоэлектрические и антиферромагнитные свойства при комнатной температуре. Он обладает структурой перовскита (R3c), с высокими температурами Нееля ($T_N = 640$ К) и Кюри ($T_C = 1100$ К) [6–12]. Его часто используют как основу различных материалов (монокристаллы, керамики, гетероструктуры, и др.), в том числе довольно сложных как по составу, так и по процессу их получения (для объемных материалов обычная керамическая технология, а также золь-гель и гликолевая реакции, метод Печини, гидротермальный синтез и др., для пленок – магнетронное распыление, импульсное лазерное осаждение, химическое осаждение из паров металлоорганических соединений и др.) [10, 13–27]. Кроме того, интересны соединения (твердые растворы (ТР), тонкие пленки, многослойные структуры и др.) феррита висмута с другими мультиферроиками, отличающимися от него не только по структуре, но и характеру проявления свойств. Например, при изучении систем $\text{BiFeO}_3 - \text{ABO}_3$ (где А – La,

Y, Tb, Zn, Ti, Co, Eu, Ho, Ca, Yb, Cr и др., В – Fe, Mn, Ti), как в ТР, так и пленок [28–45], выявлено множество эффектов, приводящих к снижению электрической проводимости и установлению высокой остаточной поляризации (до 66 мкКл/см²) [27], увеличению намагниченности [29], возникновению ориентированной поляризации в отсутствие внешнего электрического поля [30]. При этом пленки “чистого” ВФО в большинстве случаев получают на подложках кремния [37, 40, 44], сапфира [37], оксида титана или различных стекол [41–43] (а также подложках на их основе) [45]. Однако, в них наблюдаются включения в виде примесных фаз [40]. В этой связи настоящая работа посвящена исследованиям структуры и микроструктуры поверхности, а также физических свойств тонких пленок мультиферроика ВФО, изготовленных одностадийным методом ВЧ-катодного распыления в атмосфере кислорода, в отличие от [26], на подложке Pt(001)/MgO(001).

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ

Получение объектов исследования проводилось методом газоразрядного ВЧ-напыления в атмосфере кислорода. Материалом основы для напыления пленок BiFeO_3 служила керамическая мишень BiFeO_3 диаметром 50 мм и толщиной 3 мм, изготовленная в Научно-исследовательском институте физики Южного федерального университета [46].

Осаждение пленок проводилось на подложку монокристаллического оксида магния (MgO) среза (001) толщиной 0.5 мм (производитель – фирма “MTI Corporation”, США), на которой предварительно был выращен монокристаллический слой платины, с использованием установки “Плазма 50СЭ” (Производитель – ООО “ЭЛИТЕХ”, Россия) по технологии [26, 47]. В отличие от большинства других методов синтеза пленок, используемый нами метод является одностадийным, а синтез и последующее осаждение материала происходит в атмосфере кислорода. Начальная температура подложки $\sim 400^\circ\text{C}$, давление кислорода в камере – 0.6 Торр. Толщина пленки BiFeO_3 по предварительным оценкам составляла ~ 1 мкм.

Электроды серебро-паладиевого сплава для проведения диэлектрических измерений в направлении, перпендикулярном плоскости пленки, осаждались методом магнетронного распыления в вакууме на свободную поверхность пленки через маску с отверстиями диаметром ~ 90 мкм с использованием магнетронной напылительной установки Quorum SC7620 Mini Sputter. Толщина напыленной пленки составила ~ 150 нм. В качестве нижнего электрода выступал слой платины

(Pt), нанесенный как буферный слой между подложкой и пленкой.

Относительная диэлектрическая проницаемость (ϵ) определялась из соотношения $C = \epsilon\epsilon_0 S/h$, где C – емкость структуры, h – толщина слоя, S – площадь электрода, $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$ – электрическая постоянная. Площадь электрода измерялась при помощи 3D-сканирующего лазерного микроскопа Keyence VK-9700 (ЦКП ЮНЦ РАН, No. 501994).

Петли диэлектрического гистерезиса исследуемых тонких пленок ВФО, на основании которых анализировались их сегнетоэлектрические параметры, были получены на установке TF Analyzer 2000 E (aixACCT Systems GmbH, Germany). Измерения проводились при подаче на образец переменного электрического напряжения с частотой 10^3 Гц (сигнал треугольной формы). Перед проведением измерений проводилась автоматическая калибровка измерительной системы, режимы компенсации токов утечки в пленки не использовались.

Исследования методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов проводились на рентгеновском измерительном комплексе “РИКОР” (режим θ – 2θ сканирования, CuK_α -излучение). Описание напряженного состояния эпитаксиальных слоев производилось путем сопоставления параметров элементарных ячеек пленок и объемных материалов того же состава, что позволило определять величину и знак деформаций несоответствия. Расчет структурных параметров производили по стандартным методикам. Точность определения параметров перовскитной ячейки: линейных $\delta a = \delta c = \delta b = \pm 0.05\%$; объема $\delta V = \pm 0.07\%$.

Изучение микроструктуры поверхности тонких пленок проводилось на растровом сканирующем электронном микроскопе (РЭМ) Carl Zeiss EVO 40 (Германия) с использованием SE-детектора вторичных электронов Эверхарта–Торнли при ускоряющем напряжении $EHT = 20$ кВ, токе пучка $I_{\text{probe}} = 20$ пА и рабочем расстоянии $WD = 4$ мм. Микроанализ химических элементов с поверхности пленок осуществлялся при помощи дополнительной приставки энергодисперсионного (ЭД) анализа Oxford INCA Energy. Калибровка приставки ЭД анализа проводилась при токе пучка $I_{\text{probe}} = 1$ нА с использованием эталонного образца чистого металла кобальта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Учитывая, что в феррите висмута, как в виде тонких пленок, так и в виде керамики и монокристаллов достаточно часто отмечают наличие примесных фаз (фазы силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и фазы муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$), нами были проведены комплексные взаимодополняющие исследования

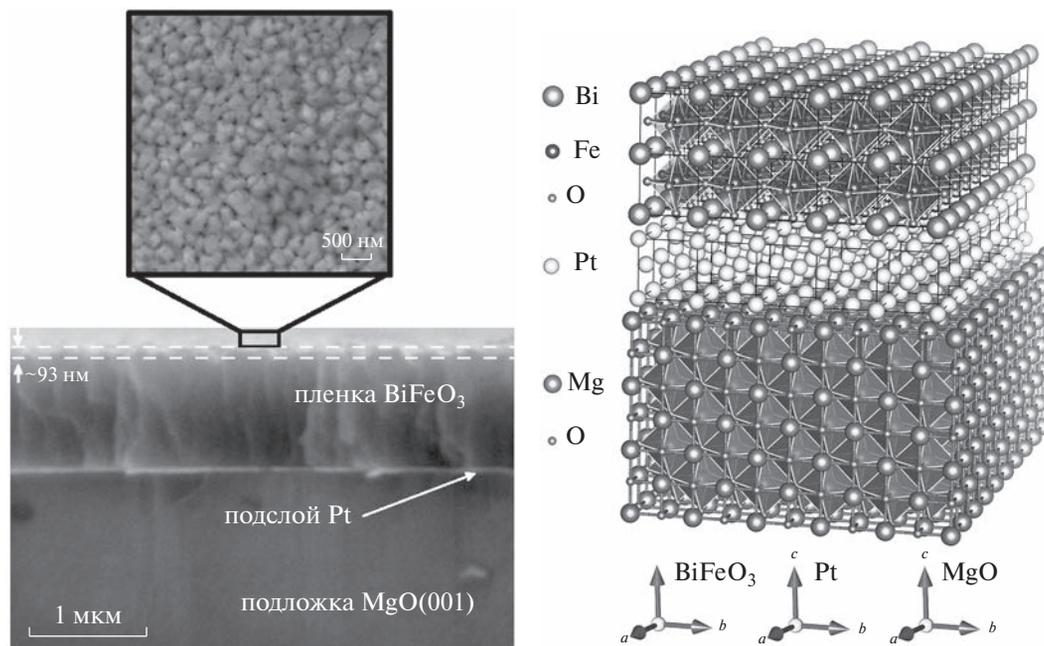


Рис. 1. РЭМ-изображение поперечного скола пленки ВFO с подслоем Pt на подложке MgO со структурным представлением ориентированного эпитаксиального роста.

фазового состава пленок. Поверхность и поперечный срез структуры ВFO/Pt/MgO изучались методом сканирующей электронной микроскопией (рис. 1). Анализ морфологии поверхности показал, что пленки достаточно однородные, включений примесных фаз, пор и иных дефектов также не наблюдалось (рис. 1, вставка). Отметим, что при сопоставлении шероховатости пленок различной толщины, изготовленных на стадии предварительных работ по синтезу исследуемой гетероструктуры, наблюдалось ее увеличение по мере роста времени напыления (т.е. толщины) пленки. Учитывая это, а также ярко выраженный блочный характер структуры поверхности, пленки, можно заключить, что ее рост реализуется по механизму Фольмера–Вебера, при котором на начальной стадии роста пленки формируются трехмерные зародыши, в дальнейшем разрастающихся в сплошную пленку на поверхности подложки, формируя ростовые домены [40]. Изучение поперечного скола подтвердило, что толщина пленки составила ~1 мкм, что в свою очередь позволило уточнить скорость роста пленок ~8.3 нм · мин⁻¹.

Как видно из рис. 1, шероховатость поверхности исследуемой пленки не превышает 50 нм.

Анализ химического состава пленок по металлическим компонентам проводился в области ~40 × 30 мкм. Анализ ЭД спектра вторичных электронов показал, что в рамках погрешности эксперимента элементный состав пленок соответствует составу мишени BiFeO₃ (табл. 1). Кроме того, для подтверждения однородности роста пленок и отсутствия в них примесных включений дополнительно для каждой пленки были получены ЭД спектры вторичных электронов из сетки точек, расположенных на расстоянии 5 мкм друг от друга. Все спектры были аналогичны.

По данным рентгенодифракционного анализа исследуемой гетероструктуры установлено, что, как рост металлического слоя платины, так и непосредственно феррита висмута является гетероэпитаксиальным – совпадает с ориентацией подложки MgO (001) (рис. 1). Результаты θ–2θ сканирования (при стандартной геометрии рассеяния [48]) показали полное отсутствие следов примесных фаз в исследуемом объекте (рис. 2а и 2б). По

Таблица 1. Процентное содержание химических элементов в пленках BiFeO₃

Элемент (расчетная линия)	Весовой %	Откл. весового %	Атомный %
O (K-линия)	20.07	1.81	66.70
Fe (K-линия)	18.59	1.24	17.70
Bi (M-линия)	61.34	1.96	15.60

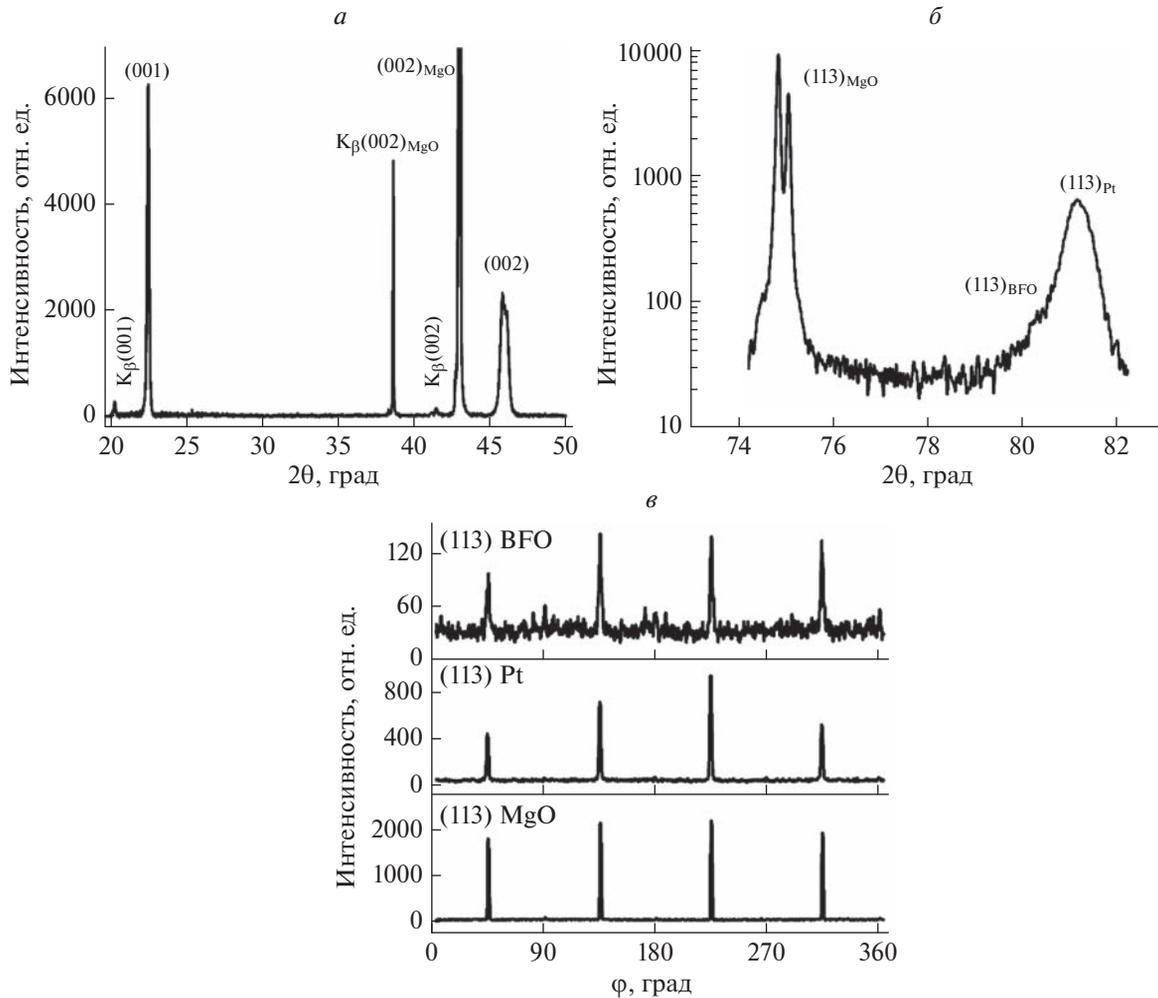


Рис. 2. Рентгенограммы гетероструктуры WFO/Pt(001)/MgO(001): обзорная θ - 2θ (а); θ - 2θ рефлексов (113) в асимметричной геометрии (б); ϕ -сканирования рефлексов (113) слоев пленки и подложки (в).

данным ϕ сканирования [42], при котором образец вращался вокруг нормали к поверхности подложки на углах, соответствующих отражению (113) (рис. 2в) подтвержден эпитаксиальный рост как слоев WFO, так и Pt электрода, так как для всех слоев наблюдались четкие максимумы с периодичностью 90° . В результате установлено, что пленка феррита висмута обладает высоким структурным совершенством, величина вертикальной разориентировки составляет 1.5° , а азимутальная – 1.9° .

При прецизионной съемке рефлексов [00l] видно, что рентгенограммы для структур WFO/Pt/MgO представляют из себя суперпозицию отражений от Pt и WFO (рис. 2в). Положения линий, соответствующих слою WFO на Pt/MgO подложках, соответствуют параметру $c = 3.960 \text{ \AA}$. В плоскости сопряжения параметры слоя WFO также равны $a = b = 3.96 \text{ \AA}$ с точностью до $\pm 0.01 \text{ \AA}$. Срав-

нение с параметрами объемного материала ($c_{\text{bulk}} = 3.965 \text{ \AA}$) показало, что деформация элементарной ячейки незначительна. Элементарная ячейка Pt оказалась довольно сильно деформирована в плоскости сопряжения и в тетрагональном приближении, параметры равны: $a = b = 3.90 \text{ \AA}$, $c = 3.937 \text{ \AA}$.

На рис. 3 приведена зависимость $P(E)$ исследуемой пленки WFO при температуре 25°C . В феррите висмута при приложении электрического поля величиной $500 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ (при данных значениях поля E , с одной стороны – не происходил пробой образца, а с другой – наблюдалась практически насыщенная петля $P(E)$) значения максимальной поляризации составляет $98.37 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$, что согласуется с литературными данными, а в некоторых случаях и значительно превосходит их [44, 45]. Величины P_{r+} и P_{r-} составили $82.63 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$ и $-80.22 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$, а

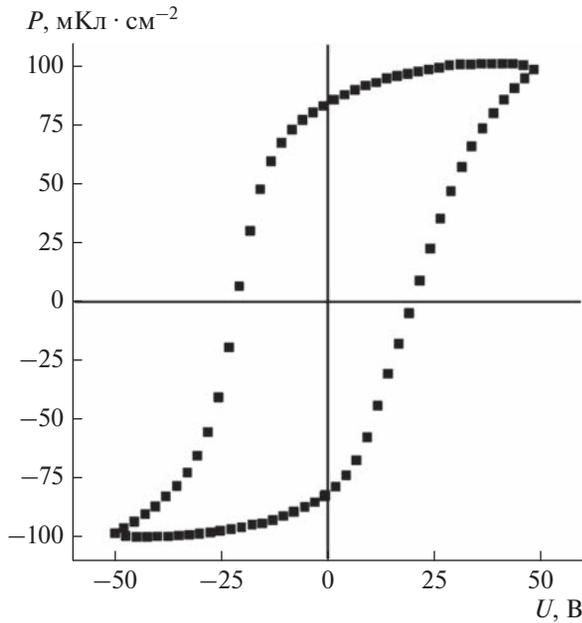


Рис. 3. Петля диэлектрического гистерезиса для гетероструктуры VFO/Pt(001)/MgO(001) при $T = 25^\circ\text{C}$. Частота измерений – 10^3 Гц, форма сигнала – треугольная.

E_{c+} и E_{c-} – $190.07 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ и $-205.10 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$. Незначительная разница в величинах $|P_{r+}| \leftrightarrow |P_{r-}|$ и $|E_{c+}| \leftrightarrow |E_{c-}|$ связана с естественной униполярностью доменного строения тонких пленок VFO, обусловленной, вероятнее всего, неоднородными механическими напряжениями в пленке. Отметим, что такие величины P_r в пленках VFO на подложках кремния достигаются при температурах 80 К [45].

Результаты измерения диэлектрических характеристик конденсаторных структур $\text{ViFeO}_3/\text{Pt}/\text{MgO}(001)$ приведены на рис. 4. В исследуемом диапазоне температур пленки ViFeO_3 характеризуются средними значениями ϵ , а максимальная величина при 250°C и $f = 10^4$ Гц достигает ~ 400 . Дисперсия ϵ пленки ViFeO_3 практически отсутствует в интервале температур от -190°C до 100°C , а при $T > 100^\circ\text{C}$ постепенно усиливается. Это может быть обусловлено как увеличением вкладов от эффектов межслоевой поляризации, например, на границе раздела пленка/электрод, так и постепенным приближением ViFeO_3 при нагреве к температурам Нееля и Кюри.

Эти результаты, а также характер изменения зависимости $\epsilon(T, f)$ в диапазоне температур от -190°C до 250°C свидетельствуют о том, что признаков фазовых переходов в пленке ViFeO_3 , обусловленных сегнетоэлектрической подсистемой, или же изме-

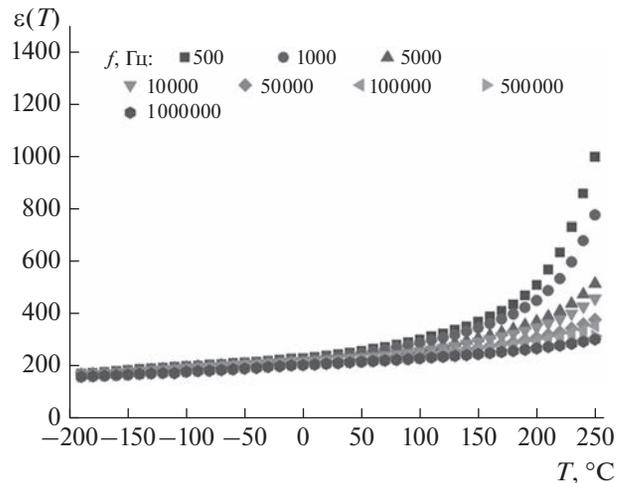


Рис. 4. Зависимости $\epsilon(T)$ при $f = 10^4$ – 10^6 Гц гетероструктуры VFO/Pt(001)/MgO(001) в диапазоне температур от -190 до 250°C .

нениями реальной (дефектной) структуры, нами не наблюдается: отсутствуют максимумы или иные аномалии связанные, например, с эффектами межслоевой поляризации, движением кислородных вакансий и высвобождением заряда на границе раздела слоев.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных данных видно, что тонкие пленки ViFeO_3 , выращенные на монокристаллической подложке $\text{MgO}(001)$ в рамках одностадийной технологии получения в атмосфере кислорода, являются монокристаллическими (механизм роста Фольмера–Вебера) и при комнатной температуре обладают высоким структурным совершенством. Комплексный рентгеноструктурный анализ в совокупности с ЭД анализом поверхности показал, что пленки не содержат включений примесных фаз. Они имеют средние значения $\epsilon \sim 400$ высокую сегнетоэлектрическую поляризацию $P_{\text{max}} \sim 98.37 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$ и коэрцитивное поле $E_c = (|E_{c+}| + |E_{c-}|)/2 = 197.59 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$.

Достаточно перспективный набор диэлектрических и сегнетоэлектрических параметров пленки ViFeO_3 , относительная дешевизна и простота используемого нами метода их получения в монокристаллическом состоянии, позволяют заключить, что гетероструктуры на основе пленок феррита висмута могут быть использованы в современной функциональной микроэлектронике. В частности, при разработке элементов энергонезависимой памяти, высоковольтных конденсаторах, а также в качестве функционального слоя в многослойных структурах. Полученные результа-

ты говорят о том, что развиваемый нами метод газоразрядного ВЧ-напыления в атмосфере кислорода позволяет получить пленки феррита висмута высокого структурного совершенства на промышленно используемых подложках оксида магния с характеристиками, не уступающими, а в ряде случаев и превышающими, аналогам. Одностадийность используемого метода и его базирование на отечественной элементной базе позволяет судить о перспективности данного направления.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-72-00143) с использованием оборудования ЦКП ЮНЦ РАН (<https://ckp-rf.ru/catalog/ckp/501994/>) и ЦКП НИИ физики ЮФУ (<https://ckp-rf.ru/catalog/ckp/3176/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shimakawa Y., Azuma M., Ichikawa N. // *Materials*. 2011. V. 4. No. 1. P. 153.
2. Ramesh R., Spaldin N.A. // *Nature Mater.* 2007. V. 6. P. 21.
3. Kumar M., Shankar S., Brijmohan S. et al. // *Phys. Lett. A*. 2016. V. 381. P. 379.
4. Kaur I., Verma N.K. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2015. V. 33. P. 32.
5. Lakshmi B.D., Paratap K., Parvatheeswara Rao B. et al. // *Ceram. Int.* 2015. V. 42. P. 2186.
6. Royen, P., Swars, K. // *Angew. Chem.* 1957. V. 69. No. 24. P. 779.
7. Заславский А.И., Тумов А.Г. // *Докл. АН СССР*. 1960. Т. 135. № 4. С. 815.
8. Smolenskii G.A., Bokov V.A., Isupov V.A. et al. // *Helv. Phys. Acta*. 1968. V. 41. P. 1187.
9. Michel C., Moreau J.-M., Achenbach G.D. et al. // *Solid State Comm.* 1969. V. 7. No. 9. P. 701.
10. Catalan G., Scott J.F. // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 2463.
11. Sosnowska I., Neumaier T.P., Steichele E. // *J. Physics C*. 1982. V. 15. P. 4835.
12. Sando D., Bartheemy A., Bibes M. // *J. Phys. Cond. Matter*. 2014. V. 26. Art. No. 473201.
13. Xue J.M., Wan D.M., Wang J. // *Solid State Ionics*. 2002. V. 151. P. 403.
14. Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J. // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 3893.
15. Matsumoto K., Yamaguchi K., Fuji T., Ueno A. // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. P. 5918.
16. Babooram K., Ye Z.-G. // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. P. 532.
17. Pechini M.P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U.S. Patent № 3330697. 1967.
18. Gulgun M.A., Nguyen M.H., Kriven W.M. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1999. V. 82. P. 556.
19. Rajamathi M., Seshadri R. // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2002. V. 6. P. 337.
20. Suslik K.S., Price G.J. // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1999. V. 29. P. 295.
21. Patil K.C. // *Bull. Mater. Sci.* 1993. V. 16. P. 533.
22. Jian Y., Juan Hao Ch. // *Chin. Sci. Bull.* 2008. V. 53. P. 2097.
23. Singh A., Khan Z.R., Vilarinho P.M. et al. // *Mater. Res. Bull.* 2014. V. 49. P. 531.
24. Картавецова М.С., Горбенко О.Ю., Кауль А.Р. и др. // *Поверхн. Рентген., синхротрон. нейтрон. иссл.* 2008. Т. 2. № 1. С. 3; Kartavtseva M.S., Gorbenko O.Yu., Kaul' A.R. et al. // *J. Surf. Invest. X-ray. Synchrotron. Neutron Techn.* 2008. V. 2. No. 1. P. 1.
25. Ternon C., Thery J., Baron T. et al. // *Thin Solid Films*. 2006. V. 515. No. 2. P. 481.
26. Павленко А.В., Стрюков Д.В., Кубрин С.П. // *ФТТ*. 2022. № 2. С. 218; Pavlenko A.V., Stryukov D.V., Kubrin S.P. // *Phys. Solid State*. 2022. V. 64. No. 2. P. 212.
27. Sharma S., Saravanan P., Pandey O.P. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2016. V. 27. P. 5909.
28. Wang D., Wang G., Murakami S. et al. // *J. Adv. Dielectric*. 2018. V. 8. No. 6. Art. No. 1830004.
29. Nie P.-X., Wang Y.-P., Yang Y. et al. // *Energy Harvest. Syst.* 2015. V. 2. No. 3–4. P. 157.
30. Li W., Wang Y., Nie P. et al. // *Physica B*. 2015. V. 466–467. P. 11.
31. Raghavan C.M., Kim J.W., Kim H.J. et al. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2012. V. 64. P. 178.
32. Lee M.H., Park J.S., Cho H.J. et al. // *J. Korean Phys. Soc.* 2012. V. 60. No. 2. P. 272.
33. Ahn Y., Son J.Y. // *J. Korean Ceram. Soc.* 2022. V. 59. No. 6. P. 787.
34. Pan T.-M., Chou Y.-C., Her J.-L. // *Mater. Chem. Phys.* 2022. V. 278. Art. No. 125699.
35. Zhang Y., Yu S., Cheng J. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. V. 30. No. 2. P. 271.
36. Jun Y.K., Moon W.T., Chang C.M., et al. // *Solid State Commun.* 2005. V. 135. P. 133.
37. Singh S.K., Ishiwara H., Maruyama K. // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. Art. No. 064102.
38. Singh S.K., Maruyama K., Ishiwara H. // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. Art. No. 112913.
39. Jangid S., Barbar S.K., Roy M. *Biosensors nanotechnology: advanced materials series*. USA: Scrivener Publishing LLC, 2014. P. 433.
40. Pavlovic N., D'Haen J., Modarresi H. et al. // *J. Mater. Sci.* 2015. V. 50. P. 4463.
41. Venkateswarlu A.R., Varma G.D., Nath R. // *AIP Advances*. 2001. V. 1. Art. No. 042140.
42. Reddy V.A., Pathak N.P., Nath R. // *Thin Solid Films*. 2013. V. 527. P. 358.
43. Das S., Basu S., Mitra S., Chakravorty D. et al. // *Thin Solid Films*. 2010. V. 518. P. 4071.
44. Gumiel C., Jardiel T., Calatayud D.G. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2020. V. 8. P. 4234.
45. Gumiel C., Calatayud D.G. // *Ceramica y Vidrio*. 2022. V. 61. P. 708.

46. Шилкина Л.А., Глазунова Е.В., Вербенко И.А. и др. // Вест. Луганск. нац. ун-та. им. В. Даля. 2019. № 7(25). С. 25.
47. Мухортов В.М., Юзюк Ю.И. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2008. 224 с.
48. Lee M. X-ray diffraction for materials research: from fundamentals to applications. N.Y.: Apple Academic Press, 2016. 302 p.

Crystal structure and dielectric properties of BiFeO₃ multiferroics heteroepitaxial films grown on Pt(001)/MgO(001) substrates

A. V. Nazarenko^{a,*}, Ya. Yu. Matyash^a, P. V. Popov^b, A. V. Pavlenko^a, D. V. Stryukov^a

^aFederal Research Centre Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, 344006 Russia

^bAll-Russian Research Institute of Metrological Service, Moscow, 119361 Russia

*e-mail: avnazarenko1@gmail.com

The crystal structure, dielectric and polarization properties of BiFeO₃ films grown on a Pt(001)/MgO(001) substrate have been studied. It is established that the obtained films are single-phase, pure, single-crystal and have a high structural perfection. The obtained experimental results are discussed.

УДК 537.9:537.6:53.06

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СОПРОТИВЛЕНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР $\text{LaMnO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{MgO}$

© 2023 г. Д. П. Павлов¹, *, А. О. Чибирев¹, Т. М. Салихов¹, Р. Ф. Мамин¹

¹Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

*E-mail: dmitry.p.pavlov@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Исследовано температурное поведение сопротивления гетероструктуры $\text{LaMnO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{MgO}$. В температурном диапазоне 120–180 К обнаружена аномальная область с двумя максимумами сопротивления, а ниже 120 К – переход к металлическому характеру проводимости. Показано, что сопротивление гетероструктуры под воздействием зеленого света существенно увеличивается.

DOI: 10.31857/S0367676523702289, EDN: XBGJKH

ВВЕДЕНИЕ

Использование оксидов сложного состава и гетероструктур на их основе неизменно приводит к прогрессу в разработке современных электронных устройств и новых технологий. При развитии технологий для оптических приложений особо интересны оксиды редкоземельных элементов [1–4]. Они широко используются в квантовых компьютерах [2] и в качестве детекторов, датчиков и других устройств [3], а также применяются в радиационных и энергетических устройствах [4]. Создание сложных гетероструктур может привести к совершенно новым функциональным свойствам, и характеристики гетероструктурного материала могут существенно изменяться при воздействии на одну из его частей. Одним из таких примеров является гетероструктура, состоящая из двух непроводящих оксидов LaAlO_3 (LAO) и SrTiO_3 (STO) исследованные Охтомо и Вангом в 2004 г. [5], в которой образуется двумерный электронный газ (2DEG) высокой подвижностью носителей на интерфейсе (здесь и далее под интерфейсом будем понимать переходную область вблизи границы раздела между двумя диэлектриками, в которой образуется повышенная концентрация носителей заряда). За последние два десятилетия подобные гетероструктуры активно изучались [5–13]. Было обнаружено, что гетероструктуры LAO/STO обладают ферромагнитными [6] и сверхпроводящими свойствами [7, 8, 10], причем сверхпроводящее состояние наблюдается ниже 300 мК. Позднее сверхпроводящее поведение было обнаружено при температурах до

30 К в гетероструктурах $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{La}_2\text{CuO}_4$ [14]. Впоследствии 2DEG наблюдался в гетероструктурах $\text{NdAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{PrAlO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{NdGaO}_3/\text{SrTiO}_3$, а также в $\text{LaGaO}_3/\text{SrTiO}_3$.

Необходимым фактором для возникновения 2DEG является полярность одного из компонентов гетероструктуры. На границе раздела диэлектрических оксидов, один из которых является сегнетоэлектриком, также может наблюдаться состояние с высокой проводимостью [15, 16]. Было обнаружено состояние с высокой проводимостью, характерной для металлов, на интерфейсе в гетероструктуре $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$, когда ось с поляризации сегнетоэлектрической пленки $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ направлена перпендикулярно плоскости границы раздела, при температурах ниже 160 К [17]. Такое состояние связано с повышением концентрации носителей в области LaMnO_3 в тонком слое (2–10 нм) вблизи границы с сегнетоэлектриком вследствие экранирования поляризации сегнетоэлектрика.

Эффект отрицательной фотопроводимости наблюдается в различных системах [18–20], однако обычно это эффект, проявляющийся в однородном по составу образце. Иная ситуация возникает в многокомпонентной системе, в нашем случае – в гетероструктуре. В этом случае воздействие света на один из компонентов системы может привести к существенному изменению проводящих свойств в другой части системы. Примером такой многокомпонентной системы может служить исследуемая гетероструктура сег-

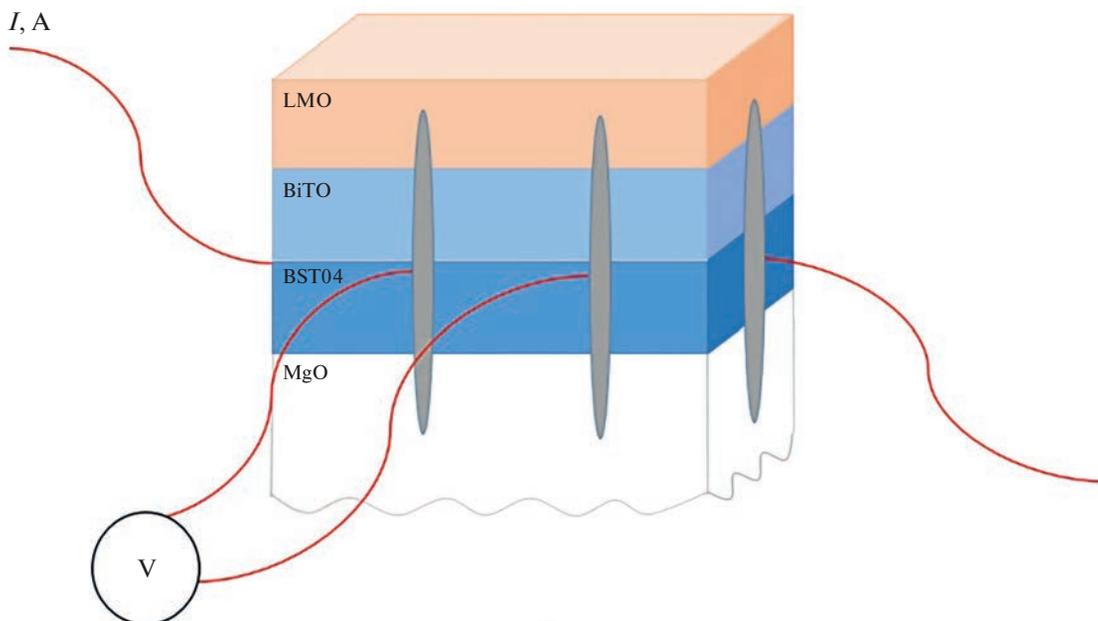


Рис. 1. Схема измерения сопротивления гетероструктуры $\text{LaMnO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{MgO}$ четырехконтактным методом.

гнетозлектрик/диэлектрик с металлической проводимостью на интерфейсе, что перспективно для разработки сегнетоэлектрических полевых транзисторов [17, 21]. В гетероструктурах EuO/KTaO_3 была обнаружена перестраиваемая электрическим полем двумерная сверхпроводимость [22], что расширяет разнообразие свойств транзисторов.

В данной работе исследуются проводящие свойства гетероструктуры $\text{LaMnO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{MgO}$ с толщиной слоя LaMnO_3 равной 600 нм (LMO/BiTO/BST0/MgO), состоящей из пленок LaMnO_3 (LMO), $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BiTO) и $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ (BSTO) последовательно нанесенных на подложку MgO, и влияние освещения на проводимость такой гетероструктуры. Выявлено существование слоя с высокой проводимостью носителей заряда и аномальным поведением температурной зависимости электросопротивления $R(T)$ в гетероструктуре LMO/BiTO/BST0/MgO. Представлены временные зависимости фотосопротивления гетероструктуры при различных температурах.

ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Гетероструктуры $\text{LaMnO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{MgO}$ создавались на монокристаллических подложках MgO (100). На поверхность монокристаллов MgO в ориентации (100) методом высокочастотного магнетронного распыления вначале был нанесен промежуточный слой пленки $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ толщиной 4 нм, для

получения качественных эпитаксиальных слоев последующих пленок. На поверхность $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ была нанесена пленка $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ толщиной 300 нм, и затем на $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ нанесена пленка LaMnO_3 различной толщины от 50 до 600 нм. На гетероструктуре с толщиной пленки LaMnO_3 600 нм были получены наиболее интересные результаты, которые приведены в данной работе.

Транспортные свойства образцов были исследованы четырехзондовым методом в температурном диапазоне 77–300 К. Контакты были созданы с помощью токопроводящего клея на боковой поверхности образцов так, чтобы они контактировали с интерфейсом гетероструктуры (рис. 1). Измерения проводились на постоянном токе. Для исследования фотосопротивления применялся оптический криостат фирмы Janice с модулем термостатирования Cernox. В качестве источника света был использован твердотельный лазер с длиной волны 512 нм и мощностью 15 мВт. Облучение проводилось в непрерывном режиме. Длительность воздействия была постоянной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 представлена температурная зависимость электросопротивления $R(T)$ гетероструктуры LMO/BiTO/BST0/MgO. При температурах выше 180 К наблюдается характерный для полупроводников активационный режим $R(T)$, при температурах ниже 180 К и приблизительно до 120 К существует аномальная область с

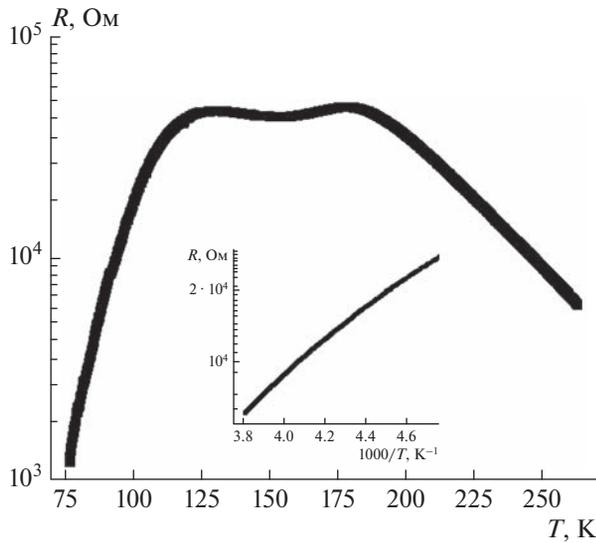


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления $R(T)$ гетероструктуры $\text{LaMnO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{MgO}$ с толщиной слоя LMO 600 нм.

двумя максимумами сопротивления, и, наконец, при температурах ниже 120 К происходит резкое уменьшение сопротивление с температурой вплоть до значений порядка 1000 Ом. Глобаль-

ный максимум сопротивления составляет приблизительно 56 кОм вблизи температуры 180 К.

На следующем этапе было исследовано влияние монохроматического света на транспортные свойства гетероструктуры LMO/BiTO/BST0/MgO. Идея заключалась в том, что если причины возникновения области аномальной проводимости в исследуемой гетероструктуре заключаются в локальном увеличении концентрации носителей заряда в некотором тонком приграничном слое, то прямое или косвенное влияние света определенной частоты на носители заряда может отразиться на величине электрического сопротивления всей гетероструктуры. Для этого было измерено сопротивление гетероструктуры при воздействии света и без воздействия света. На рис. 3 представлена временная зависимость электросопротивления гетероструктуры LMO/BiTO/BST0/MgO при температуре 100 К. Во время включения освещения наблюдалось увеличение сопротивления примерно на 15%. В момент выключения освещения сопротивление восстанавливало свое прежнее значение. На рисунке представлено три таких интервала периодического воздействия света. По характеру линии видно, что в этом случае 180 секунд воздействие лазерным светом приводило к насыщению увеличения сопротивления гетероструктуры.

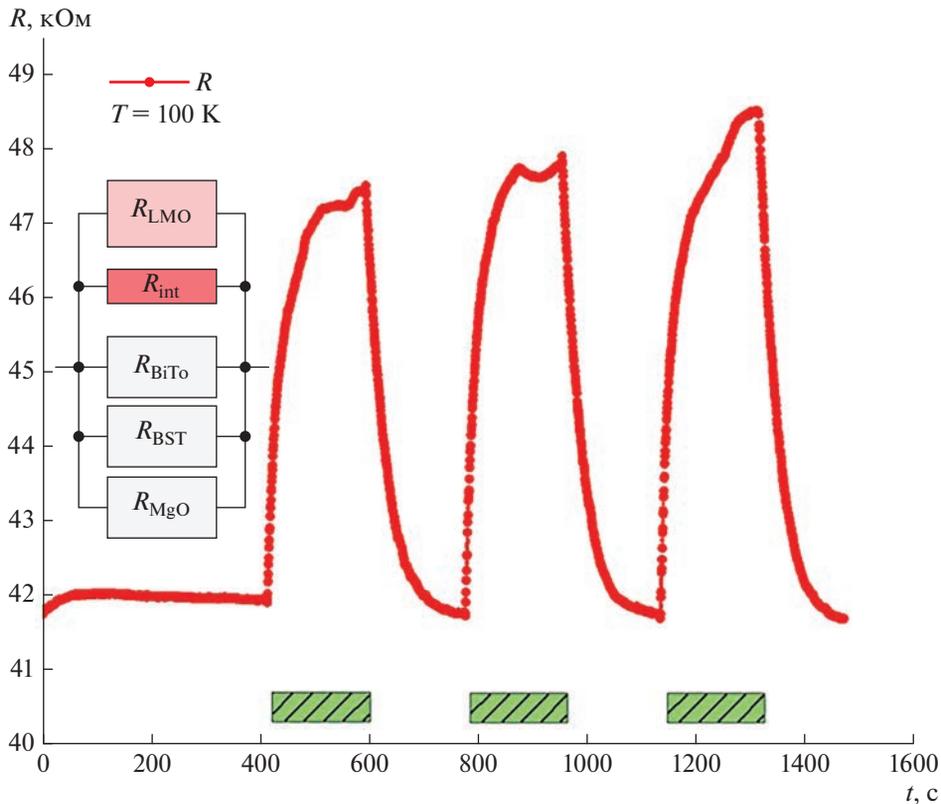


Рис. 3. Временная зависимость фотосопротивления гетероструктуры $\text{LaMnO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{MgO}$ (600 нм) при температуре 100 К. На вставке изображена схема гетероструктуры $\text{LaMnO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{MgO}$. Заштрихованные прямоугольники длиной 180 с показывают временные интервалы воздействия света.

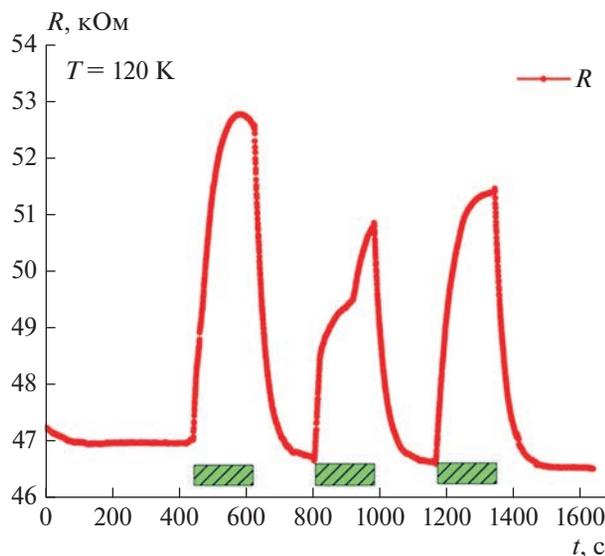


Рис. 4. Временная зависимость фотосопротивления гетероструктуры $\text{LaMnO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{MgO}$ (600 нм) при температуре 120 К. Заштрихованные прямоугольники длиной 180 с показывают временные интервалы воздействия света.

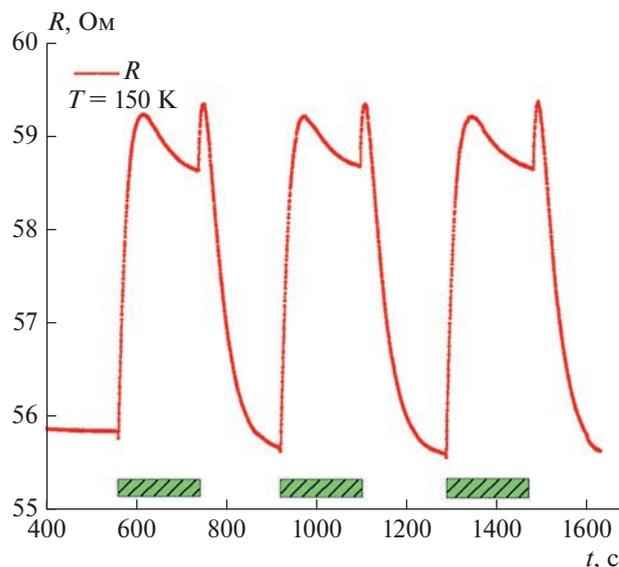


Рис. 5. Временная зависимость фотосопротивления гетероструктуры $\text{LaMnO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{MgO}$ (600 нм) при температуре 150 К. Заштрихованные прямоугольники длиной 180 с показывают временные интервалы воздействия света.

На рис. 4 представлена временная зависимость электросопротивления гетероструктуры LMO/BiTO/BSTO/MgO при температуре 120 К. В этом случае в моменты включения освещения также, как и в предыдущих случаях, наблюдалось увеличение сопротивления примерно на 10%. В момент выключения освещения сопротивление восстанавливало свое прежнее значение. На рисунке представлено три интервала с максимумами на разных уровнях. Возможно, это связано с тем, что вблизи максимума температурного изменения сопротивления конкурируют вклады токов различных частей гетероструктуры.

На рис. 5 представлена временная зависимость электросопротивления гетероструктуры LMO/BiTO/BSTO/MgO при температуре 150 К. В этом случае в моменты включения освещения происходило увеличение сопротивления от 56 до 59 кОм. В момент выключения освещения сопротивление восстанавливало свое прежнее значение. На рис. 5 представлено три интервала воздействия света, в течение каждого интервала фотовоздействия, наблюдалось два максимума электросопротивления.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В исследуемой гетероструктуре может существовать несколько каналов проводимости (см. вставку на рис. 3), а именно область нижнего сегнетоэлектрического подслоя BSTO, в которой ток чрезвычайно мал, область верхнего сегнетоэлектрического слоя BiTO, через который ток также мал и область слоя полупроводника LMO,

сопротивление которой характеризуется активационным законом $R(T)$. Также существует канал проводимости в области интерфейса BiTO и LMO. Поскольку в эксперименте наблюдается уменьшение сопротивления с температурой, характерное для металлов, то единственной возможной областью, где может наблюдаться такое состояние, является область в слое LMO вблизи интерфейса с сегнетоэлектрической пленкой BiTO.

В предыдущих работах [14, 17] было показано существование областей вблизи интерфейса BSTO/LMO, демонстрирующих аномальное поведение $R(T)$ и это было связано с реализацией сценария, когда поляризация сегнетоэлектрика на границе раздела экранировалась за счет перестройки электронной структуры в LMO. Вследствие чего в слое LMO, вблизи границы раздела, возникала повышенная концентрация носителей заряда. Мы полагаем, что подобный сценарий реализуется и в исследуемой гетероструктуре. В данном случае за возникновение проводящего слоя ответственен сегнетоэлектрик $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Были сделаны оценки энергии активации в высокотемпературной “активационная” области части $R(T)$ (см. вставку на рис. 2), которая составила 0,28 эВ.

С учетом малой мощности лазерного излучения, использованного в настоящей работе (0,15 Вт), и большой величиной изменения сопротивления при воздействии света (которые составляют 5–16 кОм), можно не рассматривать влияние нагрева. Кроме того, при 120 и 150 К очень мало температурное изменение сопротивления. Основная причина увеличения сопротивления гетероструктуры под воздей-

ствием света, по нашему мнению, заключается в дополнительном внутреннем экранировании поляризации сегнетоэлектрика носителями, возбужденными светом. В результате эффективная поляризация уменьшается, и пропорционально уменьшается число носителей в слое LMO, обусловленное внешним экранированием поляризации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано температурное поведение сопротивления и влияние освещения зеленым светом на сопротивление при определенных температурах для гетероструктуры $\text{LaMnO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{MgO}$ с толщиной слоя LaMnO_3 равной 600 нм. В данной гетероструктуре выше 180 К наблюдается активационный режим с энергией активации 0.28 эВ, в диапазоне температур 120–180 К существует аномальная область с двумя максимумами сопротивления, и при температурах ниже 120 К происходит стремительное уменьшение сопротивления вплоть до значений порядка 1000 Ом. При этом максимальное значение сопротивления составляет приблизительно 56 кОм. Особенности проводимости при низких температурах связываются нами с перестройкой электронной подсистемы вблизи области интерфейса вследствие влияния поляризации сегнетоэлектрической пленки, что приводит к увеличению концентрации свободных носителей на интерфейсе. Также, в гетероструктуре наблюдается эффект аномальной фотопроводимости, который заключается в увеличении электрического сопротивления образца под действием света. Предложено объяснение эффекта увеличения сопротивления под воздействием света, которое связывает наблюдаемый эффект с уменьшением влияния на интерфейс поляризации сегнетоэлектрической пленки вследствие частичного экранирования поляризации свободными носителями, возбужденными светом.

Исследование проводимости гетероструктур выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-12-00179). Исследование динамики фотосопротивления гетероструктур при включении и выключении

освещения выполнено в рамках темы государственного задания КФТИ им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hossain M.K., Hossain S., Ahmed M.H. et al. // ACS Appl. Electron. Mater. 2021. V. 3. P. 3715.
2. Thiel C.W., Macfarlane R.M., Sun Y. et al. // Laser Phys. 2014. V. 24. Art. No. 106002.
3. Hossain M.K., Ahmed M.H., Khan I. et al. // ACS Appl. Electron. Mater. 2021. V. 3. P. 4255.
4. Hossain M.K., Raihan G.A., Akbar A. et al. // ACS Appl. Electron. Mater. 2022. V. 4. P. 3327.
5. Ohtomo A., Hwang H.Y. // Nature. 2004. V. 427. P. 423.
6. Thiel S., Hammerl G., Schmehl A. et al. // Science. 2006. V. 313. P. 1942.
7. Reyren N., Thiel S., Cavaglia A.D. et al. // Science. 2007. V. 317. P. 1196.
8. Li D., Gariglio S., Cancellieri C. et al. // APL Mater. 2014. V. 2. Art. No. 012102.
9. Pavlenko N., Kopp T., Tsybmal E. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. Art. No. 064431.
10. Pavlenko N., Kopp T., Tsybmal E. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. Art. No. 020407.
11. Pavlenko N., Kopp T., Mannhart J. et al. // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. Art. No. 201104.
12. Lechermann F., Boehnke L., Grieger D. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. Art. No. 085125.
13. Salluzzo M., Gariglio S., Stornaiuolo D. et al. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. Art. No. 087204.
14. Pavlov D.P., Zagidullin R.R., Mukhortov V.M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2019. V. 122. Art. No. 237001.
15. Niranjana M., Wang Y., Jaswal S.S. et al. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. Art. No. 016804.
16. Niranjana M.K., Burton J.D., Velev J.P. et al. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. Art. No. 052501.
17. Павлов Д.П., Пилянзина И.И., Мухортков В.М. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 106. № 7. С. 440.
18. Tailor N.K., Maity P., Satapathi S. // ACS Photon. 2021. V. 8. P. 2473.
19. Gustafson J.K., Wines D., Gulian E. et al. // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. P. 8712.
20. Grillo A., Faella E., Pelella A. et al. // Adv. Funct. Mater. 2021. V. 31. Art. No. 2105722.
21. Pavlenko M.A., Tikhonov Y.A., Razumnaya A.G. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 12. P. 75.
22. Hua X., Meng F., Huang Z. et al. // NPJ Quantum Mater. 2022. V. 7. P. 1.

Investigation of the resistance behavior of $\text{LaMnO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{MgO}$ film heterostructures

D. P. Pavlov^{a,*}, A. O. Chibirev^a, T. M. Salikhov^a, R. F. Mamin^a

^aZavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Centre Kazan Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029 Russia

*e-mail: dmitry.p.pavlov@mail.ru

The temperature behavior of the $\text{LaMnO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{MgO}$ heterostructure resistance was studied. Within the temperature range of 120–180 K, an anomalous region with two resistance maxima was found. Below 120 K, a transition to a metallic character of conductivity occurs. It was revealed the significant increase of the heterostructure resistance under the influence the green light radiation.

УДК 53.081.7

КЕРАМОМАТРИЧНЫЕ ПЬЕЗОКОМПОЗИТЫ: МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. А. Н. Рыбьянец¹, *, А. В. Наседкин¹, Н. А. Швецова¹, Е. И. Петрова¹,
М. А. Луговая¹, И. А. Швецов¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южный федеральный университет”, Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: arybyanets@gmail.com

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Разработан новый метод изготовления керамоматричных пьезокомпозигов керамика/керамика. Получены образцы пьезоактивных композигов ЦТС/ЦТС с массовой концентрацией компонентов от 0 до 50%. Изучены микроструктурные и гравиметрические особенности, а также диэлектрические свойства керамоматричных пьезокомпозигов. Выполнено конечно-элементное моделирование и экспериментальное исследование свойств керамоматричных пьезокомпозигов в области диэлектрического перколяционного перехода. Показано, что разработанный способ изготовления керамоматричных пьезокомпозигов обеспечивает формирование микрооднородных композиционных структур с равномерным распределением частиц керамического наполнителя в микропористой пьезокерамической матрице без образования переходных областей и дополнительных кристаллических фаз.

DOI: 10.31857/S0367676523702290, EDN: JELGLO

Использование технологии керамоматричных композигов (КМК) позволяет значительно улучшить механические свойства керамических материалов. За последние годы в этой области достигнут значительный прогресс. Разработаны различные методы, основанные на включении функциональной керамики в конструкционную, и наоборот [1–4]. В отличие от структурных КМК, функциональные изучены в гораздо меньшей степени, и их применение в электронной промышленности в настоящее время весьма ограничено. В последние несколько лет в области функциональных КМК были разработаны новые концепции дизайна и керамические основы для композигов [5–8]. Основной проблемой при разработке пьезоактивных КМК является компромисс между механическими и функциональными свойствами, в частности, ухудшение таких важных параметров, как пьезоэлектрические и электромеханические характеристики.

В работах [9–12] были предложены новые методы получения пьезоактивных КМК керамика/керамика. Были изготовлены и исследованы образцы пьезоактивных композигов ЦТС/ЦТС, которые состояли из пьезокерамической матрицы ЦТС со случайно распределенными предварительно спеченными гранулами ЦТС одинако-

вого состава (APC841). Несмотря на получение достаточно высоких электромеханических параметров, использование одинакового состава пьезокерамики ЦТС в качестве керамической матрицы и наполнителя не позволило существенно улучшить электромеханические и пьезоэлектрические свойства, а также изучить перколяционные переходы в исследованных КМК.

В данной работе представлены результаты исследования КМК керамика/керамика, полученных спеканием синтезированного пьезокерамического порошка (матрицы) и измельченных частиц спеченной пьезокерамики (наполнителя). В отличие от предыдущих исследований [10–14] в качестве компонентов КМК использовалась пьезокерамика системы ЦТС различного состава.

В качестве матрицы и керамического наполнителя для изготовления образцов КМК ЦТС/ЦТС использовали синтезированный порошок сегнето-жесткой пьезокерамики системы ЦТС состава $Pb_{0.41}Ti_{0.49}Nb_{0.057}Zr_{0.0235}W_{0.006}Mn_{0.011}O_3 + 0.1 \text{ мас. \% } GeO_2$ (ПКР-78) и измельченных пьезокерамических частиц спеченной сегнетомягкой пьезокерамики $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3 + 1 \text{ мас. \% } Nb_2O_5$ (ЦТС-19) соответственно. Выбор составов матрицы и наполнителя определялся технологической (близкая температура спекания 1230–1240°C) и хи-

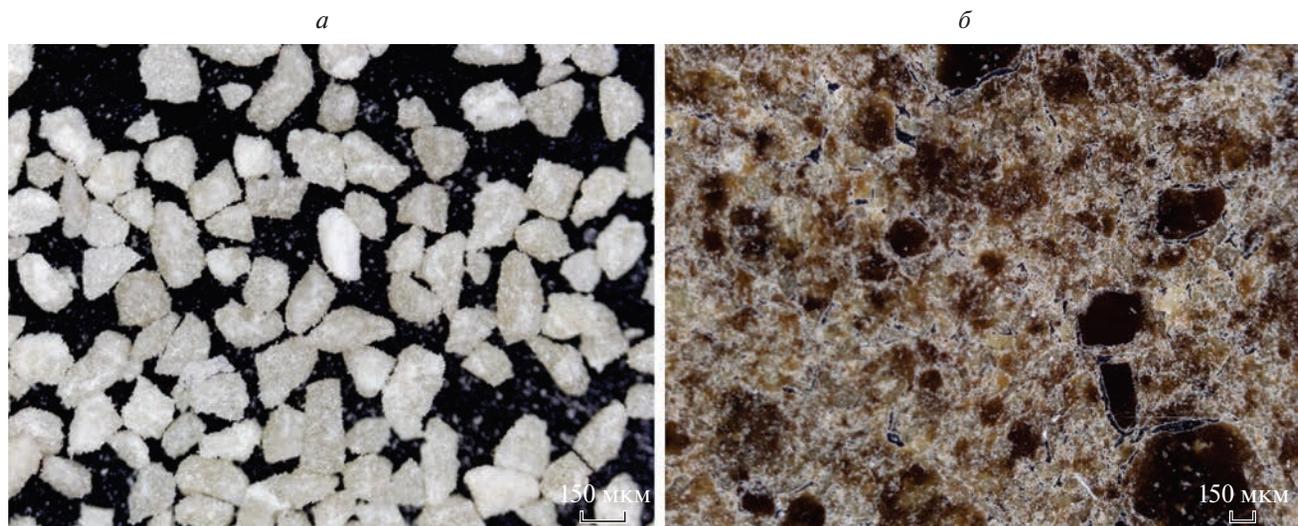


Рис. 1. Микрофотографии размолотых частиц спеченной пьезокерамики ЦТС-19 (а) и полированной поверхности КМК ПКР-78/ЦТС-19 с размером частиц наполнителя 150–200 мкм и массовым содержанием 50 мас. % (б).

мической совместимостью пьезокерамических основ с целью минимизации химической модификации и усреднения состава КМК. Исходя из компромисса между минимальным химическим взаимодействием матрицы и наполнителя и максимальным физическим влиянием частиц наполнителя на свойства композита, размер частиц наполнителя был выбран равным 50–200 мкм при концентрации от 0 до 50%.

Для формирования заготовок из композитов использовались специальные режимы смешивания и прессования. Спекание заготовок проводили в режиме, исключающем растрескивание материала, вызванное разницей коэффициентов усадки и термического расширения компонентов композита. Температура спекания образцов КМК соответствовала температуре спекания материала матрицы и составляла 1240°C. После спекания плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания, а также путем измерения массы и объема образца. Образцы композита были изготовлены в виде дисков диаметром 20 мм и толщиной 1 мм. Electrodes наносились на основные поверхности композитов обжигом серебряно-содержащей пасты. Образцы КМК поляризовались на воздухе путем приложения к электродам постоянного электрического поля (~1 кВ/мм) при температуре выше точки Кюри с охлаждением под полем до комнатной температуры.

Микроструктурные исследования проводились на полированных поверхностях и сколах образцов КМК с использованием цифрового металлографического микроскопа EQ-MM500T-USB (MTI, США) и сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA. Рентгеновские исследования КМК проводились на дифрактометре

ДРОН-3 (схема фокусировки Брэгга–Брентано) с использованием CoK_{α} -излучения.

В данной работе для измерения комплексных диэлектрических, упругих и пьезоэлектрических постоянных КМК использовался метод и программное обеспечение пьезорезонансного анализа (PRAP) [11, 12].

На рис. 1а представлена оптическая фотография спеченных частиц пьезокерамики ЦТС-19 размером 150–200 мкм, используемых в качестве наполнителя КМК. На рис. 1б в качестве примера представлена оптическая фотография микроструктуры КМК ПКР-78/ЦТС-19 с концентрацией частиц керамического наполнителя ЦТС-19 равной 50%.

Из микрофотографий (рис. 1б) видно, что КМК ПКР-78/ЦТС-19 характеризуется случайным распределением частиц наполнителя неправильной формы (светло-коричневые частицы ЦТС-19 в темно-коричневой матрице ПКР-78). Мелкие темные точки в керамической матрице – это микропоры, возникающие из-за разницы коэффициентов усадки керамической матрицы и керамического наполнителя при спекании КМК. Также очевидно, что при концентрации 50 об. % частицы ЦТС-19 имеют фрагментарный трехмерный механический контакт, что должно приводить к упругому перколяционному переходу. Диэлектрический перколяционный переход должен наблюдаться при концентрации частиц наполнителя ~33 об. % [15].

Рентгеноструктурные исследования КМК ПКР-78/ЦТС-19 подтвердили отсутствие промежуточных и примесных кристаллических фаз, а также равномерное распределение наполнителя в

матрице и образование близких по размерам областей типа “ядро—оболочка”.

На рис. 2а представлена зависимость коэффициента усадки $K_{ус}^{диам}$ от массовой доли частиц наполнителя мас. % разного размера для образцов КМК ПКР-78/ПКР-19 цилиндрической формы, спеченных в одинаковом режиме. Из рис. 2а видно, что $K_{ус}^{диам}$ быстро и практически линейно падает с ростом мас. % за счет увеличения концентрации безусадочной фазы (предварительно спеченные пьезокерамические частицы ЦТС-19), препятствующей усадке керамической матрицы, и приводит к микропористости. Также видно, что увеличение размера частиц наполнителя приводит к более быстрому уменьшению коэффициента усадки $K_{ус}^{диам}$.

Зависимости расчетной $\rho^{теор}$ и измеренной $\rho^{экспер}$ плотности, а также относительной пористости $P\%$ КМК ПКР-78/ЦТС-19 от массовой доли мас. % частиц наполнителя ПКР-19 различного размера в ПКР-78 показаны на рис. 2б. Видно, что плотность КМК падает, а относительная пористость быстро растет с концентрацией мас. %, что хорошо соответствует поведению коэффициента усадки (рис. 2б). Также видно, что увеличение размера частиц наполнителя приводит к более быстрому росту пористости $P\%$ КМК.

В отличие от предыдущих исследований [10–14], в которых в качестве керамической матрицы и наполнителя использовалась пьезокерамика ЦТС одинакового состава, использование в качестве компонентов КМК пьезокерамик разного состава позволило значительно улучшить электромеханические и пьезоэлектрические свойства, а также исследовать перколяционные переходы в КМК керамика/керамика. В частности, увеличение содержания наполнителя ЦТС-19 приводит к резкому увеличению пьезоэлектрических и электромеханических параметров КМК ПКР-78/ЦТС-19. При объемной концентрации частиц наполнителя более 1/3 пьезоэлектрический модуль КМК достигает значения $d_{33} = 360$ пКл/Н, характерного для материала наполнителя (для материала матрицы $d_{33} = 250$ пКл/Н). КМК также обладает повышенным значением коэффициента электромеханической связи $k_t = 0.52$ и возможностью изменения основных параметров в широком диапазоне за счет изменения содержания частиц наполнителя. Поведение диэлектрической проницаемости при диэлектрическом перколяционном переходе рассмотрено ниже.

Эффективные диэлектрические свойства КМК были исследованы экспериментально, а также с использованием конечно-элементного комплекса ANSYS, метода эффективных модулей для пьезоэлектрических композитов [16–18] и

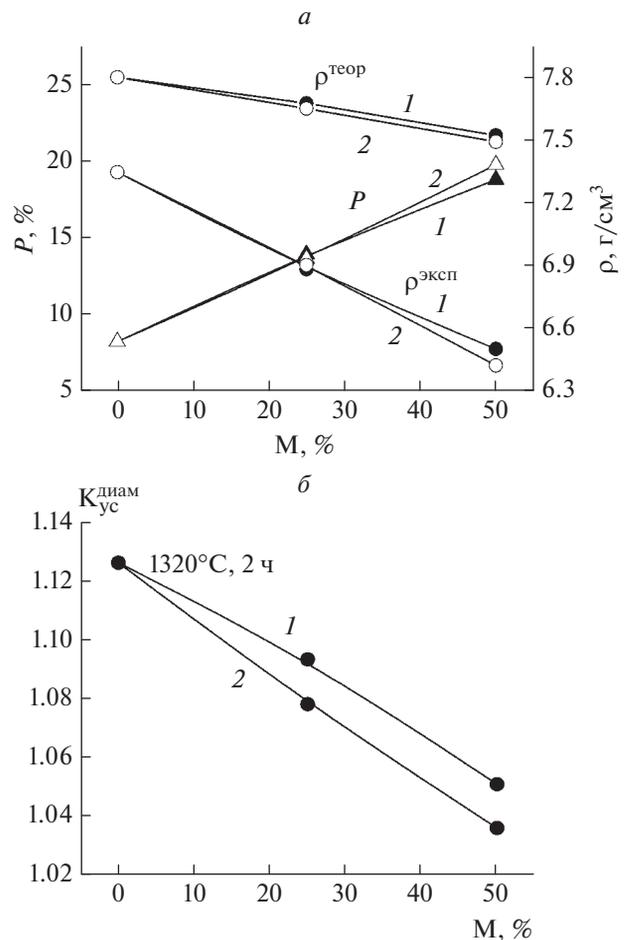


Рис. 2. Зависимости коэффициентов усадки в процессе спекания КМК $K_{ус}^{диам}$ (а), измеренной $\rho^{экспер}$ и теоретической плотностей $\rho^{теор}$ а также относительной пористости КМК $P\%$ (б) от объемного содержания частиц наполнителя ЦТС-19 мас. % с размером 50–100 мкм (линия 1) и 150–200 мкм (линия 2) в матрице ПКР-78.

моделей представительных объемов 3-0 и 3-3 связности пакета ACELAN-COMPOS [19, 20]. Согласно этому методу, в представительном объеме Ω решались краевые статические задачи электроупругости при линейных относительно пространственных переменных x_i перемещениях u_k и электрическом потенциале ϕ , заданных на границе $\Gamma = \partial\Omega$. В общем случае произвольной физической анизотропии композита и геометрической анизотропии его представительного объема нужно решить девять краевых задач статической линейной теории электроупругости.

Шесть задач характеризуются ненулевыми механическими условиями

$$u_k = x_l(\delta_{kp}\delta_{lq} + \delta_{kq}\delta_{lp})S_0/2, \quad \phi = 0, \quad x_l \in \Gamma, \quad (1)$$

где δ_{kp} – символ Кронекера, S_0 – произвольная постоянная, $p, q = 1, 2, 3$. Здесь задачи с $p = q = j$, ($j = 1, 2, 3$) являются тремя задачами о растяжении представительного объема в направлениях x_j , а задачи с $p = 2, q = 3$, с $p = 1, q = 3$ и с $p = 1, q = 2$ являются тремя задачами о сдвиговых деформациях представительного объема.

Находя из решения этих задач при фиксированных p и q поля напряжений $\sigma_{ij}^{(pq)}$ и поля электрической индукции $D_i^{(pq)}$, получаем эффективные модули жесткости $c_{ijpq}^{E\text{eff}}$ и эффективные пьезомодули e_{ipq}^{eff} :

$$c_{ijpq}^{E\text{eff}} = \langle \sigma_{ij}^{(pq)} \rangle / S_0, \quad e_{ipq}^{\text{eff}} = \langle D_i^{(pq)} \rangle / S_0, \quad (2)$$

где угловые скобки означают усреднение по представительному объему $\langle \rangle = (1/|\Omega|) \int_{\Omega} () d\Omega$.

Другие три задачи характеризуются ненулевыми электрическими воздействиями вдоль одного из направлений x_r :

$$u_k = 0, \quad \varphi = -x_r E_0, \quad x_r \in \Gamma, \quad (3)$$

где E_0 – произвольная постоянная, r – фиксированный индекс ($r = 1, 2, 3$).

Решения этих (r) задач позволяют определить эффективные пьезомодули и эффективные диэлектрические проницаемости $\varepsilon_{ir}^{\text{Seff}}$:

$$e_{rij}^{\text{eff}} = -\langle \sigma_{ij}^{(r)} \rangle / E_0, \quad \varepsilon_{ir}^{\text{Seff}} = \langle D_i^{(r)} \rangle / E_0. \quad (4)$$

Более подробное описание метода гомогенизации пьезоэлектрических композитов и обоснование определения эффективных модулей по (1)–(4) представлено в [16–18]. При этом переход от тензорных обозначений модулей к матричным обозначениям Фойхта осуществляется по обычным правилам: $c_{ijpq}^{E\text{eff}} = c_{\alpha\beta}^{E\text{eff}}$, $e_{ipq}^{\text{eff}} = e_{i\beta}^{\text{eff}}$, $\alpha, \beta = 1, 2, \dots, 6$, $ij \Leftrightarrow \alpha$, $pq \Leftrightarrow \beta$, $11 \Leftrightarrow 1$, $22 \Leftrightarrow 2$, $33 \Leftrightarrow 3$, $23 \sim 32 \Leftrightarrow 4$, $13 \sim 31 \Leftrightarrow 5$, $12 \sim 21 \Leftrightarrow 6$.

Решения данных задач гомогенизации и вычисление эффективных модулей по (2), (4) осуществлялось в ANSYS для трех типов неоднородных представительных объемов Ω , которые представляли собой массивы из $n \times n \times n$ кубических конечных элементов, регулярно расположенных вдоль каждой из осей координат. Эти геометрически регулярные конечные элементы наделялись различными материальными свойствами по различным алгоритмам.

Для расчета эффективных свойств КМК при учете пористости матрицы композита вначале вычислялись эффективные модули пористой пьезокерамики ПКР-78 с выбором конечных элементов-пор по простому случайному методу.

Найденные модули пористой пьезокерамики ПКР-78 далее использовались для расчета КМК ПКР-78/ЦТС-19. Для выбора расположения включений из ЦТС-19 в представительном объеме использовались два алгоритма пакета ACELAN-COMPOS, генерирующие структуры 3-0 и 3-3 связности.

Примеры представительных объемов 3-0 и 3-3 связности с $n = 32$ при объемной доле включений $p = 10\%$ показаны на рис. 3. Слева на этом рисунке показаны все конечные элементы (рис. 3а, 3в), а справа – только элементы второй фазы (рис. 3б, 3г). Элементы включений как в алгоритме 3-0, так в алгоритме 3-3 генерируются с долей случайности, поэтому при следующих проходах этих алгоритмов могут получаться другие представительные объемы, но обязательно поддерживающие или 3-0 или 3-3 связности композита.

Алгоритм 3-3 связности использовался для моделирования перколяционных переходов в композите. Однако расчеты показали, что результаты для обоих алгоритмов практически совпали. Исходя из этого, можно заключить, что перколяционные переходы для КМК должны моделироваться с использованием более прецизионных методов, учитывающих не только расположение элементов фаз, но и особенности внутренней структуры составляющих их элементов.

На рис. 4а приведены концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$, рассчитанные с использованием описанных выше конечно-элементных алгоритмов. Из рисунка видно, что учет экспериментально наблюдаемой пористости керамической матрицы приводит к изменению концентрационной зависимости диэлектрической проницаемости, однако оба использованных алгоритма не обнаруживают ожидаемого диэлектрического перколяционного перехода в окрестности объемной концентрации частиц ЦТС-19 равной $V \sim 33\%$.

На рис. 4б показаны экспериментальная и рассчитанная с учетом экспериментально наблюдаемой пористости керамической матрицы зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ КМК ПКР-78/ЦТС-19 от объемного содержания $V\%$ частиц наполнителя ЦТС-19 в матрице ПКР-78.

Диэлектрическая проницаемость КМК $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ демонстрирует аномальное поведение (рис. 4б, кривая 1), нехарактерное для перколяционных переходов. Вместо резкого увеличения диэлектрической проницаемости при концентрации частиц ЦТС-19, близкой к $V = 33\%$, от значения $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0 = 1120$, характерного для состава матрицы ПКР-78, до значения $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0 = 1760$, типичного для плотной пьезокерамики ЦТС-19, диэлектрическая проницаемость КМК $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$ лишь незначи-

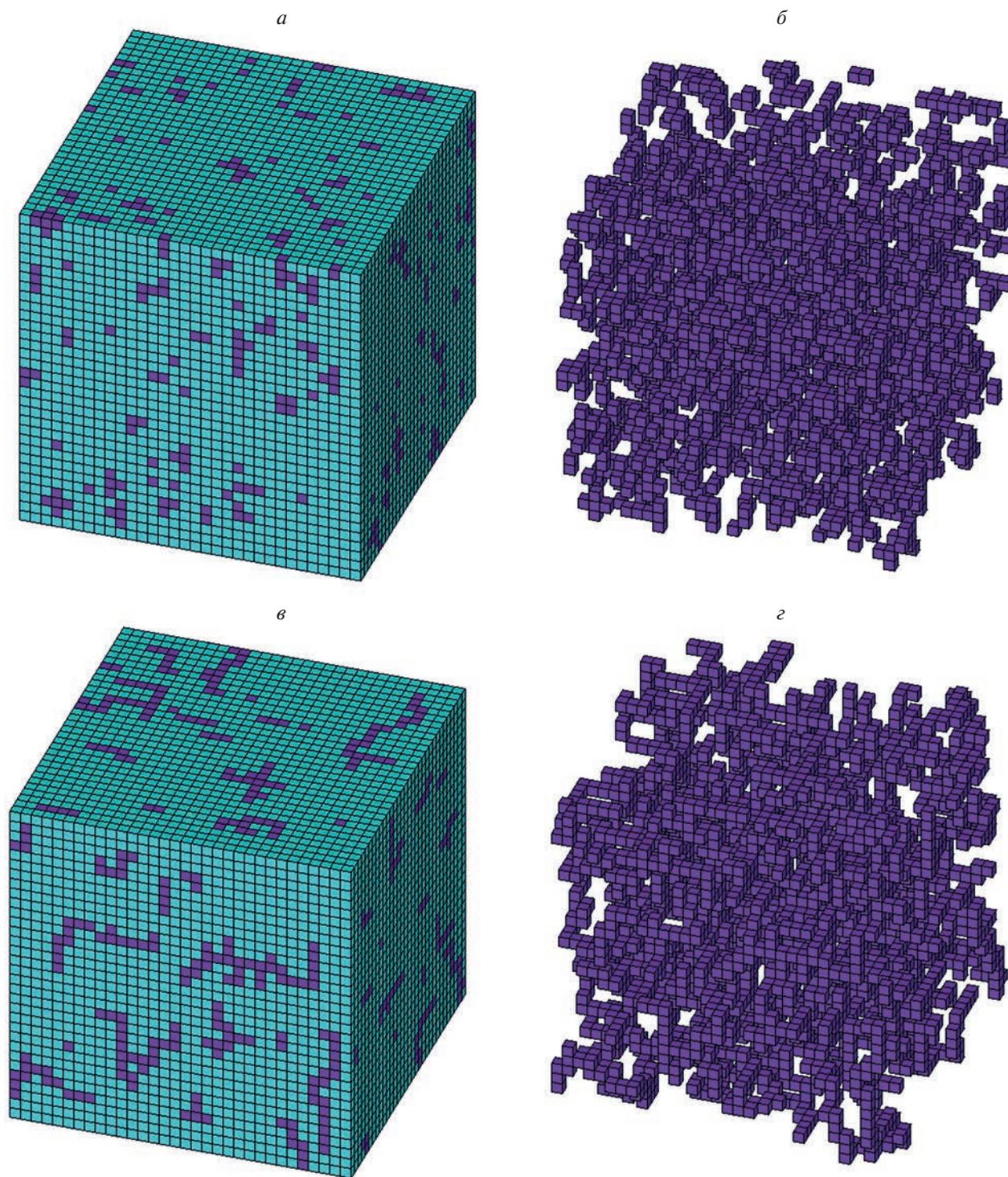


Рис. 3. Примеры представительных объемов 3-0 и 3-3 связности при 10% объемной доли включений: *a, c* – весь объем, *b, d* – только включения.

тельно возрастает с увеличением содержания $V\%$ вследствие влияния пористости керамической матрицы ПКР-78 (рис. 2). Как было показано [9, 13], диэлектрическая проницаемость пористой пьезокерамики убывает с ростом пористости

линейно вследствие большого отличия диэлектрической проницаемости пьезокерамики и воздуха. Учет зависимости диэлектрической проницаемости пористой пьезокерамики ПКР-78 от пористости позволяет нормировать полученную

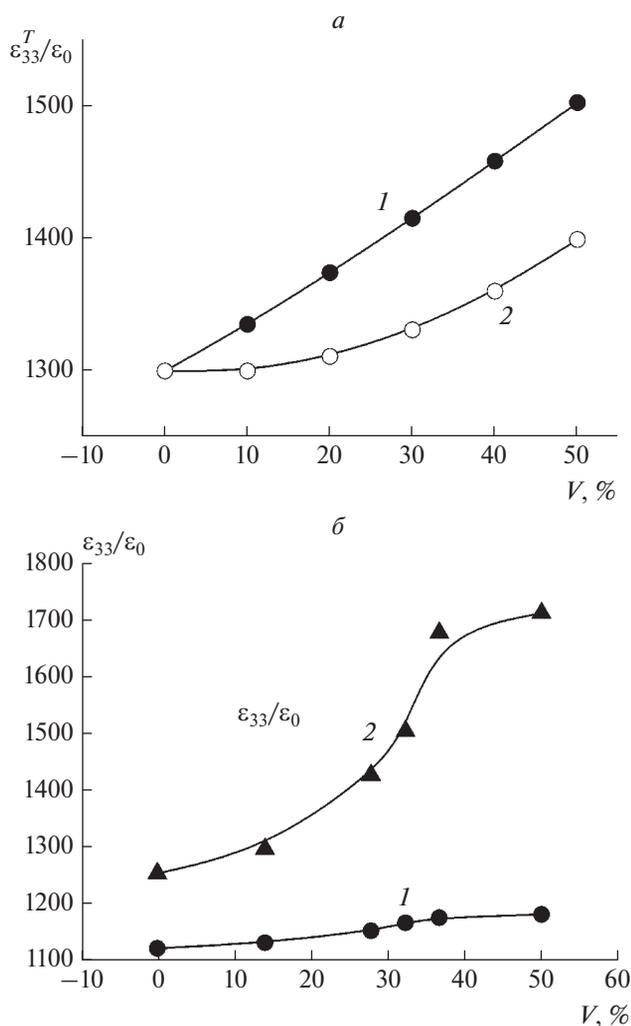


Рис. 4. Зависимости диэлектрической проницаемости КМК $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ от объемного содержания $V\%$ частиц наполнителя: (а) рассчитанные без учета (1) и с учетом пористости керамической матрицы (2); (б) экспериментальная (1) и рассчитанная с учетом экспериментально наблюдаемой пористости керамической матрицы (2).

зависимость на нулевую пористость керамической матрицы (рис. 4б, кривая 2). Полученная зависимость соответствует классическому диэлектрическому перколяционному переходу при концентрации частиц наполнителя $V \sim 33\%$.

Таким образом, можно сделать вывод, что дополнительная пористость керамической матрицы, возникающая в результате спекания КМК, маскирует реально происходящий диэлектрический перколяционный переход.

Представлены результаты исследования КМК керамика/керамика, полученного совместным спеканием синтезированного пьезокерамического порошка (матрицы) и измельченных частиц

спекенной пьезокерамики (наполнителя) различных составов.

Показано, что разработанный способ получения КМК обеспечивает формирование однородных на макроскопическом уровне пьезоактивных композиционных структур с равномерным распределением частиц керамического наполнителя в микропористой пьезокерамической матрице без образования промежуточных и примесных кристаллических фаз.

Выполненное конечно-разностное моделирование и экспериментальные исследования концентрационных зависимостей диэлектрической проницаемости показали, что при концентрации частиц наполнителя ЦТС-19, близкой к $V \sim 33\%$, в КМК происходит классический диэлектрический перколяционный переход, маскируемый дополнительной пористостью керамической матрицы ПКР-78, возникающей в результате спекания КМК.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-11-00302).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmidt S. et al. // Acta Astronautica. 2004. V. 55. P. 409.
2. Evans A.G. // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73. No. 2. P. 187.
3. Yang B., Chen X.M. // J. Eur. Ceram. Soc. 2000. V. 20. P. 1687.
4. Liu Y.G., Jia D.C., Zhou Y. // Ceram. Int. 2002. V. 28. No. 1. P. 111.
5. Смотряков В.Г. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2000. Т. 64. № 6. С. 1220.
6. Hwang H.J., Niihara K. // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. P. 549.
7. Malic B., Kosec M., Kosmac T. // Ferroelectrics. 1992. V. 129. P. 147.
8. Xiang P.-H., Dong X.-L., Chen H. et al. // Ceram. Int. 2003. V. 29. P. 499.
9. Rybyanets A.N., Rybyanets A.A. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. No. 9. P. 1757.
10. Shvetsova N.A., Lugovaya M.A., Shvetsov I.A. et al. // Proc. of the 2015 Int. Conf. "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications". N.Y.: Nova Science Publishers Inc., 2016. P. 407.
11. Rybyanets A.N., Domashenkina T.V., Rybyanets A. // Proc. 19th Int. Symp. ISAF-ECAPD-2010. (Edinburgh, 2010). P. 5.
12. Rybyanets A., Motsarenko T., Eidelman A. // Proc. 2007 ICUltrasonics. (Vienna, 2007). P. 1.
13. Rybyanets A.N. Advances in porous ceramics. N.Y.: Nova Science Publishers Inc., 2017. P. 159.
14. Rybyanets A.N. // In: Advanced materials: manufacturing, physics, mechanics and applications. N.Y.: Springer Proceedings in Physics, 2016. P. 211.
15. Gharehnozifam Z., Baniassadi M., Abrinia K. et al. // J. Comput. Theor. Nanosci. 2015. V. 12. No. 6. P. 1010.

16. Hori M., Nemat-Nasser S. // Mech. Mat. 1998. V. 30. P. 295.
17. Odegard G.M. // Acta Mater. 2004. V. 52. P. 5315.
18. Наседкин А.В., Наседкина А.А., Нассар М.Э. // Изв. РАН. Сер. МТТ. 2020. № 6. С. 82; Nasedkin A.V., Nasedkina A.A., Nassar M.E. // Mech. Solids. 2020. V. 55. No. 6. P. 827.
19. Oganisyan P.A., Soloviev A.N., Kudimova A.B. et al. // Mater. Phys. Mech. 2018. V. 37. No. 1. P. 16.
20. Kudimova A.B., Nadolin D.K., Nasedkin A.V. et al. // Mater. Phys. Mech. 2020. V. 44. No. 3. P. 392.

Ceramic matrix piezocomposites: microstructural features and dielectric properties

A. N. Rybyanets^{a, *}, A. V. Nasedkin^a, N. A. Shvetsova^a, E. I. Petrova^a,
M. A. Lugovaya^a, I. A. Shvetsov^a

^a*Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia*

**e-mail: arybyanets@gmail.com*

A new method for the fabrication of ceramic-matrix piezocomposites (CMC) ceramics/ceramics has been developed. Samples of piezoactive PZT/PZT composites with a mass concentration of components from 0 to 50% have been obtained. The study of microstructural and gravimetric features, as well as the dielectric properties of CMC, has been carried out. Finite element modeling and experimental study of CMC properties in the region of dielectric percolation transition have been performed. It is shown that the developed method for manufacturing CMC provides the formation of microhomogeneous composite structures with a uniform distribution of ceramic filler particles in a microporous piezoceramic matrix without the formation of transition regions and additional crystalline phases.

Релаксационные явления в твердых телах

Редакторы тематического выпуска
докт. физ.-мат. наук **Л. Н. Коротков**,
докт. физ.-мат. наук **Ю. Е. Калинин**

УДК 538.955

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА НИЗКОЧАСТОТНУЮ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ КРИСТАЛЛОВ ЧИСТОГО И ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ Co^{2+} ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

© 2023 г. О. М. Голицына¹, *, С. Н. Дрождин¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный университет”, Воронеж, Россия

*E-mail: golitsynaom@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Исследовано влияние слабого постоянного магнитного поля на низкочастотную диэлектрическую проницаемость кристаллов номинально чистого триглицинсульфата (ТГС): и содержащего ионы кобальта (ТГС + Co^{2+}). В ТГС магнитный эффект существенно анизотропен: он полностью отсутствует, когда векторы \vec{B} и \vec{P}_s коллинеарны и наиболее сильно выражен, когда $\vec{B} \perp \vec{P}_s$ и магнитное поле ориентировано вдоль кристаллофизической оси \vec{a} . В ТГС + Co^{2+} магнитный эффект заметно сильнее чем в ТГС, но практически не зависит от взаимной ориентации векторов \vec{B} и \vec{P}_s .

DOI: 10.31857/S0367676523702307, EDN: JXFIRE

ВВЕДЕНИЕ

Одной из интересных проблем физики конденсированного состояния является заметное изменение макроскопических физических свойств немагнитных сегнетоэлектрических кристаллов, стимулированное слабым магнитным полем (МП) [1–4]. Эти магнитные эффекты могут проявляться как в момент приложения магнитного поля (МП), так и в течение достаточно длительного времени после его воздействия [4–6].

В настоящей работе проведены сравнительные исследования влияния слабого ($B = 0.3$ Тл) постоянного магнитного поля на низкочастотную диэлектрическую проницаемость кристаллов триглицинсульфата (ТГС) – номинально чистого и с примесью ионов кобальта (ТГС + Co^{2+}) в целях получения дополнительной информации о магнитоиндуцированных эффектах в этом сегнетоэлектрике.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Триглицинсульфат – $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ – одноосный сегнетоэлектрик с фазовым переходом II рода $P_{21/m} \rightarrow P_{21}$. Спонтанная поляризации \vec{P}_s возникает при температуре Кюри $T_C = 49^\circ\text{C}$ вдоль полярной оси \vec{b} . Удобный температурный

интервал существования полярной фазы и чувствительная к присутствию в кристалле дефектов 180° доменная структура делают этот кристалл оптимальным объектом исследования его электрофизических свойств под действием различных внешних полей.

Номинально чистый кристалл высокого качества (диэлектрическая проницаемость в точке Кюри $\epsilon_{\text{макс}} \sim 2 \cdot 10^5$) был выращен из трижды перекристаллизованной соли ТГС в параэлектрической фазе ($59\text{--}51^\circ\text{C}$) со средней суточной скоростью понижения температуры 0.2°C . Кристалл ТГС + Co^{2+} был выращен тем же методом в сегнетоэлектрической фазе ($46\text{--}37^\circ\text{C}$) при суточной скорости понижения температуры $\sim 0.3^\circ\text{C}$ из раствора, содержащего $\sim 10\%$ вес соли CoSO_4 . Образцы со средними размерами $5 \times 5 \times 1$ мм³ изготавливали раскалыванием бруска кристалла по плоскости спайности (010). После длительного (примерно один год) хранения образцов без электродов при нормальных условиях на их полярные поверхности напыляли в вакууме серебряные электроды. Диэлектрическую проницаемость ϵ определяли в интервале температур $20\text{--}47^\circ\text{C}$ из значений емкости C , измеренной в переменном электрическом поле ($E_{\text{изм}} = 7 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, $f = 1000$ Гц) с помощью RLC-метра Е7-25. Погрешность определения значений ϵ не превышала 5%. Тем-

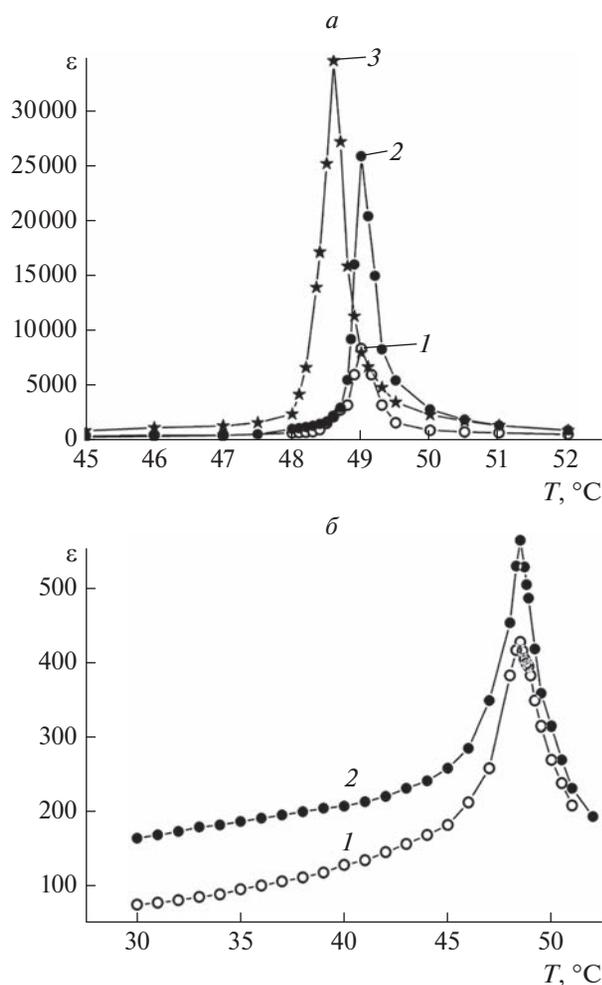


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ . У номинально чистый ТГС (а): 1 – до воздействия МП, 2 – через 2 ч, 3 – через 48 ч после воздействия МП. $\vec{B} \perp \vec{P}_s$, $\vec{B} \parallel \vec{a}$; ТГС + Co^{2+} (б): 1 – до воздействия МП, 2 – через 5.5 ч после воздействия МП. $\vec{B} \parallel \vec{P}_s$.

пературу измеряли электронным термометром ЛТ-300 с точностью $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$.

Образцы помещали в магнитное поле постоянного магнита на 30 мин при комнатной температуре так, чтобы вектор магнитной индукции \vec{B} либо совпадал по направлению с вектором \vec{P}_s , либо был ортогонален \vec{P}_s в направлениях, соответственно, \vec{a} или \vec{c} . Измерения проводили как до экспозиции образцов в МП, так и последовательно через разные (от 0.5 до 360 ч) промежутки времени после удаления МП. Измерения заканчивали, когда изменения электрической емкости образца не превышали погрешности ее определения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Подтвержден установленный ранее [3, 4, 7] анизотропный характер влияния МП на диэлектрическую проницаемость номинально чистого ТГС. Эффект полностью отсутствует, если вектор \vec{B} коллинеарен \vec{P}_s . Воздействие МП на номинально чистый ТГС проявляется только при ортогональности [3, 4] векторов \vec{B} и \vec{P}_s (рис. 1а, 1б).

В беспримесном ТГС после воздействия МП происходит значительное увеличение абсолютных значений ϵ преимущественно в температурном интервале близком к T_C , а также наблюдается некоторое понижение температуры максимума диэлектрической проницаемости (рис. 1а). В кристалле ТГС + Co^{2+} после экспозиции в МП и при $\vec{B} \parallel \vec{P}_s$ наблюдается увеличение значений ϵ , причем в более широком интервале температур, но без соответствующего сдвига максимума ϵ по температурной оси.

Диэлектрическая постоянная, измеряемая в слабом переменном электрическом поле – это сумма индуцированной (решеточной) и доменной составляющих: $\epsilon_{\text{изм}}(T) = \epsilon_{\text{инд}}(T) + \epsilon_{\text{дом}}(T)$, причем в беспримесных кристаллах ТГС $\epsilon_{\text{дом}} > \epsilon_{\text{инд}}$ [8]. Компонента $\epsilon_{\text{инд}}$ определяется изменением величины дипольного момента ячейки во внешнем электрическом поле, а $\epsilon_{\text{дом}}$ – обратимыми колебаниями доменных стенок, связанными с переориентацией дипольного момента в примыкающих к ним ячейках.

Если слабое постоянное магнитное поле стимулирует в кристалле ТГС увеличение вклада осцилляций доменных границ в измеряемую величину ϵ (рис. 1), то это может быть связано: 1) с увеличением общего числа доменных стенок при сохранении их подвижности; 2) с увеличением подвижности доменных стенок без изменения их общего количества; 3) с увеличением и числа и подвижности доменных стенок [4]. В двух последних случаях ведущая роль дефектов, закрепляющих доменные стенки, несомненна.

Даже в высококачественных номинально чистых кристаллах ТГС могут присутствовать: примесные ионы (Si, Mg, Ti, Fe и др.), иные парамагнитные центры (амфотерные ионы глицина, другие ионы и радикалы), способные к обменному взаимодействию и являющиеся центрами захвата и рекомбинации электронов и дырок [9]. Все они могут являться центрами закрепления доменных границ, способными в той или иной мере трансформироваться под действием МП и влиять на их поведение в электрическом поле. Поэтому, выделить роль каждой примеси и определить роль ведущей из них во влиянии на доменную структуру для номинально чистых кристаллов, видимо, нереально. Связывать изменение

величины диэлектрического отклика после воздействия на кристалл МП с доменной структурой можно только исключительно при $T < T_C$. Однако, температурные зависимости $\epsilon(T)$, представленные, например, в [1, 3, 4], а также на рис. 1, показывают, что после приложения МП имеет место отчетливое увеличение значений ϵ и при температурах выше $T(\epsilon_{\max})$, т.е. в параэлектрической фазе, где домены отсутствуют. Очевидно, что в обоих случаях (и выше, и ниже T_C) имеет место комплексная реакция подвижных заряженных элементов кристаллической структуры ТГС на внешнее переменное электрическое поле. Поэтому, в первую очередь необходимо анализировать поведение именно этих элементов структуры ТГС под влиянием внешнего МП, вызывающего наблюдаемое изменение диэлектрического отклика кристалла.

Зависимости $\epsilon(T)$ после воздействия МП измерялись только при нагревании образцов от комнатной температуры до 47°C без их перевода через T_C , поскольку при последующем охлаждении в сегнетоэлектрическую фазу неравновесная доменная структура кристалла при постоянной температуре испытывает длительную релаксацию к равновесию, что проявляется в долговременном спаде значений диэлектрической проницаемости [10, 11], способном исказить эффект влияния МП. На рис. 2 приведены зависимости $\epsilon(T)$ для кристаллов ТГС и ТГС + Co^{2+} в режиме нагревания, как до их помещения в МП с индукцией $\vec{B} \parallel \vec{a}$, так и через разные промежутки времени после удаления образца из поля.

Видно, что зависимости $\epsilon(T)$ после экспозиции кристаллов в МП меняются во времени немонотонно: они начинают расти во всем исследованном температурном интервале почти сразу (через 0.5 ч) после прекращения действия МП и достигают максимальных значений через 30–40 ч (рис. 3а). Примерно через 250 ч наблюдается возврат зависимостей $\epsilon(T)$ к исходным значениям. В кристалле ТГС + Co^{2+} после экспозиции в МП наблюдается более существенное, чем в чистом ТГС увеличение ϵ , но наибольшие значения достигаются позже – примерно через 50–60 ч (рис. 2б), что может свидетельствовать о более выраженном последствии МП в примесном кристалле. Временные зависимости ϵ для исследуемых кристаллов при $\vec{B} \parallel \vec{a}$ приведены на рис. 3а и 3б.

Увеличение значений диэлектрической проницаемости кристалла ТГС + Co^{2+} , когда МП приложено вдоль оси \vec{a} , существенно превышает (вставка на рис. 3б) тот рост ϵ , который наблюдается в чистом ТГС (настоящая работа и [4]), а также в кристалле ТГС + Cr^{3+} [3]. Заметим, что подобное сильное возрастание значений ϵ после воздействия МП вдоль оси \vec{a} наблюдалось ранее

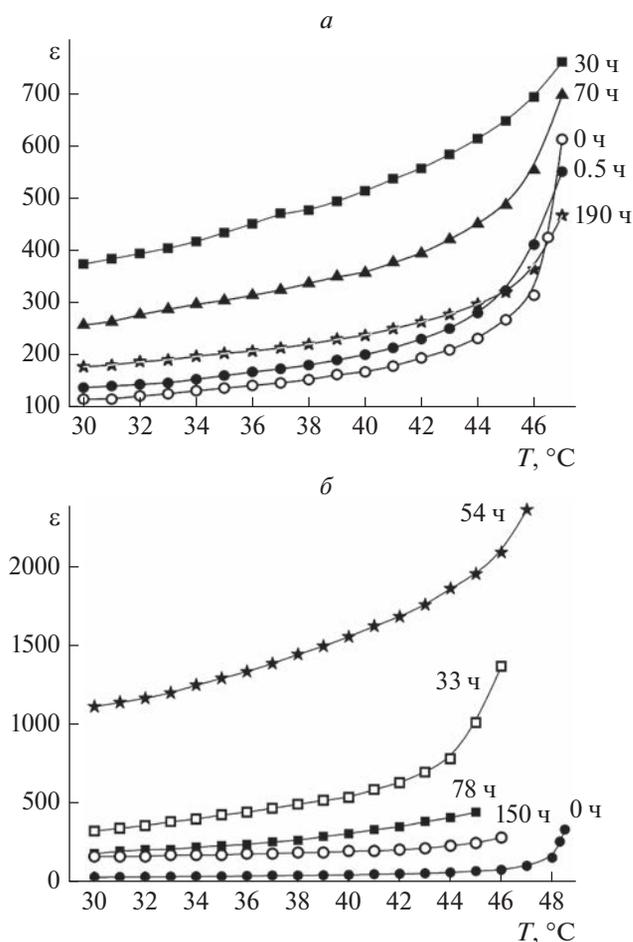


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ до помещения образца в МП и через разные промежутки времени после удаления образца из МП: кристалл ТГС (а); кристалл ТГС + Co^{2+} (б). $\vec{B} \parallel \vec{a}$.

[4] для номинально чистого ТГС очень низкого качества, сопоставимого по степени дефектности, судя по значениям $\epsilon_{\max} \sim 1.5 \cdot 10^3$, с кристаллом ТГС + Co^{2+} .

Анизотропный характер воздействия МП на кристалл ТГС, как уже говорилось, проявляется в зависимости эффекта от ориентации вектора \vec{B} относительно кристаллографических осей кристалла. На рис. 4а и 4б приведены зависимости $\epsilon(T)$, аналогичные изображенным на рис. 2, но для $\vec{B} \parallel \vec{c}$.

На рис. 5а и 5б, представлены временные зависимости ϵ , соответственно, для кристалла ТГС и ТГС + Co^{2+} при $\vec{B} \parallel \vec{c}$. При сравнении рис. 2а, 3а и 4а, 5а обнаруживается разная временная динамика изменений ϵ кристалла ТГС после воздействия магнитного поля, приложенного либо вдоль оси

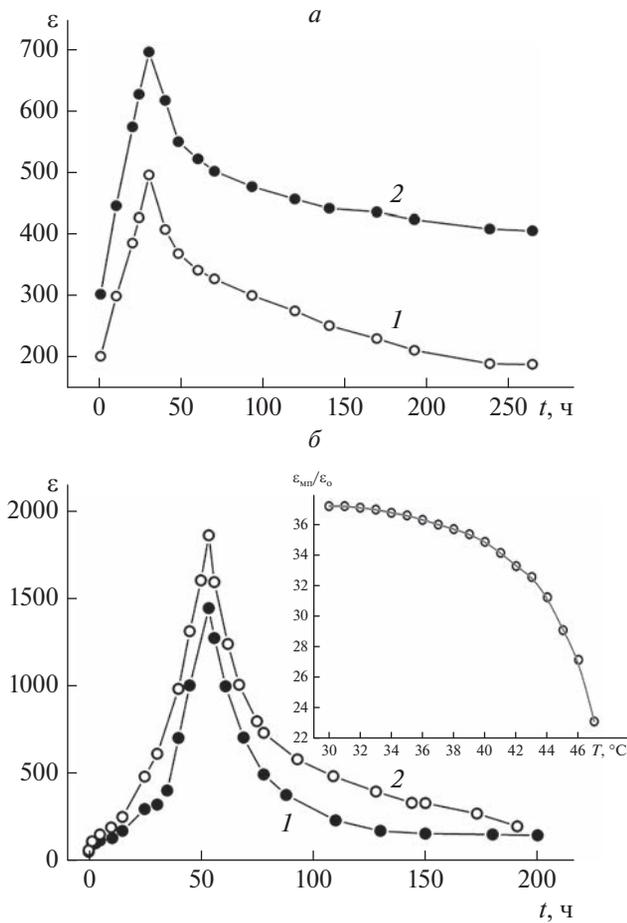


Рис. 3. Временные зависимости ϵ : для кристалла ТГС (а) при температурах 38°C – 1 и 46°C – 2; для кристалла ТГС + Co^{2+} (б) при температурах 38°C – 1 и 44°C – 2. $\vec{B} \parallel \vec{a}$. На вставке: температурная зависимость отношения диэлектрических проницаемостей для кристалла ТГС + Co^{2+} : $\epsilon_{\text{МП}}$ – измеренной через 54 ч после воздействия МП, и ϵ_0 – измеренной до воздействия МП.

\vec{a} , либо вдоль \vec{c} , т.е., соответственно, вдоль доменных границ или перпендикулярно им. Если $\vec{B} \parallel \vec{a}$, уменьшение значений ϵ по отношению к исходным происходит только по прошествии примерно 45–50 ч после выключения МП (рис. 2а и 3а). Если $\vec{B} \parallel \vec{c}$, то наблюдается только магнитоиндуцированное уменьшение ϵ (рис. 4а и 5а).

В кристалле ТГС + Co^{2+} характер зависимостей $\epsilon(T)$ (сравнение рис. 2б и 4б) и $\epsilon(t)$ (рис. 3б и 5б) качественно не меняется, однако приложение магнитного поля вдоль кристаллографической оси \vec{c} приводит: 1) к менее существенному росту значений ϵ ; 2) к тому, что при $\vec{B} \parallel \vec{c}$ эффекты последствия менее продолжительны с тенденцией становиться необратимыми.

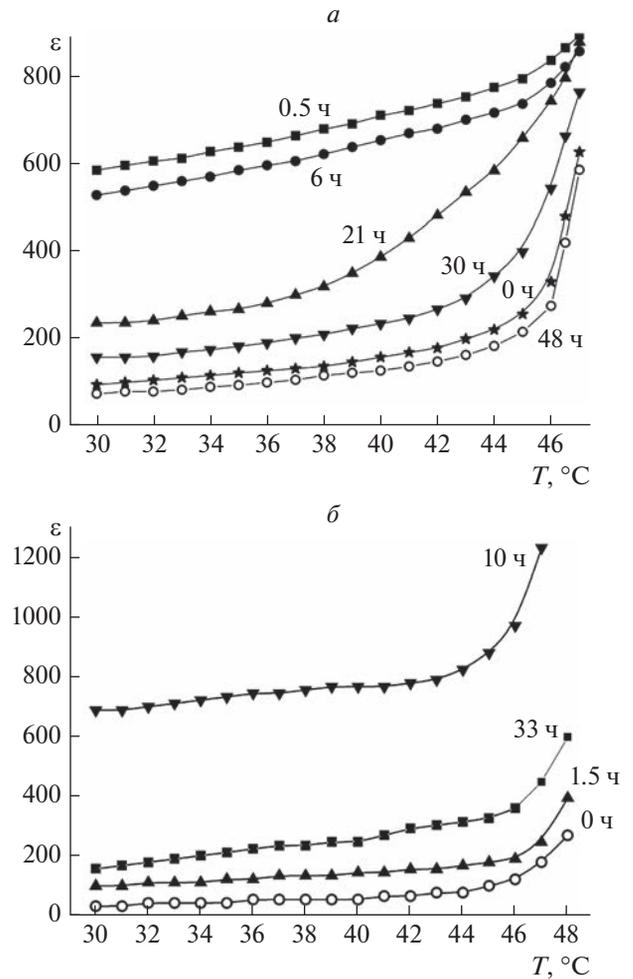


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ до помещения образца в МП и через разные промежутки времени после удаления образца из МП: номинально чистый ТГС (а); кристалл ТГС + Co^{2+} (б). $\vec{B} \parallel \vec{c}$.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление приведенных выше экспериментальных зависимостей показывает, что влияние МП на кристаллы ТГС и ТГС + Co^{2+} имеет определенные отличия. Ранее [3] такое различие было продемонстрировано для примесного кристалла ТГС + Cr^{3+} , в котором место примесного иона Cr^{3+} в структуре ТГС было надежно установлено в [12, 13]. Сравнение представленных выше (рис. 3б) данных для ТГС + Co^{2+} с результатами, полученными в [3] (см. рис. 5 там) для ТГС + Cr^{3+} , обнаруживает хорошее совпадение временных зависимостей диэлектрической проницаемости в случае, когда кристаллы экспонировались в МП, приложенном вдоль оси \vec{a} . Но, хотя в [3] использовалось МП с индукцией 2 Тл, а в данной работе

0.3 Тл, эффект, наблюдавшийся в ТГС + Cr^{3+} , намного слабее чем в ТГС + Co^{2+} , что, видимо, определяется структурными особенностями последнего.

Для кристалла ТГС с примесью кобальта [14–16] отсутствуют надежные экспериментальные данные о вхождении ионов Co^{2+} в кристаллическую решетку ТГС, хотя роль этой примеси в изменении макроскопических сегнетоэлектрических свойств кристалла (спонтанная поляризация, коэрцитивное поле, диэлектрические, пьезоэлектрические и пьезоэлектрические параметры) установлена достаточно надежно. В [15] наблюдаемое снижение значения спонтанной поляризации под влиянием ионов двухвалентного (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) и трехвалентного (Fe^{3+} , Cr^{3+}) металлов, было связано с частичным ограничением колебательного движения связи С–N (т.е. группы NH_3^+) в глицине I, к которой, вероятно, и присоединяется примесный ион.

В работе [16], в которой изучались особенности выращивания кристалла ТГС + Co^{2+} , было предположено, что ион Co^{2+} является хелатным элементом и, вероятно (по аналогии с Ni^{2+} [16]), образует смешанную, состоящую из молекул воды и глицина, октаэдрическую координационную сферу. Этот комплекс в ТГС + Co^{2+} также, как и в ТГС + Cr^{3+} [12], может значительно модифицировать распределение водородных связей и, таким образом, влиять на внутреннюю структуру сегнетоэлектрика, а, следовательно, и на его свойства. Однако прямые структурные или спектроскопические исследования этого вопроса нам не известны.

В работах [18, 19] исследовались процессы кристаллизации в системах $\text{GlyMSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , и были охарактеризованы полученные соединения. В водных растворах глицин в основном существует в виде цвиттериона $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$, и в растворах систем $\text{Gly}-\text{M}^{2+}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ возможно образование различных комплексов: $\text{Gly}-\text{M}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gly}-\text{M}^{2+}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^{2+}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$, свободные ионы SO_4^{2-} , ионы $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$, ионы M^{2+} . Объединение одной или нескольких молекул глицина с ионом M^{2+} может осуществляться через O или N атом, или через оба атома одновременно, но первый вариант более вероятен для систем, где глицин является цвиттерионом. Было установлено, что при равновесных условиях кристаллизуется система $\text{Gly}-\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, в которой два цвиттериона глицина монодентатно присоединены к каждому октаэдру $\text{Co}-\text{H}_2\text{O}$, образуя кластер $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2$. Тетраэдры SO_4 расположены в промежутках между этими изолиро-

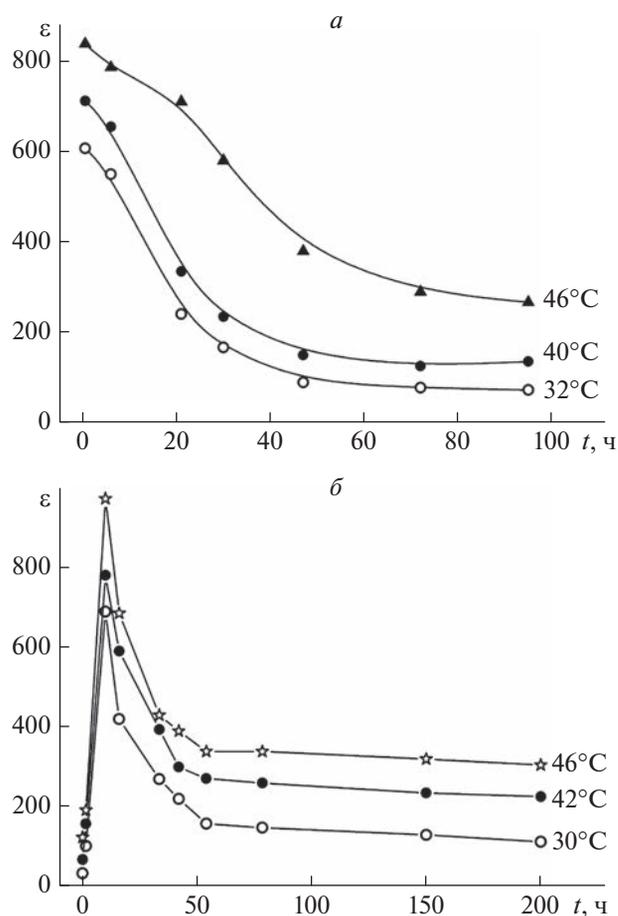


Рис. 5. Временные зависимости ϵ : для кристалла ТГС (а); для кристалла ТГС + Co^{2+} (б) при разном удалении от температуры Кюри. $\vec{B} \parallel \vec{c}$.

ванными группами. Такую, кристаллическую структуру можно рассматривать как состоящую из изолированных звеньев (октаэдры $\text{Co}-\text{H}_2\text{O}$, кластеры $\text{Co}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ и тетраэдры SO_4), которые связаны друг с другом только водородными связями.

В неравновесных условиях кристаллизуется соединение $\text{Gly}-\text{CoSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Его кристаллическая структура состоит из двух типов соединенных смешанных октаэдров $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{O}-\text{Gly})_2]^{2+}$ и $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2(\text{O}-\text{Gly})_2$, образующих бесконечные цепочки, в которых цвиттерионы $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ монодентатно координируются с каждым двумя ионами Co^{2+} двумя атомами кислорода из их карбоксильных групп.

Исследование магнитных свойств синтезированных соединений [19] показало, что для $\text{Gly}-\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ парамагнитная температура Вейсса отрицательна ($\Theta = -21.81$ К), что предполагает антиферромагнитные взаимодействия между

ионами Co^{2+} , а, значит, и антиферромагнитное поведение системы $\text{Gly}-\text{CoSO}_4-5\text{H}_2\text{O}$.

Можно предположить, что в кристалле ТГС + Co^{2+} в позиции между глицинами GlyII и GlyIII [4] образуется хелатный комплекс биглициндисульфат–Co, в котором ионы кислорода соседних тетраэдров SO_4^{2-} участвуют не в шестерной (как в ТГС + Cr^{3+}), а в пятерной координации. Кроме того, в нем, в зависимости от условий процесса кристаллизации могут возникать комплексы $\text{Gly}-\text{CoSO}_4-5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Gly}-\text{CoSO}_4-3\text{H}_2\text{O}$. В случае же большой концентрации соли $\text{Me}^{2+}\text{SO}_4$ в системе, кристаллизующейся при стандартных условиях, также формируется структура $\text{Me}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, содержащая изолированные октаэдры $[\text{Me}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, тетраэдры $[\text{SO}_4]^{2-}$ и находящиеся между ними свободные молекулы H_2O , связанные водородными связями [19]. Считая в нашем случае концентрацию 10 вес. % соли CoSO_4 достаточно высокой, можно предполагать наличие и таких комплексов в кристалле ТГС + Co^{2+} . Таким образом, структура дефектов в этом кристалле может быть очень сложной и разнообразной и однозначно связать влияние МП с какими-либо из них без детальных структурных исследований пока не представляется возможным.

В [4] обсуждалось поведение протонов на водородных связях в структуре ТГС, способное приводить к наблюдаемым изменениям измеряемой диэлектрической проницаемости под влиянием МП. Указания на важную роль протонов в эффектах, возникающих в немагнитных сегнетоэлектриках под действием МП, содержатся в недавно появившихся публикациях по исследованиям магнитохиральной анизотропии (MChA) [20–22], и его разновидности – диэлектрической магнитохиральной анизотропии (dMChA), наблюдавшейся в кристаллах триглицинсульфата и сегнетовой соли [21, 22]. Явление dMChA на самом деле не имеет прямого отношения к эффектам, исследованным в настоящей работе. Это нелинейный эффект второго порядка, заключающийся в возникновении сигнала второй гармоники тока смещения $J \sim dP/dt$ при одновременном приложении к образцу вдоль полярной оси кристалла синусоидального электрического поля и постоянного магнитного поля. Знак эффекта зависит от взаимной ориентации вектора \vec{V} и вектора поляризации \vec{P} , направление которого задавалось внешним постоянным электрическим полем. Кроме того, эффект наблюдается лишь вблизи фазового перехода, где аномально велики значения ϵ . Вместе с тем, данная информация для наших исследований полезна тем, что указывает на принципиальную возможность до-

полнительных видов движения связанных зарядов, в частности, стимулированной магнитным полем ориентации “протонных” магнитных моментов [22].

В кристалле ТГС + Co^{2+} , в отличие от номинально чистого ТГС, как было показано, возможно существование множества различных комплексов, и поэтому увеличивается “число степеней свободы” для движения, как в МП, так и в измерительном электрическом поле, связанных зарядов – в первую очередь – протонов на водородных связях, в том числе, и незаполненных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное исследование влияния слабого постоянного магнитного поля на низкочастотную диэлектрическую проницаемость кристаллов номинально чистого ТГС и ТГС с примесью ионов Co^{2+} . Проанализированы возможные причины качественных и количественных различий в реакции этих кристаллов на действие МП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левин М.Н., Постников В.В., Палагин М.Ю. // ФТТ. 2003. Т. 45. № 9. С. 1680; Levin M.N., Postnikov V.V., Palagin M.Yu. // Phys. Solid State. 2003. V. 45. No. 9. P. 1763.
2. Якушкин Е.Д. // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 99. № 7. С. 415; Yakushkin E.D. // JETP Lett. 2014. V. 99. No. 7. P. 415.
3. Иванова Е.С., Румянцев И.Д., Петржик Е.А. // ФТТ. 2016. Т. 58. № 1. С. 125; Ivanova E.S., Rumyantsev I.D., Petrzhik E.A. // Phys. Solid State. 2016. V. 58. No. 1. P. 127.
4. Golitsyna O.M., Drozhdin S.N. // Ferroelectrics. 2020. V. 567. No. 1. P. 244.
5. Головин Ю.И. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 5. С. 769; Golovin Yu.I. // Phys. Solid State. 2004. V. 46. No. 5. P. 789.
6. Моргунов Р.Б. // УФН. 2004. Т. 174. № 2. С. 131; Morgunov R.B. // Phys. Usp. 2004. V. 47. No. 2. P. 125.
7. Гайнутдинов Р.В., Иванова Е.С., Петржик Е.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 106. № 2. С. 84; Gainutdinov R.V., Ivanova E.S., Petrzhik E.A. et al. // JETP Lett. 2017. V. 106. No. 2. P. 97.
8. Новик В.К., Лотонов А.М., Гаврилова Н.Д. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 7. С. 1338; Novik V.K., Lotonov A.M., Gavrilova N.D. // Phys. Solid State. 2009. V. 51. No. 7. P. 1414.
9. Лысаков В.С. // Вестник ОГУ. 2009. № 9. С. 155.
10. Дрождин С.Н., Голицына О.М. // ФТТ. 2012. Т. 54. № 6. С. 853; Drozhdin S.N., Golitsyna O.M. // Phys. Solid State. 2012. V. 54. No. 6. P. 905.
11. Golitsyna O.M., Drozhdin S.N., Grechkina M.N. et al. // Ferroelectrics. 2017. V. 506. No. 1. P. 127.
12. Виндиш В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. № 5. С. 914.

13. *Wartewig S., Volkel G., Windsch W.* // *Ferroelectrics*. 1978. V. 19. P. 131.
14. *Цедрик М.С.* Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата (в зависимости от условий выращивания). Минск: Наука и техника, 1986. 216 с.
15. *Gaffar M.A., Al-Houtyi L.I., Al-Muraikhit M., Mohamed A.A.* // *J. Physics C*. 1988. V. 21. P. 1821.
16. *Prokopová L., Mièka Z., Novotný J., Malina V.* // *Mater. Structure*. 2000. V. 7. No. 2. P. 67.
17. *Peterková J., Podlahová J., Loub J., Mièka Z.* // *Acta Cryst. C*. 1991. V. 47. P. 2664.
18. *Fleck M., Bohaty L.* // *Acta Crystallogr.* 2006. V. C62. P. M22.
19. *Tepavitcharova S., Rabadjieva D., Havlíček D. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2012. V.1018. P.113.
20. *Atzori M., Train C., Hillard E.A. et al.* // *Chirality*. 2021. V. 33. P. 844.
21. *Rikken G.L.J.A., Avarvari N.* // *Nature Commun.* 2022. V. 13. P. 3564.
22. *Rikken G.L.J.A., Avarvari N.* // *Phys. Rev. B*. 2022. V. 106. Art. No. 224307.

The effect of a static magnetic field on the low-frequency dielectric permittivity of nominally pure and Co^{2+} ions doped triglycine sulfate crystals

O. M. Golitsyna^a, *, S. N. Drozhdin^a

^a*Voronezh State University, Voronezh, 394026 Russia*

**e-mail: golitsynaom@yandex.ru*

The effect of a weak static magnetic field on the low-frequency dielectric permittivity of the crystals of nominally pure triglycine sulfate (TGS): and TGS containing cobalt ions (TGS + Co^{2+}) is investigated. In TGS, the magnetic effect is essentially anisotropic: it is completely absent when the vectors \vec{B} and \vec{P}_s are collinear and is most pronounced when $\vec{B} \perp \vec{P}_s$ and the magnetic field is oriented along the crystallophysical axis \vec{a} . In TGS + Co^{2+} magnetic effect is noticeably stronger than in TGS, but practically does not depend on the mutual orientation of vectors \vec{B} and \vec{P}_s .

УДК 538.913:54-145.4

ЗАВИСИМОСТЬ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2023 г. В. И. Егоров¹ *, О. Г. Максимова¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Череповецкий государственный университет”, Череповец, Россия

*E-mail: rvladegorov@rambler.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Методом молекулярной динамики исследована микроскопическая релаксация полимерных цепей в органических растворителях. Расчеты были проведены для модели полипропилена в трех различных растворителях (ацетон, циклопентан, ацетонитрил). Получена зависимость времени релаксации и температуры стеклования полимера от массовой доли растворителя.

DOI: 10.31857/S0367676523702319, EDN: JWEZNM

ВВЕДЕНИЕ

Добавление небольшого количества полимерных компонентов в жидкость сильно влияет на ее реологические свойства [1]. В частности, было показано, что присутствие полимерных частиц в жидкости приводит к появлению двух пиков на распределении скорости потока [2]. С другой стороны, смешивание низкомолекулярного растворителя с расплавом стеклообразующего полимера обычно снижает температуру стеклования T_g по сравнению с чистым полимером. Данное явление носит название эффект пластификации [3, 4]. Разработаны различные выражения, позволяющие оценить температуру стеклования в зависимости от композиционных параметров раствора (см. например [5]). В [5] и др. подобных работах обычно принимается, что температура стеклования линейно зависит от массовой доли растворителя. Однако, недавние экспериментальные исследования показывают, что в некоторых растворах наблюдается значительные отклонения данной зависимости от линейности [6]. Согласно работе [7], зависимость температуры стеклования от массовой доли растворителя связана с изменением времени релаксации полимера и растворителя.

Наиболее распространенным методом исследования динамики растворов является теория связи мод. В работе [8] данным методом были исследованы бинарные растворы в приближении твердых сфер. Получено, что при малой разнице в размерах смешиваемых частиц, увеличение кон-

центрации мелких частиц приводит к замедлению релаксации. В этом случае перемешивание способствует стеклообразованию по сравнению с чистой системой. Однако при большой разнице в размерах перемешивание препятствует образованию стекла, и обнаруживается пластифицирующий эффект. В [7] авторы исследовали микроскопическую релаксацию полистирола в толуоле методом молекулярной динамики. В этом растворе пластифицирующий эффект возникает из-за сил взаимодействия, а не из-за разницы размеров частиц, так как мономер полистирола имеет схожую химическую структуру с молекулой толуола.

В данной работе методом молекулярной динамики были исследованы растворы полипропилена с органическими растворителями. В этих растворах химическая структура компонентов сильно отличается. Наш интерес именно к этим веществам обусловлен их практическим применением в литий-ионных аккумуляторах. Как известно, эффект пластификации проявляется не только в сдвиге температуры стеклования, а также в уменьшении модуля Юнга. При этом механическая прочность и стабильность неактивных полимерных компонентов (сепараторов) играет важную роль в обеспечении долговременной работы литий-ионных аккумуляторов. Экспериментальные исследования показывают, что механические свойства таких компонентов могут сильно изменяться в результате набухания полимера в электролитных растворах [9, 10]. Способ-

ность предсказывать механическое поведение этих разделительных мембран полезно как для понимания, так и для моделирования механического поведения существующих литий-ионных аккумуляторов, а также для разработки современных материалов для будущих аккумуляторов. В частности, в последнее время наблюдается большой интерес к изучению использования новых растворителей электролитов (например, метил-ацетата [11] и ацетонитрила [12]) и новых сепараторов [13].

Целью данной работы является исследование релаксационных явлений в растворах полипропилена. Методом молекулярной динамики рассчитано время микроскопической релаксации и температура стеклования полипропилена в трех различных электролитических растворителях (ацетон, циклопентан, ацетонитрил). В следующем разделе описаны примененные модели, а также детали процесса моделирования. В третьем разделе приводятся и обсуждаются результаты расчетов. В последнем разделе результаты суммируются и даны выводы.

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ

Химическая структура исследуемых растворителей показана на рис. 1. Для их моделирования были использованы модели, в которых относительное положение атомов в молекуле жестко фиксировано, при этом атом углерода вместе со связанными с ним атомами водорода (CH_x группа) рассматривается как единый узел. Энергия взаимодействия между атомами (или CH_x группами) различных молекул состоит из потенциала

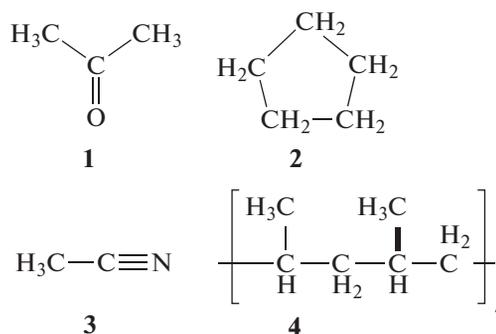


Рис. 1. Химическая структура моделируемых органических растворителей (1 – ацетон, 2 – циклопентан, 3 – ацетонитрил) и полипропилена (4).

Леннарда-Джонса и энергии кулоновского взаимодействия

$$H_{ij}^{(\text{sol})} = k \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (1)$$

В выражении (1) q_i и q_j – это частичные заряды, соответствующие атомам (или CH_x группам) i и j , r_{ij} – расстояние между ними, k – постоянная Кулона, ϵ и σ – параметры потенциала Леннарда-Джонса. Значения частичных зарядов и параметры потенциалов были взяты из работ [14–16] и указаны в табл. 1. Параметры Леннарда-Джонса при взаимодействии атомов (или CH_x групп) различных типов рассчитывались, используя правила Лоренца–Бертло

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}, \quad \sigma_{ij} = 1/2(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}). \quad (2)$$

Таблица 1. Параметры моделей

Молекула	Атом (группа)	$q, e $	ϵ , ккал/моль	σ , Å
Ацетон	CH_3	0.062	0.1601	3.91
	C	0.3	0.1051	3.75
	O	-0.424	0.2102	2.96
Циклопентан	CH_2	0	0.1757	3.51
Ацетонитрил	CH_3	0.269	0.1952	3.75
	C	0.129	0.1195	3.55
	N	-0.398	0.1195	2.95
Полипропилен	CH	0	0.0198	4.68
	CH_2	0	0.0912	3.95
	CH_3	0	0.1944	3.73

Для описания полипропилена была использована модель TRAPP [17]. В этой модели энергия полимерной цепи состоит из пяти слагаемых:

$$H^{(pol)} = H_{LD} + H_{bond} + H_{bend} + H_{dih} + H_{imp}. \quad (3)$$

Межцепные взаимодействия и взаимодействия полимера с молекулами растворителя описываются потенциалом Леннарда-Джонса H_{LD} . Форма этого потенциала аналогична второму слагаемому из выражения (1), параметры для CH_x групп указаны в табл. 1. Энергия взаимодействия Леннарда-Джонса также рассчитывается для CH_x групп одной и той же молекулы, если они разделены тремя или больше промежуточными внутримолекулярными связями.

Ковалентные связи между соседними атомами углерода моделируются потенциалом гармонического осциллятора

$$H_{bond} = 1/2 k_{bond} (l - l_0)^2, \quad (4)$$

где l – расстояние между этими атомами, $l_0 = 1.54 \text{ \AA}$, $k_{bond} = 900 \text{ ккал/моль}$. Параметры этого потенциала являются одинаковыми для всех связей и не зависят от количества атомов водорода, связанных со взаимодействующими атомами углерода.

Для учета валентных углов также используется потенциал гармонического осциллятора следующего вида

$$H_{bend} = 1/2 k_{bend} (\theta - \theta_0)^2. \quad (5)$$

В выражении (5) θ – это угол, образованный тремя последовательно соединенными CH_x группами. Параметр k_{bend} имеет одинаковое для всех углов значение 123.75 ккал/моль . Параметр θ_0 зависит от центральной CH_x группы в триплете и принимает значения 112° или 114° для групп CH и CH_2 , соответственно.

Чтобы учесть потенциальный барьер перехода между транс- и гош-конформациями, вводится энергия торсионных углов

$$H_{dih} = \sum_{i=0}^3 \alpha_i \cos^i(\Phi), \quad (6)$$

где Φ – двухгранный угол, определяемый следующим образом:

$$\cos \Phi = \frac{\left(\frac{(\vec{c} - \vec{b}) \times (\vec{b} - \vec{a})}{|(\vec{c} - \vec{b}) \times (\vec{b} - \vec{a})|} \right) \cdot \left(\frac{(\vec{d} - \vec{c}) \times (\vec{c} - \vec{b})}{|(\vec{d} - \vec{c}) \times (\vec{c} - \vec{b})|} \right)}{\left| \frac{(\vec{c} - \vec{b}) \times (\vec{b} - \vec{a})}{|(\vec{c} - \vec{b}) \times (\vec{b} - \vec{a})|} \right| \cdot \left| \frac{(\vec{d} - \vec{c}) \times (\vec{c} - \vec{b})}{|(\vec{d} - \vec{c}) \times (\vec{c} - \vec{b})|} \right|}. \quad (7)$$

В выражении (7) вектора \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , \vec{d} – радиус-вектора четырех последовательно соединенных CH_x групп полимерной цепи. Параметры потенциала принимают следующие значения: $\alpha_0 = 0.7839$, $\alpha_1 = 1.7753$, $\alpha_2 = 0.4437$, $\alpha_3 = -3.5$.

Приведенных выше потенциалов недостаточно, чтобы боковые CH_3 группы оставались направленными по одну сторону от основной цепи. В реальных цепях свободным перевертыванием боковых групп препятствуют атомы водорода CH -группы, к которым они прикреплены. Так как атомы водорода напрямую не учитываются в нашей модели, необходимо для квадруплета CH_2-CH , CH_3-CH_2 ввести в энергию дополнительное слагаемое

$$H_{imp} = 1/2 k_{imp} (\Psi - \Psi_0)^2, \quad (8)$$

где $k_{imp} = k_{bend}$, $\Psi_0 = 30.25^\circ$, а двухгранный угол Ψ задается как

$$\cos \Phi = \frac{\left(\frac{(\vec{c} - \vec{b}) \times (\vec{d} - \vec{b})}{|(\vec{c} - \vec{b}) \times (\vec{d} - \vec{b})|} \right) \cdot \left(\frac{(\vec{c} - \vec{a}) \times (\vec{d} - \vec{a})}{|(\vec{c} - \vec{a}) \times (\vec{d} - \vec{a})|} \right)}{\left| \frac{(\vec{c} - \vec{b}) \times (\vec{d} - \vec{b})}{|(\vec{c} - \vec{b}) \times (\vec{d} - \vec{b})|} \right| \cdot \left| \frac{(\vec{c} - \vec{a}) \times (\vec{d} - \vec{a})}{|(\vec{c} - \vec{a}) \times (\vec{d} - \vec{a})|} \right|}. \quad (9)$$

Вектора \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , \vec{d} – радиус-вектора групп CH , CH_3 и двух боковых групп CH_2 , соответственно. Для учета взаимодействия между молекулами полимера и растворителя использовался потенциал Леннарда-Джонса, параметры которого определялись согласно правилам (2).

Расчеты методом молекулярной динамики проводились в пакете LAMMPS для системы, состоящей из 9 полимерных цепей, каждая из которых содержит 150 сегментов. В систему были добавлены молекулы растворителя для создания раствора с необходимой массовой долей $\phi_s = m_s / (m_s + m_p)$, где m_s – суммарная масса молекул растворителя, m_p – суммарная масса молекул полимера. Стартовая конфигурация для расчетов создавалась следующим образом: система приводилась в равновесие при температуре 400 К, а затем температура понижалась до 300 К со скоростью $5 \cdot 10^{-6} \text{ К/фс}$. Моделирование проводилось при баростате на 1 атм. с периодическими граничными условиями и временным шагом 0.5 фс. Взаимодействие молекул (CH_x групп) через потенциал Леннарда-Джонса не учитывалось, если расстояние между ними превышало 12 \AA . Дальнейшее влияние кулоновских взаимодействий на расстояниях более 12 \AA учитывалось через суммирование по Эвальду.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для изучения релаксационных свойств полимерных цепей в органических растворителях был проведен расчет среднеквадратичного смещения CH_x групп (атомов) полимера и растворителя:

$$g(t) = \frac{1}{N_x} \sum_{i=1}^{N_x} |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2, \quad x = P, S, \quad (10)$$

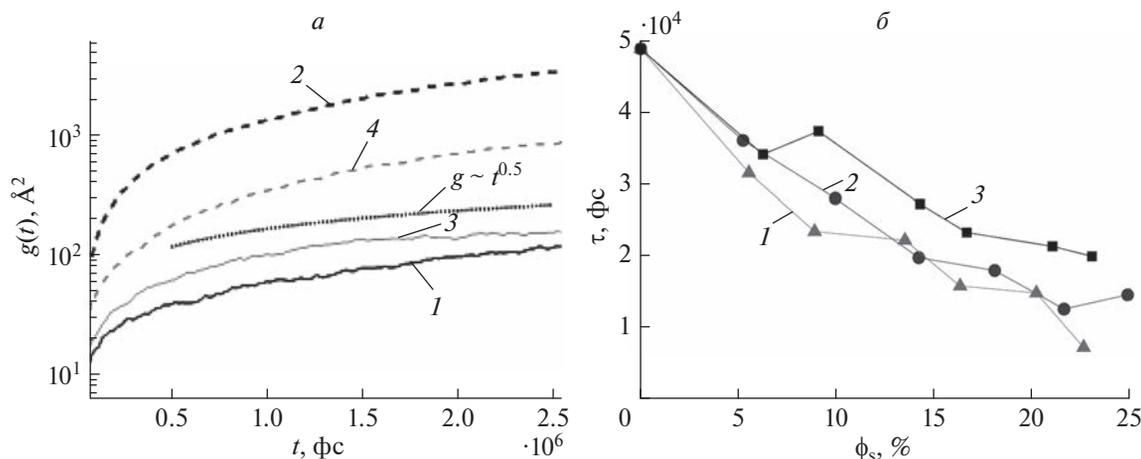


Рис. 2. Микроскопическая релаксация в полимерных растворах. Графики среднеквадратичного смещения атомов от времени для чистого полипропилена (1), ацетона (2), а также полипропилена (3) и ацетона (4) в растворе с массовой долей растворителя 20% (а). Ось ординат представлена в логарифмическом масштабе. Микроскопическое время релаксации полипропилена в различных растворителях (1 – ацетонитрил, 2 – ацетон, 3 – циклопентан) в зависимости от массовой доли растворителя (б).

где N_x – количество атомов (или CH_x групп) полимера (P) или растворителя (S), \vec{r}_i – радиус-вектор i -го атома (или CH_x группы), t – время моделирования. Моделирование проводилось при фиксированной температуре 298.15 К.

Зависимости среднеквадратичного смещения от времени для атомов (CH_x групп) чистого полипропилена и ацетона, а также их раствора с $\phi_s = 20\%$ показаны на рис. 2а. Молекулы растворителя являются гораздо более подвижными чем звенья полимера, поэтому график среднеквадратичного смещения ацетона располагается значительно выше, чем та же зависимость для полипропилена. Как видно из рис. 2а, в растворе подвижность звеньев полипропилена значительно возрастает, а подвижность молекул ацетона падает. Это объясняется тем, что растворитель увеличивает среднее расстояние между цепями, способствуя их более свободному движению. В свою очередь движение молекул растворителя ограничивается полимерными цепями. При $t > 1$ нс, среднеквадратичное смещение звеньев полимера $g(t) \sim t^{0.5}$, что согласуется с результатами работы [7]. Для молекул ацетона показатель степени увеличивается $g(t) \sim t^{0.9}$. При этом такой же характер зависимости среднеквадратичного смещения остается в растворе. Подобная картина наблюдается и в растворах полипропилена с другими растворителями.

Чтобы численно оценить релаксационные свойства полимерных цепей было рассчитано микроскопическое время релаксации τ , т.е. среднее время, за которое мономер смещается на рас-

стояние, сравнимое с его размером. Время τ определялось по следующему соотношению:

$$g(\tau) = \frac{3}{2} \frac{l_m^2}{l_m^2}, \quad (11)$$

где $l_m = 2.55$ – длина мономера. Результаты представлены на рис. 2б. Видно, что для всех растворителей время релаксации τ уменьшается с ростом массовой доли растворителя ϕ_s . При этом есть корреляция между размером молекулы растворителя и временем релаксации. Наибольшее время релаксации полимер имеет в растворе с циклопентаном, чьи молекулы являются наиболее массивными из рассматриваемых растворителей. Наименьшее время релаксации для полипропилена наблюдается в растворах с ацетонитрилом, чьи молекулы являются более подвижными.

Чтобы определить влияние растворителя на температуру стеклования полипропилена, было проведено охлаждение системы со скоростью $5 \cdot 10^{-5}$ К/фс и построена зависимость энергии взаимодействия Леннарда-Джонса между мономерами полипропилена от температуры (рис. 3а). Из рисунка видно, что данная зависимость является линейной в большей части диапазона температур, кроме одного участка, где прямая меняет наклон. Следуя работам [7, 18], температура, при которой происходит изгиб зависимости энергии взаимодействия Леннарда-Джонса, является температурой стеклования T_g . Для оценки значения температуры стеклования T_g были проведены линейные аппроксимации по верхней и нижней ветви зависимости.

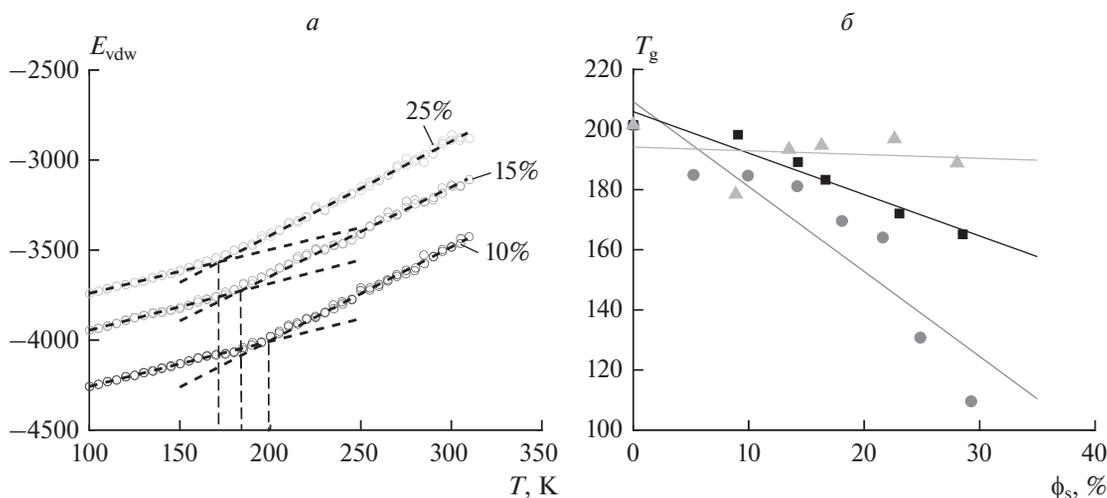


Рис. 3. Эффект пластификации полимера в растворе. Зависимость энергии Леннарда-Джонса от температуры для раствора полипропилена и циклопентана при различной массовой доле растворителя $\phi_s = 15, 20, 25\%$ (а). Штриховые линии показывают аппроксимации, проведенные по верхней и нижней ветви. По точке пересечения аппроксимаций определяется температура стеклования T_g . Зависимость температуры стеклования T_g от массовой доли растворителя ϕ_s (б). \square – циклопентан, \circ – ацетон, \triangle – ацетонитрил. Сплошные линии являются линейными аппроксимациями данных зависимостей.

Температура T_g определялась, как точка пересечения этих аппроксимаций.

Для всех исследуемых растворителей наблюдается снижение температуры стеклования T_g с ростом массовой доли растворителя, то есть имеется эффект пластификации (см. рис. 3б). Точность наших расчетов не позволяет выявить отклонения зависимостей от линейности, однако по представленным данным можно выявить некоторые закономерности. Так как наименьшее время релаксации имеет раствор ацетонитрила, то логично предположить, что в этих растворах должно наблюдаться наибольшее уменьшение температуры стеклования. Однако, как видно из рис. 3б, в растворах ацетонитрила эффект пластификации проявляется в наименьшей степени. При этом предварительные расчеты показали, что при температуре 200 К, близкой к температуре стеклования, время релаксации полипропилена в растворе циклопентана также значительно больше, чем в растворе ацетонитрила. Таким образом, можно предположить, что эффект пластификации является следствием не только уменьшения времени релаксации, но также зависит от других факторов (отношения размеров мономеров и частиц растворителя или др.).

Экспериментальные данные [9] показывают, что из рассмотренных нами растворителей, наибольшее размягчение полипропиленовой пленки (уменьшение модуля Юнга) происходит в циклопентане. Хотя циклопентан оказывает небольшое влияние на динамику релаксации, проникновение

его молекул в полимер приводит к значительному увеличению свободного объема. В растворах ацетонитрила и ацетона возникает лишь небольшое уменьшение модуля Юнга и полипропилен во многом сохраняет свои механические свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярной динамики рассчитаны микроскопическое время релаксации и температура стеклования полипропилена в трех органических растворителях (ацетоне, ацетонитриле и циклопентане). Получена зависимость данных величин от массовой доли растворителя. Найдено, что для всех трех растворителей и время релаксации, и температура стеклования уменьшаются с ростом массовой доли растворителя, т.е. наблюдается эффект пластификации.

Однако, если рассматривать зависимость свойств полипропилена от типа растворителя при равенстве их массовых долей, то не обнаруживается корреляции между временем релаксации и температурой стеклования. Этот результат свидетельствует о том, что уменьшение температуры стеклования в растворе обуславливается не только повышением подвижности цепей, но и другими факторами. Необходимы дальнейшие исследования, чтобы определить механизм эффекта пластификации в данных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sur S., Rothstein J.* // J. Rheol. 2018. V. 62. No. 5. P. 1245.
2. *Egorov V., Maksimova O., Andreeva I. et al.* // Phys. Fluids. 2020. V. 32. No. 12. Art. No. 121902.
3. *Di Lorenzo M.L., Longo A.N.* // Thermochem. Acta. 2019. V. 677. P. 180.
4. *Booth C., Price C.* Comprehensive polymer science. V. 2. Pergamon, 1986. 657 p.
5. *Lipson J.E.G., Milner S.T.* // J. Polym. Sci. B. 2006. V. 44. No. 24. P. 3528.
6. *Du F., Schick C., Androsch R.* // Polymer. 2020. V. 209. Art. No. 123058.
7. *Peter S., Meyer H., Baschnagel J.* // Eur. Phys. J. E. 2009. V. 28. No. 2. P. 147.
8. *Götze W., Voigtmann T.* // Phys. Rev. E. 2003. V. 67. No. 2. Art. No. 021502.
9. *Gor G. Y., Cannarella J., Leng C.Z. et al.* // J. Power Sources. 2015. V. 294. P. 167.
10. *Yan S., Xiao X., Huang X. et al.* // Polymer. 2014. V. 55. No. 24. P. 6282.
11. *Rofika R.N.S., Honggowiranto W., Jodi H. et al.* // Ionics. 2019. V. 25. P. 3661.
12. *Logan E., Tonita E.M., Gering K. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2018. V. 165. Art. No. A21.
13. *Lagadec M.F., Zahn R., Wood V.* // Nature Energy. 2019. V. 4. P. 16.
14. *Brodka A., Zerda T.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 6313.
15. *Muñoz-Muñoz Y.M., Guevara-Carrion G., Llano-Restrepo M., Vrabec J.* // Fluid Phase Equilib. 2015. V. 404. P. 150.
16. *Mountain R.D.* // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. No. 8. P. 3923.
17. *Pütz M., Curro J.G., Grest G.S.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. No. 6. P. 2847.
18. *Buchholz J., Paul W., Varnik F., Binder K.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 7364.

Dependence of the relaxation properties of polypropylene solutions on the concentration of organic solvents: molecular dynamics simulation

V. I. Egorov^a, *, O. G. Maksimova^a

^aCherepovets State University, Cherepovets, 162600 Russia

*e-mail: rvladegorov@rambler.ru

The microscopic relaxation of polymer chains in organic solvents has been studied by the molecular dynamics method. The simulation was carried out for the mixtures of polypropylene with three different organic solvents (acetone, cyclopentane, acetonitrile). The dependence of the relaxation time and the glass transition temperature of the polymer on the mass fraction of the solvent is obtained.

УДК 544.032.4

ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ В МИКРОСРЕЗЕ БИОКОМПОЗИТА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ГРАДИЕНТОВ ТЕМПЕРАТУРЫ

© 2023 г. Н. С. Камалова¹*, Н. Н. Матвеев¹, Н. Ю. Евсикова¹, В. И. Лисицын¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова”, Воронеж, Россия

*E-mail: meetvgtu3@vgtu.vrn.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Методом формализованного моделирования выявлен сложный характер зависимости параметров процесса перестройки микроструктуры биокompозита от градиента температуры. На основе анализа динамики изменения разности потенциалов, формирующейся вдоль толщины микросреза древесины березы, определены параметры процесса поляризации биокompозита для различных градиентов температуры.

DOI: 10.31857/S0367676523702320, EDN: JSWUNO

Для развития технологий рекуперации энергии актуальной задачей является расширение спектра материалов для возможного преобразования тепловой энергии в электрическую. В настоящее время принцип работы подавляющего большинства устройств для преобразования тепловой энергии в электрическую основан на эффектах Зеебека, Пельтье, Томсона, Ричардсона [1, 2], в которых наличие градиента температуры в структурах разного типа стимулирует перераспределение носителей заряда. Растет число работ, посвященных разработке термополяризационных преобразователей энергии [3–5] и поиску перспективных для этого материалов [6, 7]. Исследования в области альтернативных источников электроэнергии привели к использованию пьезогенераторов электрической энергии для преобразования механической энергии в электрическую [8]. Нам представляется, что в качестве такого материала может использоваться древесина, являющееся природным биокompозитом.

Молекулярные кристаллы целлюлозы — волокнообразующей этого биокompозита обладают пирозлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами, при этом коэффициент теплового расширения аморфного наполнителя (лигнина) в десятки раз превышает подобную характеристику для кристаллитов целлюлозы, которые находятся в нескольких кристаллических состояниях [9]. Лигнин в древесной матрице образует с нецеллюлозными углеводами (гемицеллюлозами) общую сетку с помощью валентных связей [10]. Изуче-

ние воздействия на химический состав, структуру и свойства древесины различных агрессивных химических и физических факторов позволяют моделировать строение древесины как взаимопроникновение сеток углеводов и лигнина (см. рис. 1) [11].

Результаты исследований, опубликованные в работах [12–14], подтверждают тот факт, что в тонких срезах природной древесины в неоднородном температурном поле формируется разность потенциалов, величина которой зависит от градиента температуры в исследуемых образцах, и показывают целесообразность рассмотрения возможности использования биокompозита природного происхождения — древесины для создания основы материалов для термопреобразователей энергии. Однако в [12–14] не было учтено влияние на механизм образования разности потенциалов надмолекулярной организации и структуры аморфной части отдельных слоев клеточных стенок матрицы древесины, образованной лигнином и гемицеллюлозами.

В представленной работе впервые предлагается механизм образования разности потенциалов в микросрезах древесины в неоднородном температурном поле с учетом изменений в структуре ее аморфной части и показаны результаты измерения разности потенциалов в микросрезах древесины березы при различных градиентах температуры вдоль толщины образцов.

В специально разработанной экспериментальной установке микросрез древесины березы (толщиной $h \sim 100$ мкм) помещался между мас-

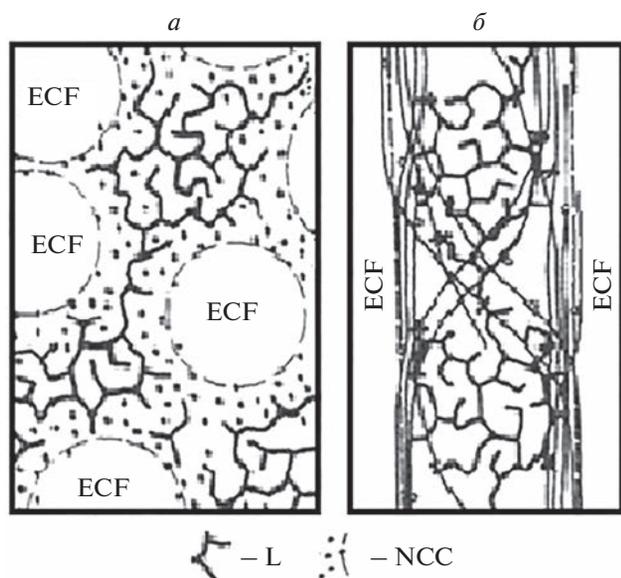


Рис. 1. Схема строения древесинного вещества вторичной оболочки клеточных стенок древесины березы: поперечный срез (*a*); продольный срез (*b*). Условные обозначения: ECF – элементарные фибриллы целлюлозы; L – лигнин; NCC – нецеллюлозные углеводы (гемицеллюлозы).

сивными электродами плоского конденсатора измерительной ячейки [12]. Нижний электрод нагревался с постоянной скоростью. Вследствие низкой по сравнению с металлами теплопроводности древесины в образце возникло неоднородное температурное поле, градиент температуры которого регулировался изменением скорости нагрева нижнего электрода (β , $\text{K} \cdot \text{мин}^{-1}$). Эксперименты выявили нелинейный характер динамики разности потенциалов (результаты измерений показаны на рис. 2 маркерами четырех цветов, соответствующих разным скоростям нагрева нижнего электрода β), что объясняется наличием в биокомпозите кристаллической составляющей целлюлозы и стеклообразного лигнина, имеющих различные реологические характеристики.

Моделирование механизма формирования разности потенциалов следует основывать на базовом предположении, что термополяризация биокомпозита в неоднородном температурном поле обусловлена несколькими ориентационными процессами гетерозарядов [12–14]. К этим процессам относятся:

1) пьезоэлектрический и пироэлектрический эффекты в кристаллитах целлюлозы вследствие теплового расширения лигнина и постоянного градиента температуры вдоль толщины микро-среза;

2) ориентационная поляризация кинетических фрагментов лингоуглеводной матрицы в

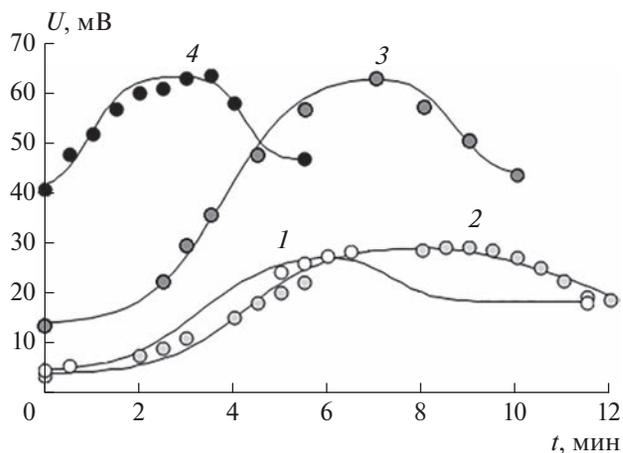


Рис. 2. Данные измерений (○) и результаты вычислительного эксперимента (—) разности потенциалов, возникающей в образцах древесины с активным формированием сетки узлов зацепления при различных скоростях нагревания нижнего электрода: 1 – $\beta = (0.45 \pm 0.03) \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$; 2 – $\beta = (0.52 \pm 0.03) \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$; 3 – $\beta = (3.5 \pm 0.1) \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$; 4 – $\beta = (4.1 \pm 0.7) \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$.

возникающем электрическом поле термического происхождения;

3) формирование узлов зацепления в лингоуглеводной матрице, “замораживающей” подвижность кинетических фрагментов.

Комплексный характер рассматриваемого эффекта требует использования средств формализованного моделирования для выявления механизмов формирования разности потенциалов в древесине в неоднородном температурном поле. Поскольку рассматриваемая система является частично самоорганизующейся, целесообразно моделировать динамику процесса в рамках неравновесной термодинамики.

В рамках такого подхода модельные соотношения для процессов 2) и 3) следует формировать, анализируя изменение энтропии S_i с использованием соотношения Больцмана $S_i = k_B \ln W_i$ ($k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}$), где логарифм термодинамической вероятности W_i определим соотношением

$$\ln W_i = \theta_i \left(\ln \frac{\Delta N_i}{N_i^*} - \ln \frac{N_i^* - \Delta N_i}{N_i^*} \right), \quad (1)$$

где i – порядковый номер процесса, ΔN_i – увеличение количества поляризованных кинетических фрагментов ($i = 2$) или узлов зацепления ($i = 3$), N_i^* – их максимально возможное количество в условиях проведения эксперимента. Параметр θ_i характеризует количество термодинамических состояний групп макромолекул в поляризованной фазе или в сетке узлов зацепления. обосно-

Таблица 1. Результаты моделирования динамики формирования разности потенциалов в образцах древесины березы в неоднородном температурном поле

β , К · мин ⁻¹	ME	ε , %	τ_2 , мин	U_{02} , мВ	η_2	τ_3 , мин	U_{03} , мВ	η_3	U , мВ	τ , мин
0.45 ± 0.03	0.992	5.56	0.833	0.41	0.042	0.440	0.41	0.1	18.5	1.27
0.52 ± 0.03	0.971	5.8	0.909	0.2	0.039	0.540	0.4	0.435	27.4	1.45
3.5 ± 0.1	0.992	2.9	0.769	0.4	0.020	0.440	0.4	0.048	43.0	1.21
4.1 ± 0.7	0.922	17.1	0.370	0.2	0.043	0.280	0.2	0.059	46.5	0.65

вание соотношения (1) базируется на том факте, что в процессе ориентационного упорядочения в текущий момент времени дипольный момент кинетических фрагментов, может быть, либо отличен от нуля, либо нет. С учетом соотношения (1) для изменения энтропии, вследствие ориентационной поляризации кинетических фрагментов макромолекул линго-углеводной матрицы образца, площадь поверхности которого σ , в неоднородном температурном поле с градиентом $\Delta T/h$ и теплопроводностью λ , можно записать

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= k_B \frac{1}{W_2} \frac{dW_2}{dt} \\ &= \frac{k_B \theta_2 N_2^*}{\Delta N_2 (N_2^* - \Delta N_2)} \frac{d(\Delta N_2)}{dt} = \frac{\lambda \sigma \Delta T}{hT}, \end{aligned} \quad (2)$$

где T – температура окружающей среды. После некоторых преобразований соотношение (2) можно преобразовать к виду:

$$\frac{d(\Delta N_2)}{\Delta N_2 (1 - \eta_2 \Delta N_2)} = \alpha_2 dt, \quad (3)$$

где $\eta_2 = 1/N_2^*$; $\alpha_2 = \lambda \sigma \Delta T / (k_B T \theta_2)$ имеет размерность, обратную времени, и определяется процессами самоорганизации в условиях эксперимента. Дифференциальное уравнение (3) имеет аналитическое решение с начальным условием: $\Delta N_2 = \Delta N_{02}$ при $t = 0$ (ΔN_{02} – число кинетических фрагментов, ориентированных в момент начала формирования термоэлектрической фазы в образце).

Для относительного изменения числа узлов зацепления ΔN_3 можно по аналогии получить

$$\frac{d(\Delta N_3)}{\Delta N_3 (1 - \eta_3 \Delta N_3)} = \alpha_3 dt, \quad (4)$$

где параметр $\alpha_3 = 1/\tau_3$ определяется длительностью процессов формирования узлов зацепления τ_3 , а η_3 – долей узлов зацепления на начальный момент процесса формирования физической сетки. Поскольку величина поляризованности прямо пропорциональна числу ориентированных кинетических фрагментов, а образование узлов зацепления уменьшает их количество, то в приближении плоского конденсатора [14] с учетом

аналитических решений уравнений (3) и (4) получаем соотношение для оценки разности потенциалов U_s , возникающей в образце древесины в неоднородном температурном поле:

$$\begin{aligned} U_s &= U_1 + \frac{U_{02} \exp(\alpha_2 t)}{1 + \eta_2 (\exp(\alpha_2 t) - 1)} - \\ &- \frac{U_{03} \exp(\alpha_3 (t - t_0))}{1 + \eta_3 (\exp(\alpha_3 (t - t_0)) - 1)}, \end{aligned} \quad (5)$$

где U_1 – разность потенциалов, формируемая пьезоэлектрическим и пироэлектрическим откликом; параметр U_{02} зависит от доли кинетических фрагментов макромолекул целлюлозы, упорядоченных в момент формирования U_1 ; U_{03} определяется возникновением в момент времени t_0 узлов зацепления.

Соотношение (5) является базовым для вычислительного эксперимента по определению параметров U_1 , U_{02} , U_{03} , τ_2 , η_2 , τ_3 и η_3 , которое осуществлялось с помощью критерия эффективности Нэша-Сатклиффа (ME) по результатам экспериментальных исследований [15]

$$ME = 1 - \frac{\sum_n (U(t)_n^{\text{emp}} - U(t)_n)^2}{\sum_n (U(t)_n^{\text{emp}} - U(t)_{\text{mean}})^2}, \quad (6)$$

где $U(t)_n^{\text{emp}}$ – данные измерений разности потенциалов в образце; $U(t)_n$ – результаты вычислительного эксперимента по соотношению (5); $U(t)_{\text{mean}}$ – среднее значение $U(t)_n^{\text{emp}}$. Идентификация параметров осуществлялась при условии максимума критерия ME [15].

В табл. 1 приведены параметры модели, полученные в результате вычислительного эксперимента, и максимальная величина критерия $ME \geq 0.9$, что свидетельствует о достаточно высоком уровне приближения модели к результатам, наблюдаемым в эксперименте. Выяснилось, что основной вклад в величину ME вносит ошибка измерения скорости изменения температуры (ε , %) (табл. 1).

На рис. 3а показана зависимость формируемой в образцах древесины березы при $t \rightarrow \infty$ разности потенциалов U от скорости нагревания

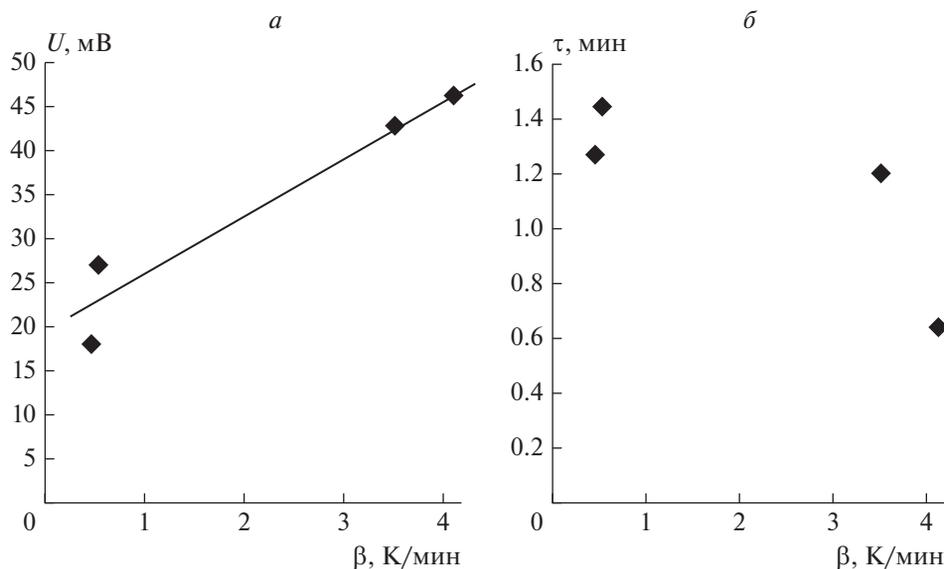


Рис. 3. Результаты анализа данных вычислительного эксперимента: разность потенциалов, формируемая в образце при различных скоростях нагревания нижнего электрода (а); длительность процесса формирования разности потенциалов в образце при различных скоростях нагревания нижнего электрода (б).

нижнего электрода β , которая определяется соотношением

$$U = U_1 + \frac{U_{02}}{\eta_{02}} - \frac{U_{03}}{\eta_{03}}. \quad (7)$$

Из рис. 3а видно, что зависимость разности потенциалов $U(\beta)$ и, следовательно, от градиента температуры в образце имеет практически линейный характер, как у известных термоэлектрических материалов [2].

На рис. 3б приведена зависимость длительности процесса формирования разности потенциалов в образцах τ от скорости нагревания нижнего электрода, показывающая, что τ нелинейно убывает с увеличением β .

Таким образом, результаты вычислительного эксперимента показали, что величина разности потенциалов, формируемой вдоль толщины образцов, изготовленных из поперечных микросрезов древесины березы влажностью не более 8%, в неоднородном температурном поле практически линейно возрастает при увеличении градиента температуры. Кроме того, сочетание вычислительного эксперимента и данных экспериментальных измерений позволяет определять параметры, характеризующие перестройку микроструктуры биокомпозита, стимулированную воздействием окружающей среды.

Исследование выполнено в рамках темы государственного задания Воронежского государственного лесотехнического университета им. Г.Ф. Морозова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шестаковский П. // Новые технологии. 2010. № 12. С. 131.
2. Гріднев С.А., Калинин Ю.Е., Макагонов В.А., Шуваев А.С. // Альтерн. энерг. и экология. 2013. № 01/2(118). С. 117.
3. Kumar A., Vaish R., Kumar S. et al. // Energy Technol. 2018. V. 6. No. 5. P. 943.
4. Ryu H., Kim S.-W. // Small. 2021. V. 17. No. 9. Art. No. 1903469.
5. Zhang D., Wu H., Bowen C.R., Yang Y. // Small. 2021. V. 17. No. 51. Art. No. 2103960.
6. Солнышкин А.В., Сергеева О.Н., Шустова О.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47. № 9. С. 7; Solnyshkin A.V., Sergeeva O.N., Shustova O.A. et al. // Techn. Phys. Lett. 2021. V. 47. No. 6. P. 466.
7. Popravko N.G., Sidorkin A.S., Korotkov L.N. et al. // Ferroelectrics. 2022. V. 591. No. 1. P. 100.
8. Чуприн А., Гаврилов Р., Генералов С., Никуфоров С. // Наноиндустрия. 2016. № 2(64). С. 48.
9. Баженов В.А. Пьезоэлектрические свойства древесины. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
10. Эриньи П.П. // Химия древесины. 1977. № 1. С. 8.
11. Erins P., Cinite V., Jakobsons M., Gravitis J. // Appl. Polym. Symp. 1976. No. 26. P. 1117.
12. Матвеев Н.Н., Лисицын В.И., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю. // Пласт. массы. 2022. Т. 1. № 1–2. С. 34.
13. Matveev N.N., Nguyen H.T., Kamalova N.S. et al. // St. Petersburg Polytech. State Univer. J. Phys. Math. 2018. V. 11. No. 3. P. 9.
14. Matveev N.N., Kamalova N.S., Evisikova N.Yu. et al. // Ferroelectrics. 2018. V. 536. No. 1. P. 187.
15. Nash J.E., Sutcliffe J.V. // J. Hydrology. 1970. V. 10. No. 3. P. 282.

**Dynamics of potential difference changes
in a biocomposite microsection for different temperature gradients**

N. S. Kamalova^a, *, N. N. Matveev^a, N. Yu. Evsikova^a, V. I. Lisitsyn^a

^aVoronezh State University of Forestry and Technologies, Voronezh, 394087 Russia

**e-mail: meetvgltu3@vglta.vrn.ru*

The method of formalized modeling revealed the complex nature of the dependence of the parameters of the process of rearrangement of the biocomposite microstructure on the temperature gradient. Based on the analysis of the dynamics of changes in the potential difference formed along the thickness of the birch wood microcut, the parameters of the biocomposite polarization process for various temperature gradients have determined.

УДК 532.135

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОСЛЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОЙ МОЩНОСТИ

© 2023 г. Д. И. Макарьев¹ *, А. Н. Резниченко¹, Н. А. Швецова¹, А. Н. Рыбняц¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южный федеральный университет”, Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: dmakarev@rambler.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Изучено влияние высокоинтенсивной ультразвуковой обработки на реологические характеристики высокомолекулярных углеводородов. Представлены зависимости изменения их кинематической вязкости от частоты в диапазоне от 15 до 87 кГц при постоянной интенсивности и длительности ультразвукового воздействия, а также от интенсивности ультразвукового воздействия при постоянных частоте и длительности. Исследованы процессы релаксации кинематической вязкости данных веществ после ультразвуковой обработки.

DOI: 10.31857/S0367676523702332, EDN: OFHKBW

Постепенное истощение запасов легкой нефти повышает интерес к добыче нефти тяжелой. При этом следует отметить, что добыча тяжелых сортов нефти существенно усложняется ее повышенной вязкостью [1]. Существует несколько методов снижения вязкости различных сортов тяжелой нефти при ее добыче. В основном, они связаны с химическим воздействием на объект добычи, в частности, с применением растворителей [2], а также с различными способами нагрева нефтеносных пластов [3, 4] и их комбинацией. Однако применение подобных методов связано с высокими материальными затратами и высокими рисками нанесения экологического ущерба. Существует еще один метод, способный изменить реологические характеристики тяжелых сортов нефти. Это высокоинтенсивное ультразвуковое воздействие [5, 6]. Оно способно снизить вязкость некоторых сортов тяжелой нефти и при этом не наносит ущерба окружающей среде [7, 8]. Кроме того, применение данного метода позволяет снизить затраты на добычу. Комбинацией этих факторов объясняется интерес к применению ультразвука при добыче тяжелой нефти. Явные преимущества, которые обещает применение ультразвука в данной области [9–12], заставляют ученых и производителей различных стран заниматься активной разработкой новых, более совершенных методов ультразвукового воздействия на тяжелые сорта нефти и высоковязкие нефтепродукты. В частности, комбинированные сонохи-

мические подходы для повышения нефтеотдачи пластов, которые описаны в работе [13]. Здесь же приведены соотношения для разрушения межмолекулярных связей и показан график релаксации вязкости нефти после ультразвуковой обработки. В работе [14] изучена кинетика водной экстракции битума из битуминозного песка и сырой нефти или остаточного мазута из модельных загрязненных почв под действием ультразвука, исследовано влияние температуры, мощного ультразвука, концентрации добавленных щелочных реагентов на скорость добычи нефти.

Ультразвуковое воздействие обычно осуществляется с помощью погруженного в скважину в район забойной зоны излучателя высокоинтенсивного ультразвука. Такое воздействие приводит к разрушению парафиновых и кольматационных пробок в забойной и призабойной зонах скважин, что способствует увеличению их дебита. Для традиционных сортов нефти влияние ультразвука на вязкость нефти незначительно и им можно пренебречь. Однако при добыче высоковязких сортов нефти это влияние может оказаться определяющим, поэтому изучение зависимости вязкости различных сортов тяжелой нефти от ультразвукового воздействия очень актуально в настоящее время. Ультразвуковое воздействие характеризуется тремя основными параметрами: мощностью, частотой и длительностью.

Целью данной работы было исследование влияния ультразвука высокой интенсивности на ки-

нематическую вязкость тяжелых сортов нефти. Исследования проводилось путем прямых измерений. На образцы воздействовали ультразвуком высокой интенсивности различной частоты и мощности, после чего изучалось изменение их кинематической вязкости. Так же проводились наблюдения изменений данной величины в процессе релаксации в течение десяти суток.

В результате были получены зависимости кинематической вязкости от частоты ультразвукового воздействия при фиксированных значениях времени и мощности воздействия, а также ее зависимости от мощности ультразвука – также при фиксированных времени и частоте воздействия. В результате ультразвукового воздействия образцы существенно нагревались. В частности, при воздействии длительностью 1200 с образцы нагревались до температуры 75–78°C. С учетом того, что температура вспышки такого близкого по параметрам вещества как мазут М-100 составляет 110°C и есть основания полагать, что данное воздействие способно снизить температуру вспышки, длительность УЗ воздействия пришлось ограничить.

Кинематическая вязкость нефти существенно зависит от температуры. После ультразвуковой обработки мы получали образцы с разными температурами в зависимости от времени ультразвукового воздействия – их остывание до температуры окружающей среды длилось несколько часов. При этом одновременно происходящие релаксационные процессы приводили к существенному изменению вязкости образцов. Попытки ускорить процесс остывания образцов неизбежно привел бы к появлению дополнительных факторов, влияющих на результат исследования.

Для того чтобы была возможность сравнить кинематические вязкости образцов с разной температурой, их вязкость приводилась к условной или приведенной вязкости, соответствующей вязкости при температуре 25°C. Использование условной вязкости было актуально для первых 5 ч после воздействия, поскольку после этого времени образцы остывали до температуры окружающей среды, которая на время экспериментов круглосуточно поддерживалась в пределах 24–25°C. По истечении 5 ч после воздействия образцы успевали остыть, и их приведенная кинематическая вязкость незначительно отличалась от фактически измеренной.

В качестве объектов исследования нами были выбраны легкие и тяжелые сорта сырой нефти с плотностями от 790 до 930 кг/м³ и специально изготовленный для этих исследований акустический фантом нефти плотностью 930 кг/м³, аналогичный по химическому составу, плотности и реологическим свойствам тяжелой нефти-93. Фантом был изготовлен нами путем комбинации

различных нефтепродуктов в необходимой пропорции с последующей термообработкой, которая обеспечила нужное соответствие плотности и кинематической вязкости акустического фантома и нефти-93. В качестве источников ультразвукового воздействия была изготовлена линейка силовых излучателей системы Ланжевена на частоты $f = 15.3, 23.6, 28.7, 36.3, 40, 63.5$ и 87.4 кГц. Мощность воздействия составляла 10, 20, 30, 40, 50 и 60 Вт, длительность воздействия – 300 с. Объем образцов составлял 200 см³, исходная кинематическая вязкость акустического фантома и нефти-93 находилась в диапазоне от 1230 до 1290 мм²/с. В лаборатории, в которой проводились эксперименты, при помощи системы климат-контроля круглосуточно поддерживалась постоянная температура 25°C. Поскольку образцы нагревались в процессе УЗ воздействия, что существенно влияло на их вязкость, измеренная кинематическая вязкость приводилась к вязкости при температуре 25°C. Измерения кинематической вязкости после воздействия проводились каждый час в течение первых 5 ч после воздействия, затем вязкость контролировалась один раз в сутки в течение первых десяти суток после воздействия.

В качестве источника ультразвука использовался преобразователь Ланжевена с указанной линейкой рабочих частот и диаметром излучающей поверхности 40 мм. Рабочая часть данного излучателя была изготовлена в виде усеченного конуса из дюралюминия марки Д16-Т. Диаметр узкой части конуса, обращенной к активным элементам, был равен 36 мм, широкой внешней части 40 мм, высота конуса составляла 18 мм. Тыльная часть излучателя представляла собой цилиндр, изготовленный из стали марки 45, диаметром 36 мм и толщиной 15 мм.

В качестве источника непрерывного сигнала нужной мощности применялся комплекс, состоящий из генератора сигналов Tektronix AFG 3022 В и усилителя PA 400-5 производства Precision Acoustics LTD. Сигнал с генератора подавался на усилитель, с усилителя через согласующий трансформатор на электроды излучателя. Измерения кинематической вязкости нефтепродукта проводились на вискозиметре ВЗ-246, имеющим объем рабочей камеры 100 мм³ и сменные проливочные отверстия диаметрами 2, 4 и 6 мм. Его калибровка была проведена при температурах 22, 25, 40, 50 и 80°C с использованием глицерина высокой степени очистки в качестве эталонного вещества. Относительная погрешность измерений при калибровке составила 2.7% при диаметре проливочного отверстия 2 мм, 3% при диаметре проливочного отверстия вискозиметра 4 мм и 3.5% – при диаметре отверстия 6 мм.

Исследование проводилось по следующей методике. Формировался образец в виде 200 см³ ис-

следуемой жидкости в стакане глубиной 80 мм, измерялась температура образца. Затем 100 см^3 из этого объема проливались на вискозиметре. На основании полученных данных устанавливалась исходная кинематическая вязкость жидкости. Далее образец с 200 см^3 жидкости устанавливался таким образом, чтобы излучающая поверхность преобразователя полностью погружалась в жидкость на глубину 1 мм, на преобразователь подавался непрерывный сигнал нужной мощности и после ультразвуковой обработки вновь измерялась температура и кинематическая вязкость образца. Следом за этим проводился анализ полученных результатов. Процедура измерений повторялась необходимое число раз для различных частот и мощностей ультразвука. Через промежутки времени, равные 1, 2, 3, 4, 5, 48, 96, 144 и 240 ч после воздействия также проводились измерения температуры и кинематической вязкости образцов с целью проследить динамику релаксационных процессов в подвергнутой ультразвуковой обработке жидкости.

Исследования показали, что влияние ультразвукового воздействия на тяжелые сорта нефти существенно отличается от аналогичного влияния на темные сорта нефтепродуктов, таких как мазут М-100 и мазут М-60. Ультразвуковая обработка мазута приводила к существенному падению вязкости нефтепродукта, а его релаксация носила сложный характер [15, 16].

Влияние высокоинтенсивного ультразвукового воздействия на тяжелые сорта нефти, кинематическая вязкость которых существенно уступала аналогичной вязкости мазута, носило иной характер. Вязкость исследуемых образцов тяжелых сортов нефти, в частности нефти-93, а также акустического фантома – аналога этой нефти существенно возрастала сразу после воздействия, а затем в ходе релаксации достаточно монотонно падала, приближаясь к исходным значениям вязкости до ультразвуковой обработки.

График зависимости кинематической вязкости образцов акустического фантома тяжелой нефти плотностью 930 кг/м^3 после воздействия ультразвука с указанными на графике частотами мощностью 20 Вт и длительностью воздействия 300 с в течение первых пяти часов после воздействия показан на рис. 1. Учитывая, что средняя исходная вязкость указанного фантома составляла $1250 \text{ мм}^2/\text{с}$, можно сделать вывод, что непосредственно после воздействия приведенная кинематическая вязкость образцов возрастает до $2500\text{--}9000 \text{ мм}^2/\text{с}$, затем в течение 2–3 ч происходит релаксация до значений $1500\text{--}2000 \text{ мм}^2/\text{с}$, после чего наступает относительная стабилизация. Дальнейшие наблюдения показали, что в течение 10 сут после воздействия вязкость не меняется или слабо возрастает (не более 10%).

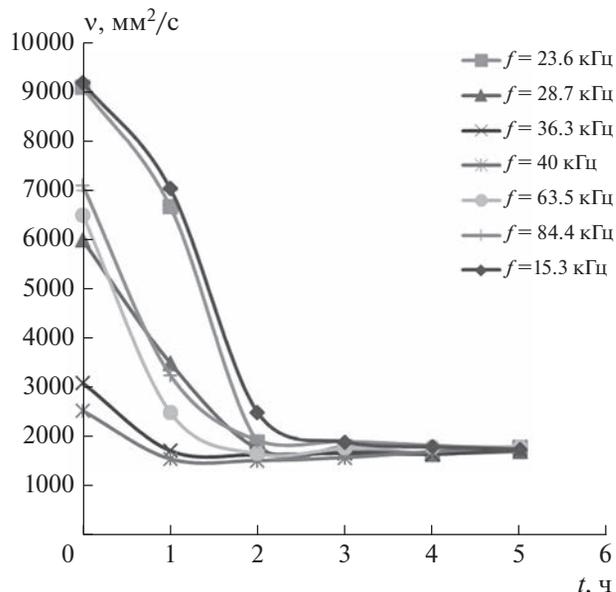


Рис. 1. Зависимость релаксации приведенной к 25°C кинематической вязкости (ν) образцов акустического фантома тяжелой нефти плотностью 930 кг/м^3 от времени (t) после воздействия ультразвука с указанными на графике частотами. Мощность воздействия – 20 Вт, длительность – 300 с.

Предположительно, это связано с тем, что в тяжелых сортах нефти наиболее вязкие фракции образуют микроскопические сгустки, которые находятся в среде более легких углеводородов, обладающих меньшей вязкостью. Общая вязкость такой системы определяется, прежде всего, вязкостью среды. В результате ультразвукового воздействия происходит разрушение сложившейся структуры межмолекулярных связей, сопровождаемое разрушением сформировавшейся дефектной подструктуры жидкости. Нарушение межмолекулярных связей, с одной стороны, способствует уменьшению вязкости среды, а с другой – приводит к разрушению сгустков наиболее вязких фракций, что способствует увеличению гомогенности среды. В результате высоковязкие фракции начинают вносить более значительный вклад в кинематическую вязкость тяжелой нефти. То есть, в результате ультразвукового воздействия происходят два разнонаправленных процесса: разрушение межмолекулярных связей среды способствует уменьшению ее вязкости, а такое же разрушение межмолекулярных связей в сгустках высоковязких фракций, наоборот, способствует увеличению вязкости тяжелой нефти за счет увеличения вклада наиболее высоковязких фракций. Разрушение дефектной подструктуры приводит к “омоложению” жидкости, которое способствует общему увеличению количества межмолекулярных связей, что, в свою очередь, способствует

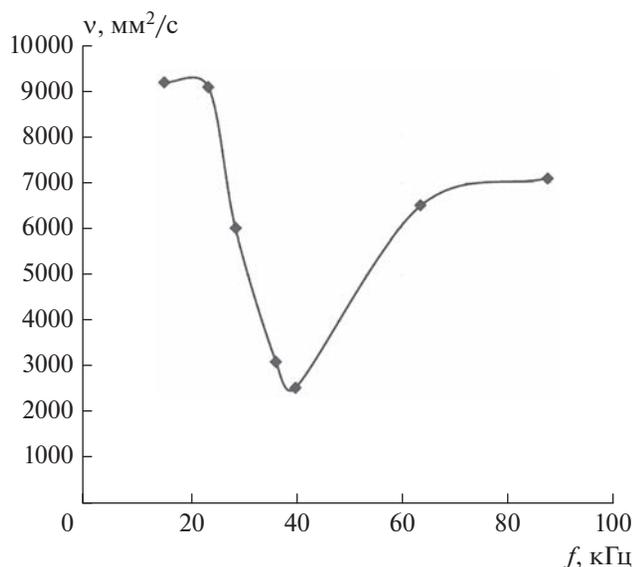


Рис. 2. Зависимость кинематической вязкости (v) образцов акустического фантома тяжелой нефти плотностью 930 кг/м^3 от частоты (f) ультразвукового воздействия.

увеличению общей вязкости образцов. Однако вклад данного механизма проявляется уже после ультразвукового воздействия. Исходя из графика на рис. 1, можно предположить, что в результате воздействия вклад в изменение вязкости среды от разрушения сгустков превзошел вклад от нарушения межмолекулярных связей вне сгустков. В результате общая кинематическая вязкость образцов после воздействия ультразвуком возросла. После воздействия начался процесс восстановления межмолекулярных связей, в результате которого также началось образование сгустков наиболее высоковязких фракций. Вклад в кинематическую вязкость образования сгустков оказался более значительным, поэтому кинематическая вязкость жидкости падала на протяжении нескольких часов после воздействия. Однако появление новых межмолекулярных связей вследствие разрушения дефектной подструктуры жидкости не позволяет ее кинематической вязкости достичь прежних значений.

На рис. 2 показана зависимость приведенной к 25°C кинематической вязкости образцов акустического фантома тяжелой нефти плотностью 930 кг/м^3 от частоты ультразвукового воздействия мощностью 20 Вт и длительностью 300 с . Зависимость снята непосредственно после воздействия. Из рисунка видно, что данная вязкость имеет минимум вблизи 40 кГц . Следовательно, зависимость изменения кинематической вязкости при высокоинтенсивном ультразвуковом воздействии от частоты ультразвукового воздействия в данном достаточно узком диапазоне низких ультра-

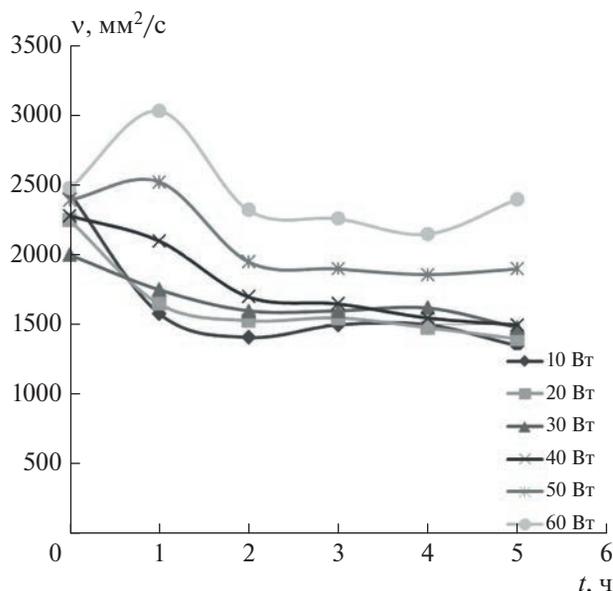


Рис. 3. Зависимость от времени релаксации (t) приведенной к 25°C кинематической вязкости (v) образцов акустического фантома тяжелой нефти плотностью 0.93 г/см^3 после ультразвукового воздействия с частотой 40 кГц , длительностью 300 с и указанными на графике мощностями.

тразвуковых частот носит немонотонный характер. Предположительно это связано с зависимостью от частоты размеров и концентрации кавитационных пузырьков, возникающих в результате ультразвукового воздействия. При воздействии низкими частотами образуются более крупные кавитационные пузырьки, при увеличении частоты воздействия их размер уменьшается, но при этом может возрастать концентрация этих пузырьков. Кавитационный порог также возрастает с увеличением частоты ультразвукового воздействия. Крупные кавитационные пузырьки способны разрушать высоковязкие сгустки за счет энергии воздействия, мелкие пузырьки способны концентрироваться на границах раздела двух сред (стенках сгустков) и разрушать сгустки путем разрушения их стенок. Кавитационные пузырьки среднего размера не обладают достаточной для разрушения большинства сгустков энергией и при этом их концентрация недостаточна для создания статистически значимого эффекта. Поэтому в области средних частот возникает минимум.

График после воздействия на кинематическую вязкость образцов акустического фантома тяжелой нефти плотностью 0.93 г/см^3 ультразвуком разной интенсивности показан на рис. 3. Здесь наблюдается разнонаправленное поведение кинематической вязкости образцов. В течение первого часа у образцов, подвергнутых воздействию ультразвука мощностью 40 Вт и ниже, кинемати-

ческая вязкость падает, у остальных возрастает. Однако в дальнейшем кинематическая вязкость всех образцов падает и к исходу пятого часа устанавливается на значениях несколько выше исходных. По-видимому, здесь также наблюдаются два разнонаправленных процесса: разрушение межмолекулярных связей среды и разрушение высоковязких сгустков. Однако в случае воздействия ультразвуком высоких мощностей (50 и 60 Вт) происходит более существенное разрушение межмолекулярных связей. Поэтому и восстановление этих связей после воздействия происходит с более высокой интенсивностью. В результате в этих случаях в течение первого часа после воздействия рост кинематической вязкости, обусловленный восстановлением межмолекулярных связей, превышает ее снижение вследствие образования новых высоковязких сгустков. Этим объясняются максимумы кинематической вязкости вблизи первого часа после воздействия ультразвуком с мощностями 50 и 60 Вт на графиках, показанных на рис. 3.

По результатам выполненных исследований можно сделать вывод, что степень влияния ультразвукового воздействия на кинематическую вязкость тяжелых сортов нефти плотностью 0.93 г/см^3 существенно зависит от частоты и мощности этого воздействия. В целом, высокоинтенсивная ультразвуковая обработка тяжелой нефти приводит к существенному росту ее кинематической вязкости, а основная фаза релаксации длится до пяти часов.

Работа выполнена при поддержке научного проекта № Г30110/22-01-ЭП в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галиуллин Э.А., Фахрутдинов Р.З. // Вестн. технол. ун-та. 2016. Т. 19. № 4. С. 47.
2. Чжао Фацзунь, Лиу Юнцзянь, Чжао Синь и др. // ХТТМ. 2015. № 1(587). С. 23.
3. Петров В.А. Изменение состава тяжелых нефтей в условиях, моделирующих паротепловое воздействие на пласт. Дис. ... канд. хим. наук. Томск: Институт химии нефти СО РАН, 2008. 135 с.
4. Вахин А.В., Морозов В.П., Ситнов С.А. и др. // ХТТМ. 2014. № 6(586). С. 75.
5. Палаев А.Г., Духневич Л.Н., Чинура С.И., Джемилев Э.Р. // Colloquium-journal. 2019. № 7-2(31). С. 69.
6. Goland V. et al. // IEEE Ultrason. Symp. Proc. 2007. P. 1305.
7. Hamidi H., Mohammadian E., Junin E. et al. // Ultrasonics. 2014. V. 54. No. 2. P. 655.
8. Mullakaev M.S., Abramov V.O., Abramova A.V. // J. Petrol. Sci. Engin. 2015. V. 125. P. 201.
9. Муллакаев М.С., Волкова Г.И., Градов О.М. // ТОХТ. 2015. Т. 49. № 3. С. 302; Mullakaev M.S., Gradov O.M., Volkova G.I. // Theor. Found. Chem. Engin. 2015. V. 49. No. 3. P. 287.
10. Мезиков В.К. // Бурение и нефть. 2015. Т. 7–8. С. 72.
11. Никитин В.С., Ягодов Г.Н., Ненартович Т.Л. и др. // Нефтепром. дело. 2010. № 8. С. 14.
12. Волкова Г.И., Прозорова И.В., Ануфриев Р.В. и др. // Нефтеперераб. и нефтехим. Научн.-техн. достиж. и перед. опыт. 2012. № 2. С. 3.
13. Doust A.M., Rahimi M., Feyzi M. // Chem. Engin. Process. Process Intensify. 2015. V. 95. P. 353.
14. Wang Z., Xu Yu., Suman B. // Ultrason. Sonochem. 2015. V. 26. No. 11. P. 1.
15. Makarev D.I., Rybyanets A.N., Sukhorukov V.L. // Ind. J. Sci. Technol. 2016. V. 9. No. 29. P. 334.
16. Makarev D.I., Rybyanets A.N., Sukhorukov V.L. // Ind. J. Sci. Technol. 2016. V. 9. No. 42. P. 168.

Relaxation processes of high-molecular hydrocarbons after high-power ultrasonic exposure

D. I. Makarev^a, *, A. N. Reznichenko^a, N. A. Shvetsova^a, A. N. Rybyanets^a

^aInstitute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: dmakarev@rambler.ru

We studied the effect of high-intensity ultrasonic treatment on the rheological characteristics of high-molecular hydrocarbons. The dependences of the change in their kinematic viscosity on frequency in the range from 15 to 87 kHz are presented at a constant intensity and duration of ultrasonic exposure, as well as on the intensity of ultrasonic exposure at a constant frequency and duration. The processes of relaxation of the kinematic viscosity of these substances after ultrasonic treatment have been studied.

УДК 537.868.3

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ПРОВОДИМОСТИ КЕРАМИКИ НИОБАТА НАТРИЯ-ЛИТИЯ

© 2023 г. Н. Е. Малышева¹, О. В. Малышкина², *

¹Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования
“Военная академия воздушно-космической обороны имени Маршала Советского Союза Г.К. Жукова”, Тверь, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Тверской государственный университет”, Тверь, Россия

*E-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

В результате сравнительных исследований электрических и диэлектрических свойств керамики ниобата натрия-лития с содержанием Li 10 и 40 мас. % установлено, что у обоих материалов имеет место механизм прыжковой проводимости. Обнаружено, что на частотах от 500 до 100 кГц преобладает тепловая ионная поляризация, а в низкочастотной области – миграционная поляризация. Выявленное различие в температурном поведении комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости исследуемых образцов позволило объяснить присутствие сегнетоэлектрических свойств у образца с 10% Li и их отсутствие у образца с 40% Li.

DOI: 10.31857/S0367676523702344, EDN: OIWMGG

Новый этап изучения бессвинцовых пьезоэлектрических керамик привел к обширным исследованиям влияния модификаторов щелочных и редкоземельных металлов [1–6]. Среди многих альтернатив выделяется пьезоэлектрическая керамика на основе ниобата калия-натрия (KNN), которая считается возможной заменой керамики цирконата-титаната свинца (ЦТС) из-за своей относительно высокой температуры Кюри, хороших сегнетоэлектрических свойств и высокого коэффициента электромеханической связи, особенно при производстве горячим прессованием [1, 6]. Однако широкому промышленному применению до сих пор препятствует несколько недостатков KNN. Наиболее эффективные керамики на основе KNN получены в области полиморфного перехода между тетрагональной и орторомбической фазами, что приводит к возникновению фазопереходной усталости даже при незначительном нагревании керамик и существенно ограничивает спектр возможных практических применений.

Так как недостатки KNN до сих пор препятствуют широкому промышленному применению, в настоящее время все чаще в качестве модификаторов стали использовать другие ионы. Один из них – Li. О возможности возникновения пьезо-

электричества в $\text{Li}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{NbO}_3$ свидетельствуют кристаллографические исследования структуры [7].

Ранее нами [8] методом твердофазного синтеза были изготовлены образцы и проведены исследования структуры пьезоэлектрической керамики на основе ниобатов натрия и лития $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$, показана существенная зависимость зернообразования в процессе спекания и диэлектрических свойств образцов от соотношения Li/Na. С учетом анализа структуры и измерений температурной зависимости диэлектрической проницаемости выявлены оптимальные составы для возможного практического применения $\text{Li}_{0,1}\text{Na}_{0,9}\text{NbO}_3$ (LNN0.1) и $\text{Li}_{0,4}\text{Na}_{0,6}\text{NbO}_3$ (LNN0.4). Целью настоящей работы являлось детальное исследование и проведение сравнительного анализа дисперсионных зависимостей комплексной проводимости и комплексной диэлектрической проницаемости этих составов в диапазоне частот от 1 Гц до 30 МГц при температурах от 30 до 600°C. Измерения проводились методом импедансной спектроскопии с использованием фазочувствительного измерителя Вектор-175 (Newtons4th Ltd).

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные для образцов LNN0.1 и LNN0.4 на разных частотах измерительного электрического поля, показали независимость положения максимума диэлектрической

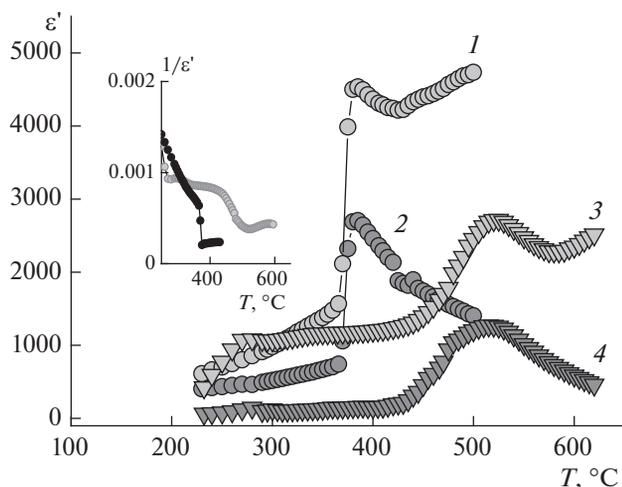


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов керамик LNN0.1 (кривые 1, 2) и LNN0.4 (кривые 3, 4), полученные в измерительном поле 1 кГц (кривые 1, 3) и 1 МГц (кривые 2, 4). На вставке показана температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости.

проницаемости от частоты (рис. 1). В тоже время температуры максимума диэлектрической проницаемости составов LNN0.1 и LNN0.4 различны. Причем у состава LNN0.4 максимум ϵ' на частотах до 1 кГц не наблюдался, а значение диэлектрической проницаемости в максимуме на частотах выше 1 кГц ниже, чем у состава LNN0.1, а сам максимум более размытый. Поскольку одним из критериев сегнетоэлектрического фазового перехода служит выполнения закона Кюри–Вейсса [9], нами были построены температурные зависимости обратной величины диэлектрической проницаемости исследуемых образцов (вставка на рис. 1). Ход температурных зависимостей обратной величины диэлектрической проницаемости соответствует закону Кюри–Вейсса только для состава LNN0.1 и согласуется с теорией сегнетоэлектрического фазового перехода 1 рода. Необходимо отметить, что после поляризации в электрическом поле (1 кВ/мм) остаточной поляризацией обладают только образцы состава LNN0.1. Таким образом, можно сделать вывод о том, что для состава LNN0.1 структурный фазовый переход при температуре 375°C является сегнетоэлектрическим фазовым переходом, тогда как состав LNN0.4 имеет несегнетоэлектрический структурный фазовый переход. О существовании у материалов LNN серии структурных фазовых переходов в температурном интервале от 100 до 700°C отмечалось авторами [10].

На диаграммах дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon''(\epsilon')$ (рис. 2) выделяются два принципиально различных участка, соответствующих различным механизмам поля-

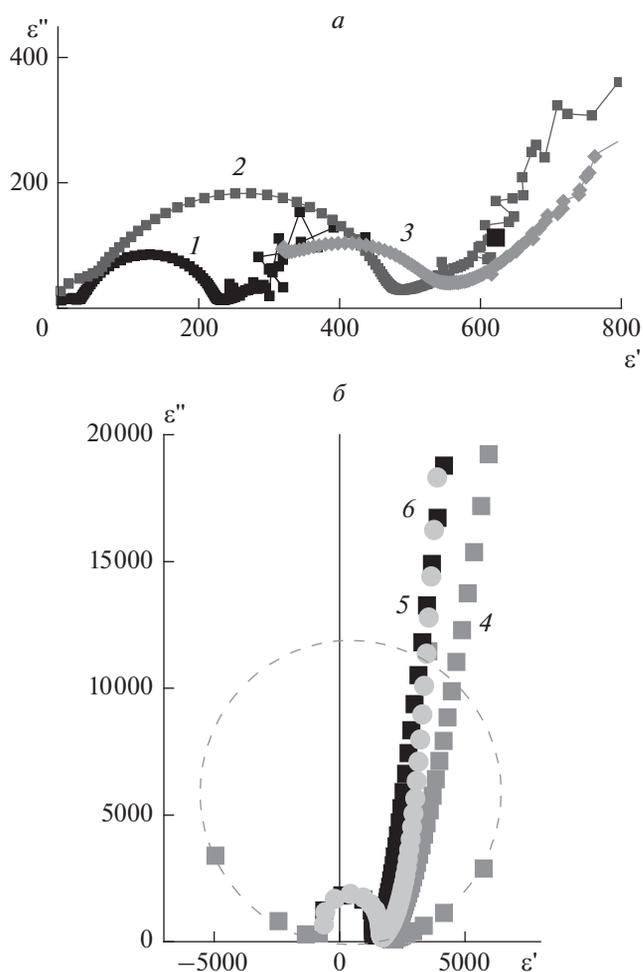


Рис. 2. Диаграммы дисперсии образцов керамик LNN0.1 (кривая 1 (30°C), 2 (205°C), кривая 4 (375°C), кривая 5 (500°C)) и LNN0.4 (кривая 3 (240°C), кривая 6 (500°C)).

ризации. В области низких частот, при всех температурах, имеет место линейная зависимость. В области высоких частот – от 100 кГц до 10 МГц для обоих составов при сравнительно низких температурах наблюдаются дуги окружности (рис. 2а), что соответствует дисперсии Дебаевского типа. У состава LNN0.1 при температуре фазового перехода (375°C) происходит резкое изменение типа дисперсии с дебаевского на дисперсию резонансного типа (рис. 2б), диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$ которой, согласно [9], имеют вид окружностей. У состава LNN0.4 изменение типа дисперсии происходит постепенно, и не связано с температурой максимума диэлектрической проницаемости.

По диаграммам дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости для дисперсии дебаевского типа (частотный диапазон выше 10 кГц) была проведена оценка наиболее вероятного времени релаксации, полученный порядок

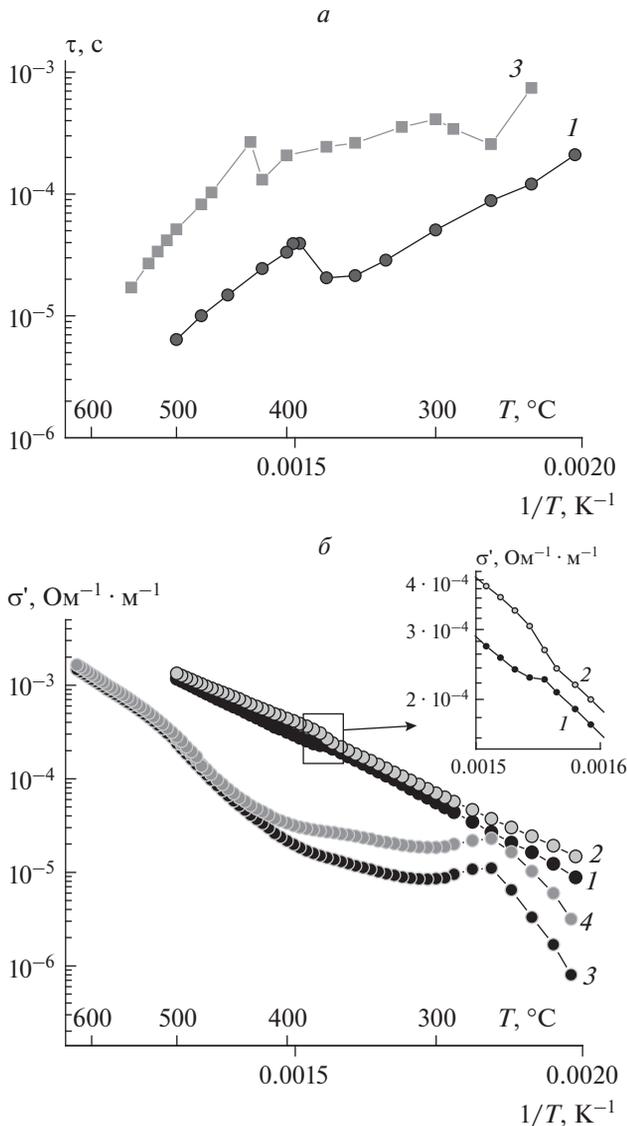


Рис. 3. Зависимость наиболее вероятного времени релаксации (а) и действительной части комплексной проводимости (б) образцов керамик LNN0.1 (кривые 1, 2) и LNN0.4 (кривые 3, 4) от обратной температуры. б: кривые 1, 3 – 25 Гц; 2, 4 – 500 Гц.

10^{-8} с, согласно [9], соответствует механизму тепловой ионной поляризации (который часто называют релаксационным).

Линейная зависимость $\epsilon''(\epsilon')$ в низкочастотной области, вероятно, обусловлена миграционной поляризацией по границам зерен, здесь, по всей видимости, можно говорить о присутствии заряда на границе зерен. О том, что на частотах до 500 Гц у керамик LNN0.1 и LNN0.4 преобладает именно миграционная поляризация, свидетельствует проведенный нами расчет наиболее вероятного времени релаксации (τ), имеющего при комнатной температуре порядок 10^{-5} с. Для его расчета в линейной

области диаграмм дисперсии, был использован эмпирический расчетный прием [11], заключающийся в исследовании диаграмм диэлектрического модуля. На диаграммах комплексного диэлектрического модуля линейная область диаграмм дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости трансформируется в полуокружности.

По рассчитанным значениям для времен релаксации в низкочастотной области были построены зависимости наиболее вероятного времени релаксации от обратной величины температуры для обоих исследуемых составов (рис. 3а). Как можно видеть, наиболее вероятное время релаксации миграционной поляризации зависит от температуры и изменяется по экспоненциальному закону, что полностью соответствует теории [9]. В координатах Аррениуса, можно выделить два участка, которые хорошо аппроксимируются прямыми линиями. Таким образом, можно рассчитать энергию активации низкочастотного релаксационного процесса, используя формулу [9]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_a}{kT}\right), \tag{1}$$

где U_a – энергия активации релаксационного процесса, τ_0 – предэкспоненциальный множитель, k – постоянная Больцмана. По наклону линейных участков были определены значения энергии активации релаксационных процессов. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Для получения дополнительной информации о характере релаксационных процессов нами были исследованы частотные и температурные зависимости проводимости по переменному току, и проведен анализ действительной части комплексной проводимости (σ').

Графики температурной зависимости действительной части комплексной проводимости в координатах Аррениуса, представленные на рис. 3б, показывают разный характер проводимости у образцов составов LNN0.1 и LNN0.4. Как можно видеть, для образца LNN0.1 присутствуют два линейных участка с разным углом наклона. Температура перехода от одного участка к другому соответствует температуре фазового перехода ($375^{\circ}C$), а на графиках температурной зависимости действительной части комплексной проводимости

Таблица 1. Энергия активации образцов керамик LNN0.1 и LNN0.4 в разных температурных интервалах

	LNN0.1		LNN0.4	
	$T < 370^{\circ}C$	$T > 370^{\circ}C$	$T < 270^{\circ}C$	$T > 440^{\circ}C$
E_a	0.6 эВ	0.5 эВ	1.5 эВ	1.1 эВ
U_a	0.6 эВ	0.6 эВ	1.4 эВ	1.1 эВ

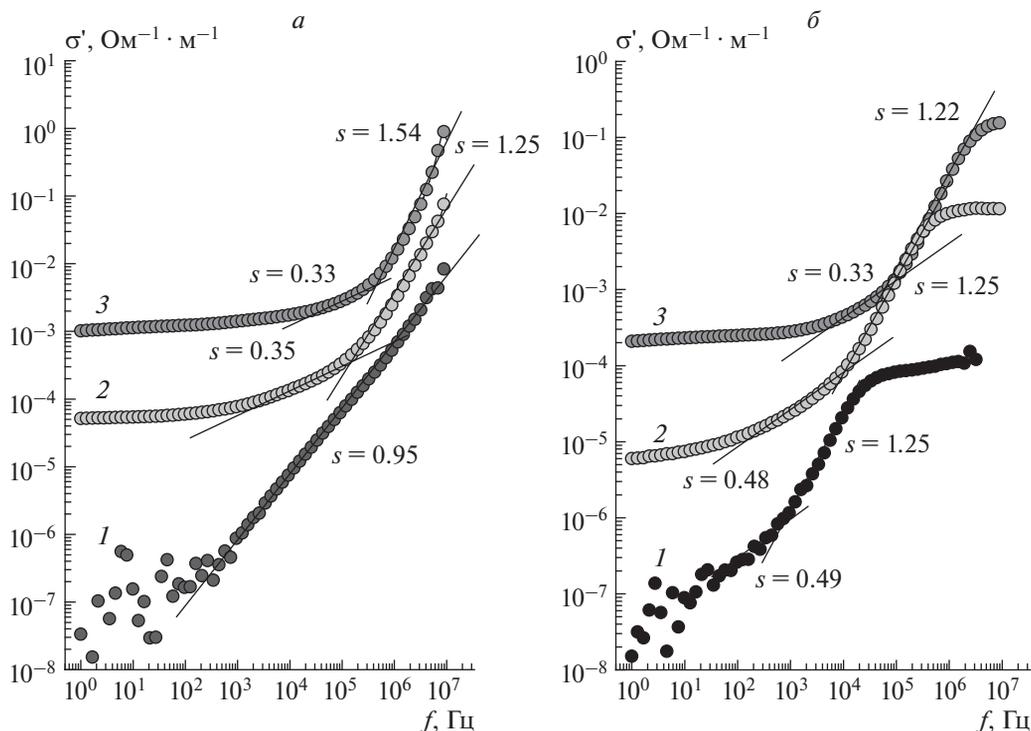


Рис. 4. Частотные зависимости действительной части комплексной проводимости образцов керамик LNN0.1 (а) и LNN0.4 (б). Кривая 1 – 27, 2 – 300, 3 – 500°C.

(вставка рис. 3б) имеет место скачок (измерения на частоте 25 Гц) или излом (измерения на 500 Гц).

В случае образца LNN0.4 (рис. 3б) на температурной зависимости действительной части комплексной проводимости, построенной в координатах Аррениуса, также можно выделить два участка с разным углом наклона разделенных участком, на котором проводимость не зависит от температуры.

Следует отметить достаточно сильный рост проводимости с увеличением температуры обоих образцов. Причем, если при температурах выше 200°C удельная проводимость состава LNN0.1 больше, чем у состава LNN0.4, то при комнатной температуре (25°C) она в два раза меньше ($7 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ у LNN0.1 и $15 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ у LNN0.4).

Наклонные прямолинейные участки температурных зависимостей действительной части комплексной проводимости описываются законом Аррениуса:

$$\sigma' = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (2)$$

где E_a – энергия активации прыжкового механизма проводимости, σ_0 – предэкспоненциальный множитель, k – постоянная Больцмана. Оценка энергии активации проводилась по температурной зависимости проводимости, полученной на частоте 25 Гц (рис. 3), которую приближенно

можно считать квазистатической. Необходимо отметить, что, согласно проведенным экспериментам, в частотной области до 500 Гц, где вклад в проводимость динамической составляющей минимален, наклон линейных участков не зависит от частоты.

Как можно видеть (табл. 1), значения энергии активации релаксационного процесса и энергия активации прыжкового механизма проводимости практически полностью совпадают. Уменьшение энергии активации с одновременным ростом электропроводности в более высокотемпературной области, наблюдаемое в эксперименте, говорит в пользу прыжкового механизма проводимости.

На прыжковый характер проводимости также указывает наблюдаемое в эксперименте у обоих материалов значение параметра s , характеризующего угол наклона прямолинейных участков на частотной зависимости действительной части комплексной проводимости:

$$\sigma' = \text{Re}(\sigma) = A\omega^s, \quad (3)$$

где A , s – постоянные. Значение $0 \leq s \leq 1$ [12] обычно свидетельствует о прыжковом механизме электронного переноса. В наших экспериментах частотный диапазон со значением $0 < s < 1$ уменьшается с увеличением температуры, за счет линейного участка, имеющего место на низких частотах (< 1 кГц), для которого параметр $s \rightarrow 0$

(рис. 4). Согласно [13], значение $s > 1$ свидетельствует о резком росте диэлектрических потерь. В нашем случае параметр s принимает значение больше 1 на частотах выше 10^6 Гц, что может свидетельствовать о резком увеличении диэлектрических потерь на высоких частотах.

Поскольку энергии активации механизма проводимости и механизма поляризации совпадают, то можно сделать вывод о том, что в исследуемых образцах керамик LNN0.1 и LNN0.4 реализуется механизм прыжковой проводимости, что соответствует релаксационной поляризации.

Сравнительно малая энергия активации механизма проводимости и механизма поляризации материала LNN0.1, по отношению к материалу LNN0.4 (табл. 1), по всей видимости, позволяет зарядам, локализованным по границам зерен, быстрее покидать ловушки. О конечном и обратимом накоплении заряда на границах раздела зерен согласно [14], свидетельствует сильное возрастание действительной части диэлектрической проницаемости на низких частотах. В результате, не смотря на достаточно высокую для диэлектрика проводимость, LNN0.1 обладает, как нами было показано выше, сегнетоэлектрическими свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Malic B., Bencan A., Rojac T., Kosec M. // Acta Chim. Slov. 2008. V. 55. No. 4. P. 719.
2. Иваненко В.И., Локишин Э.П., Громов О.Г., Калинин В.Т. Синтез сегнетоэлектрических и люминесцентных сложных оксидов редких элементов. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2009. 153 с.
3. Rodel J., Webber K.G., Dittmer R. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 1659.
4. Резниченко Л.А., Вербенко И.А., Андрушин К.П. // Фазов. переходы, упоряд. состояния и нов. материалы. 2013. № 11. С. 30.
5. Zhang Sh., Xia R., Shrouf Th. R. // J. Electroceram. 2007. V. 19. P. 251.
6. Yang Z., Du H., Jin L. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. No. 9. P. 2899.
7. Dixon C. A. L., McNulty J. A., Huband S., Thomas P. A., Lightfoot P. // IUCrJ. 2017. V. 4. No. 3. P. 215.
8. Малышкина О.В., Тесникова Е.С., Малышева Н.Е., Иванова А.И. // Физ.-хим. асп. изуч. класт. нанострукт. и наноматер. 2019. Т. 11. С. 198.
9. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. Киев: Вища школа, 1980. 400 с.
10. Dixon C.A.L. // Phys. Rev. 2018. V. 97. Art. No. 224105.
11. Kremer F., Schönhals A. Broadband dielectric spectroscopy. Berlin: Springer, 2003.
12. Ормонт М.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. 2011. № 2. С. 57.
13. Jonscher A.K. Dielectric relaxation in solids. London: Chelsea Dielectrics Press, 1983. 400 p.
14. Jonscher A.K. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1986. V. 82. P. 75.

Temperature dependences of permittivity and conductivity of sodium-lithium niobate ceramics

N. E. Malysheva^a, O. V. Malyshkina^b, *

^aZhukov Military Academy of Aerospace Defence, Tver, 170100 Russia

^bTver State University, Tver, 170100 Russia

*e-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru

As a result of comparative studies of the electric and dielectric properties of sodium-lithium niobate ceramics with a percentage of Li equal to 10 and 40 mass %, it was found that both materials have a hopping conduction mechanism. At frequencies from 500 Hz to 100 kHz, thermal ionic polarization predominates. In the low-frequency region, migratory polarization predominates. The revealed difference in the temperature behavior of the complex conductivity of the studied samples made it possible to explain the presence of ferroelectric properties in the sample with 10% Li and their absence in the sample with 40% Li.

УДК 537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НИТРАТ КАЛИЯ–УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

© 2023 г. А. Ю. Милинский^{1, *}, И. А. Чернечкин^{1, 2}, С. В. Барышников^{1, 2}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Благовещенский государственный педагогический университет”, Благовещенск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Амурский государственный университет”, Благовещенск, Россия

*E-mail: a.milinskiy@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Представлены результаты исследования композитов, полученных путем смешивания нитрата калия и углеродных нанотрубок. Установлено, что эффекты взаимодействия компонентов композита приводят к расширению температурной области существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия от 22 К для KNO_3 до 38 К в композитах с содержанием углеродных нанотрубок 2.0%.

DOI: 10.31857/S0367676523702356, EDN: OLQTVL

ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрические материалы, благодаря наличию спонтанной поляризации, стабильной в определенном интервале температур, обладают рядом полезных для практического применения свойств. К ним, прежде всего, следует отнести высокие значения диэлектрической проницаемости, диэлектрической нелинейности, пьезоэлектрических и пьезоэлектрических коэффициентов.

Различные типы взаимодействий между электрическими, тепловыми и механическими свойствами, демонстрируемые сегнетоэлектрическими материалами, имеют множество функциональных возможностей. Поведение и свойства сегнетоэлектрических материалов меняются в зависимости от температуры, электрического поля, давления, деформации и т.д., что обуславливает разнообразие их практического применения в различных электронных устройствах [1, 2].

Как известно, включения наноразмерных частиц в вещество могут привести к существенному изменению некоторых физических свойств по сравнению с объемным материалом. Это может проявляться даже при относительно низкой концентрации частиц включений из-за высокой площади соприкосновения компонентов. Например, в работе [3] были получены и исследованы композиты на основе сегнетоэлектрического полимера поливинилиденфторида с добавлением наночастиц серебра размером 100 нм. Увеличение содержания наночастиц серебра от 0 до 20% привело к росту диэлектрической проницаемости ϵ'

композита на частоте 1000 Гц приблизительно в двенадцать раз по сравнению с чистым поливинилиденфторидом.

Использование в качестве наполнителя углеродных нанотрубок (УНТ) особенно интересно благодаря их малому размеру, большой анизотропии и уникальным механическим, тепловым и электрическим свойствам [4, 5]. Углеродные нанотрубки привлекательны в качестве наполнителей для создания композитов с высокой оптической нелинейностью [6] и диэлектрической проницаемостью [7], что актуально для применения сегнетоэлектрических материалов.

В недавней работе [7] сообщалось об изменении сегнетоэлектрических свойств нанокompозитов, содержащих окисленные многослойные углеродные нанотрубки в сочетании с сегнетоэлектриками с протонной проводимостью – дигидрофосфатом калия и триглицинсульфатом. В настоящей работе исследуются температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и сигнала дифференциального термического анализа (ДТА) композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$. Для сравнения исследовались аналогичные свойства чистого нитрата калия.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Калиевая селитра KNO_3 или нитрат калия при комнатных температурах находится в параэлек-

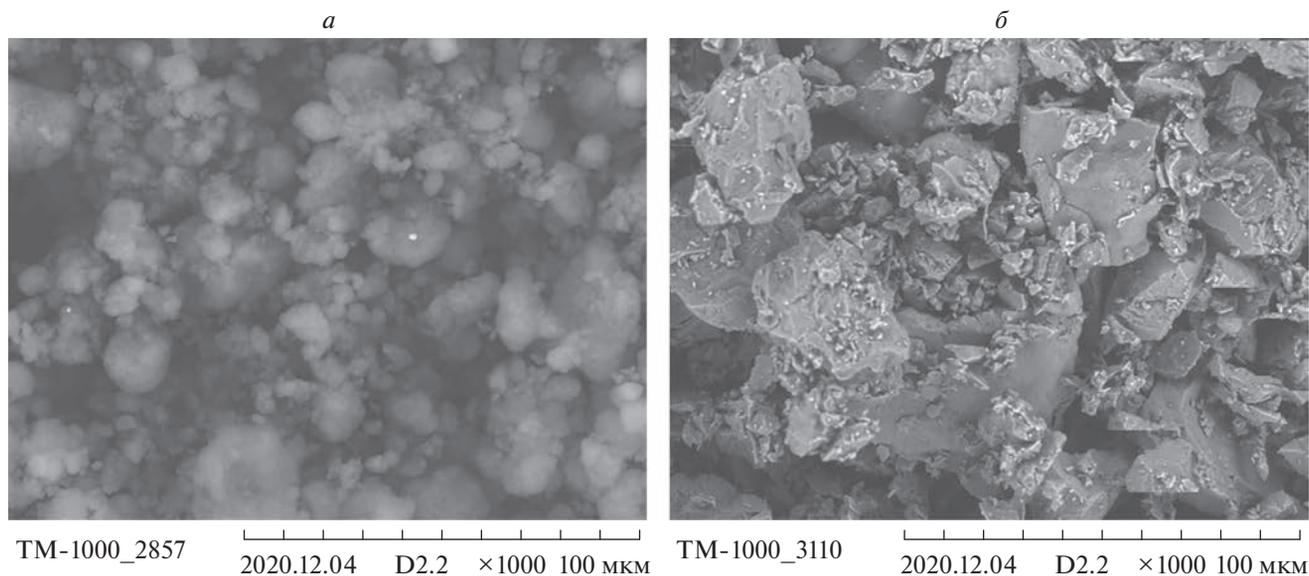


Рис. 1. Электронная фотография УНТ (а) и композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ с содержанием УНТ 2.0% (б).

трическом состоянии и имеет пространственную группу $Pm\bar{3}n$ [8]. Эту фазу, как правило, обозначают α -фаза. При нагреве нитрата калия до 401 К происходит структурный фазовый переход в другую параэлектрическую β -фазу, имеющую структуру $R\bar{3}m$. При последующем охлаждении от 397 до 373 К фаза β может перейти в стабильную промежуточную сегнетоэлектрическую γ -фазу с пространственной симметрией $R\bar{3}m$. При 373 К γ -фаза трансформируется в низкотемпературную параэлектрическую α -фазу. Необходимым и достаточным условием возникновения γ -фазы является нагрев нитрата калия до 453 К. Спонтанная поляризация P_s , по данным исследований пироэлектрических и пьезоэлектрических свойств нитрата калия, в γ -фазе составляет около 10 мкКл/см² при 393 К [8]. Постоянная Кюри–Вейса нитрата калия составляет приблизительно 6000 К [8].

В работе [9] было показано, что температурный интервал стабильности полярного состояния в KNO_3 зависит от тепловой предыстории и скорости охлаждения. При охлаждении KNO_3 от 453 К со скоростью 2 К/мин при первом цикле нагрев–охлаждение температурный интервал полярной фазы составляет 22–24 К.

В нашем эксперименте для создания композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ были использованы многослойные нанотрубки (“трубки” меньшего размера последовательно вложены в трубки большего размера [10]) производства фирмы Beijing Kaifa Special Material Manufacture Co. Ltd. Характерное значение расстояния между соседними графеновыми слоями близко к величине

0.34 нм (см. [11]). 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. Из электронных фотографий УНТ (рис. 1а) видно, что они образуют агломераты от единиц до десятков микрометров. Средний размер частиц KNO_3 в композитах составлял 10 мкм.

Композиты $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ получались механическим перемешиванием порошка KNO_3 и углеродных нанотрубок в агатовой ступке в течение 5 мин с последующим прессованием под давлением 7500 кг/см² в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1.5 мм. Объемное содержание нанотрубок в композитах составляло 0.5, 1.0 и 2.0%. Электронная фотография композита с содержанием УНТ 2.0% приведена на рис. 1б. Анализируя ее, можно заключить, что УНТ равномерно распределены по объему композита, о чем свидетельствует отсутствие их агломератов.

Для определения температурных зависимостей сигнала дифференциального термического анализа композитов применялся термографический анализатор Linseis STA PT 1600. Для исследования диэлектрических свойств композитов использовался измеритель иммитанса E7-25 с частотным диапазоном 20 Гц–1000 кГц. В качестве электродов на поверхность образцов наносилась In-Ga паста.

Определение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ' , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ и сигнала ДТА осу-

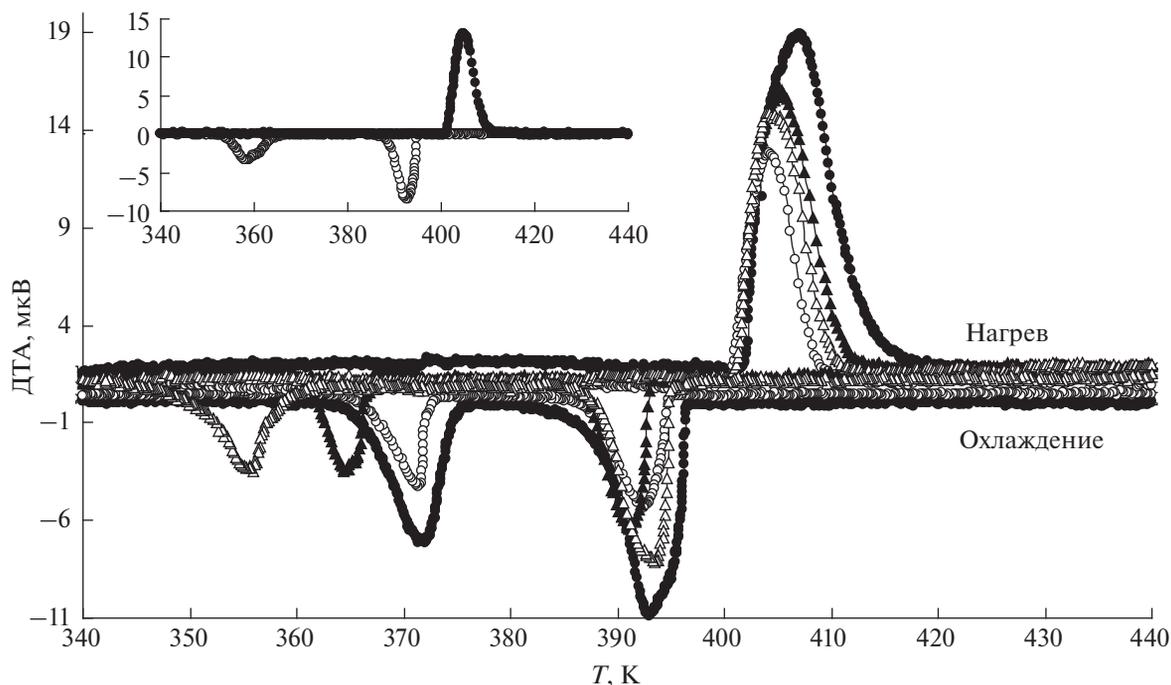


Рис. 2. Температурные зависимости сигнала ДТА для композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ с содержанием УНТ 0.5% (незаполненные круги), 1.0% (заполненные треугольники) и 2.0% (незаполненные треугольники) в сравнении с чистым KNO_3 (заполненные круги). На вставке в верхнем левом углу приведена температурная зависимость сигнала ДТА для композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ с содержанием УНТ 5%.

шествялось в режиме последовательного нагрева и охлаждения со скоростью 2 К/мин в интервале температур, охватывающих структурные фазовые переходы в нитрате калия (300–455 К). Для сравнения были исследованы тепловые и диэлектрические свойства чистого нитрата калия. Следует отметить, что все представленные в данной статье экспериментальные результаты для KNO_3 и композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ получены при первом цикле нагрев-охлаждение в одинаковом интервале температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 показаны температурные зависимости сигнала ДТА для KNO_3 и композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ с содержанием УНТ 0.5, 1.0, и 2.0%. При нагреве для всех исследованных образцов наблюдается одна аномалия, соответствующая переходу KNO_3 из низкотемпературной параэлектрической α -фазы в высокотемпературную параэлектрическую β -фазу. Температура, при которой сигнал ДТА при нагреве начинает резко увеличиваться (начало структурного фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$), составляет 401 ± 1 К для всех исследованных образцов.

При охлаждении на температурных зависимостях сигнала ДТА исследуемых образцов присутствуют две аномалии, что указывает на форми-

рование промежуточной сегнетоэлектрической фазы γ . Температурный интервал существования сегнетоэлектрической γ -фазы для KNO_3 составляет 22 К, что согласуется с литературными данными [8]. Для композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ ($x = 0.005, 0.010, 0.020$) температурный интервал существования полярной фазы нитрата калия увеличивается в основном за счет более сильного понижения температуры фазового перехода из сегнетоэлектрической γ в низкотемпературную параэлектрическую фазу α . Фазовый переход из высокотемпературной параэлектрической фазы β в сегнетоэлектрическую γ фазу понижается на 2–3 градуса в сравнении с чистым нитратом калия (рис. 2). По данным ДТА интервал сегнетоэлектрической фазы KNO_3 в композитах $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ составляет 23, 27 и 38 К при содержании УНТ 0.5, 1.0 и 2.0% соответственно. Отметим, что при содержании в композитах УНТ более 2% интервал существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия остается равным 38 К (в качестве иллюстрации на вставке к рис. 2 показан температурный ход сигнала ДТА для композита с содержанием УНТ 5%). Это позволяет заключить о том, что двух объемных процентов УНТ достаточно для покрытия поверхности большинства частиц нитрата калия в композите.

Результаты исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ'

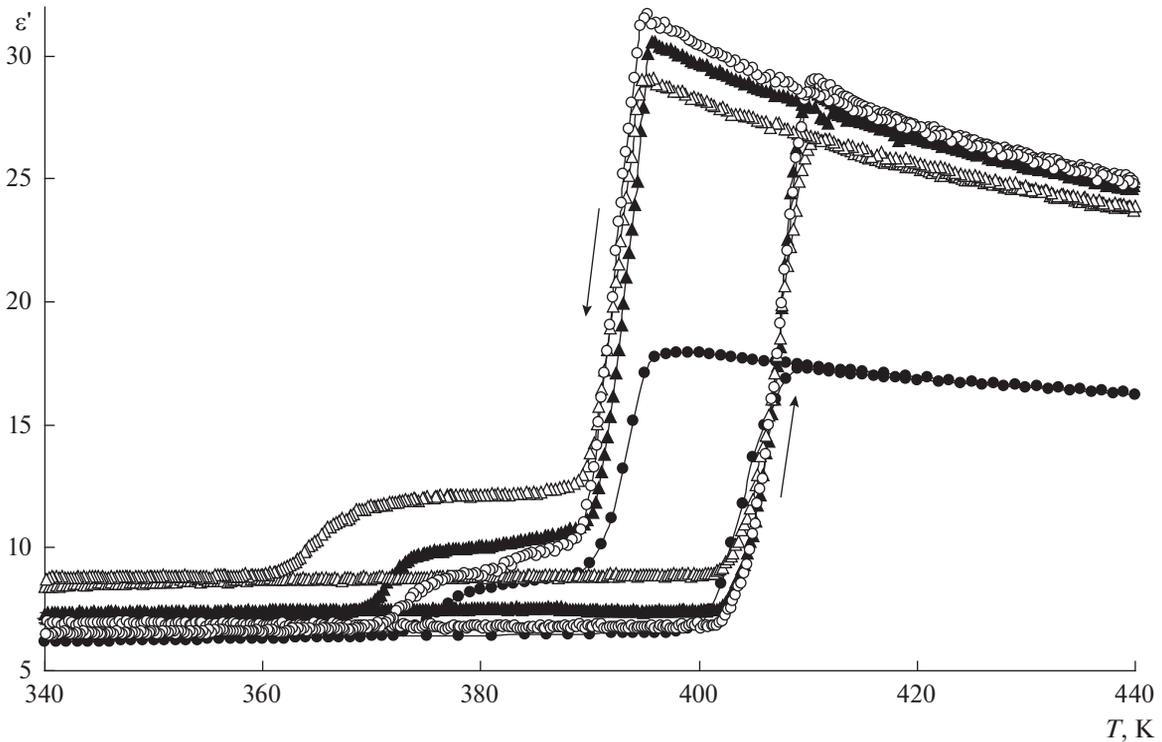


Рис. 3. Зависимости $\epsilon'(T)$ на частоте 1 МГц для KNO_3 (заполненные круги) и для композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ с содержанием УНТ 0.5% (незаполненные круги), 1.0% (заполненные треугольники) и 2.0% (незаполненные треугольники).

композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ на частоте 1 МГц представлены на рис. 3. Для всех исследованных образцов температурная зависимость диэлектрической проницаемости не симметрична в связи с появлением дополнительной аномалии при охлаждении. Данная аномалия связана с возникновением сегнетоэлектрической γ -фазы. Диэлектрическая проницаемость ϵ' композитов увеличивается по сравнению с чистым KNO_3 тем

больше, чем выше концентрация углеродных нанотрубок. Величина ϵ' на частоте 1 МГц для композита с содержанием УНТ 2.0% в полярной фазе и низкотемпературной параэлектрической фазе увеличивается по сравнению с объемным нитратом калия в 1.4 раза, а в высокотемпературной параэлектрической фазе в 1.6 раза.

Рост содержания углеродных нанотрубок в композитах $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ приводит к понижению температуры, при которой смыкаются кривые $\epsilon'(T)$, полученные в режимах нагрева и охлаждения. Значения этих температур согласуются с данными ДТА и подтверждают расширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в композитах.

Существенно, что добавление углеродных нанотрубок до 2.0% в нитрат калия приводит лишь к незначительному повышению диэлектрических потерь. На рис. 4 в качестве примера показаны зависимости $\text{tg}\delta(T)$ для композита $(\text{KNO}_3)_{0.990}/(\text{УНТ})_{0.010}$ в сравнении с чистым KNO_3 . Максимальный рост $\text{tg}\delta$ для композита $(\text{KNO}_3)_{0.990}/(\text{УНТ})_{0.010}$ по сравнению с KNO_3 наблюдается в высокотемпературной параэлектрической фазе β и составляет 15%. Тогда как в сегнетоэлектрической фазе γ и низкотемпературной параэлектрической фазе α значения тангенса угла ди-

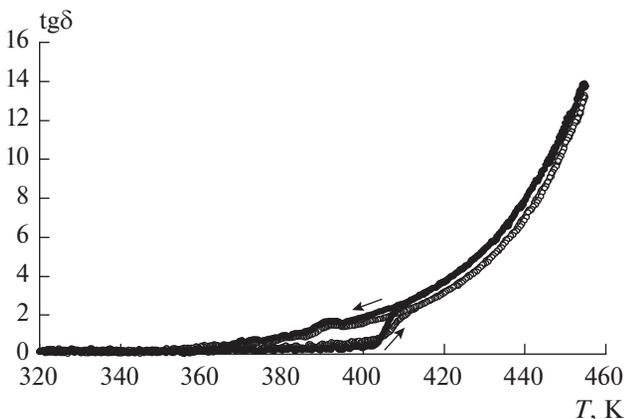


Рис. 4. Зависимости $\text{tg}\delta(T)$ для KNO_3 (незаполненные круги) и для композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ с содержанием УНТ 1.0% (заполненные круги).

электрических потерь для KNO_3 и композитов в пределах погрешности измерений совпадают.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обсудим возможные причины расширения температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия, входящего в состав композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$. Углеродные нанотрубки, обладающие высокими значениями удельной проводимости, в композитах равномерно распределены по поверхности частиц нитрата калия (рис. 1б). В этой связи следует предположить, что основным механизмом, приводящим к снижению температуры фазового перехода из сегнетоэлектрической фазы γ в низкотемпературную параэлектрическую фазу α , является экранирование спонтанной поляризации KNO_3 .

Слой УНТ на поверхности частиц KNO_3 подобен поверхностным слоям в сегнетоэлектриках, обладающих особыми диэлектрическими свойствами [12]. Экспериментально методами электронографического и рентгеноструктурного анализа доказано существование таких слоев, например, в титанате бария BaTiO_3 (см. [13] и ссылки в ней).

Рассмотрим композит $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ как массив частиц УНТ, находящихся в матрице KNO_3 . Теория фазового перехода для KNO_3 , была предложена в [8]. Согласно которой изменения параметров решетки при переходе кристалла из высокотемпературной параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую фазу были интерпретированы как обусловленные эффектом электрострикции. Сегнетоэлектричество в KNO_3 представляет собой упорядочение постоянных диполей (нитрат-ионов), в котором сильная решеточно-дипольная связь вызывает наблюдаемый сегнетоэлектрический переход первого рода. В разложении Ландау-Гинзбурга присутствуют члены, обусловленные электрострикцией F_1 и поляризацией F_2 [8]. Запишем плотность свободной энергии F сегнетоэлектрической компоненты композита как сумму энергии частиц KNO_3 и поверхностной энергии взаимодействия частиц KNO_3 с УНТ:

$$F = F_1 + F_2 + \Delta F_S, \quad (1)$$

где ΔF_S – поверхностная плотность свободной энергии, определяемая выражением [14]:

$$\Delta F_S = \sum_i \int_{S_i} \Delta F_{S_i} dS_i = \sum_i \left(\int_{S_i} \sigma_i dS_i + \int_{S_i} \phi_i \eta_i dS_i \right), \quad (2)$$

где ΔF_{S_i} – энергия, приходящаяся на одну частицу, σ_i – поверхностное натяжение, S_i – площадь поверхности i -й частицы, ϕ_i – электрический потенциал, η_i – плотность поверхностного заряда (равна поляризации частицы). Суммирование в

соотношение (2) ведется по числу частиц, приходящихся на единицу объема.

Первое слагаемое в (2) учитывает вклад поверхностных механических напряжений. Второе слагаемое учитывает энергию поля экранирования частиц KNO_3 углеродными нанотрубками в композите $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$.

Наличие значительной площади межфазных границ в композите $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ приводит к существенному ее вкладу в энергию композита и к уменьшению эффективного поля в частицах KNO_3 . Это может приводить к изменению температуры Кюри и спонтанной поляризации сегнетоэлектрических частиц. Согласно теории Ландау–Гинзбурга, изменение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода при учете поверхностной энергии ΔF_S будет равно

$$\tilde{T}_C = T_C - \frac{1}{\alpha_0} \int \Delta F_{S_i} dS_i. \quad (3)$$

Наибольший вклад в изменение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода могут давать экранирующие поля. Численные оценки вклада экранирующих полей в понижение температуры Кюри из γ -фазы в α -фазу нитрата калия затруднительны. Тем не менее, зная константу α_0 для нитрата калия ($2 \cdot 10^{-3}$ К), можно оценить величину поверхностной энергии (2) композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$. При содержании УНТ 2% и более снижение температуры Кюри из γ в α -фазу составляет 16 К. Из соотношения (3) следует, что в этом случае плотность поверхностной свободной энергии составляет 0.18 Дж/м².

Рост диэлектрической проницаемости композитов, по сравнению с чистым нитратом калия, вероятнее всего связан с эффектом Максвелла–Вагнера [14]. Он обусловлен накоплением зарядов на границах раздела материалов с различной электрической проводимостью и диэлектрической проницаемостью, например таких, как металл–диэлектрик. Время релаксации Максвелла–Вагнера τ_{MW} обратно пропорционально проводимости системы, что означает большую выраженность этого эффекта для проводящих материалов [14]:

$$\tau_{\text{MW}} = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\sigma_1 + \sigma_2}, \quad (4)$$

где ε_1 , ε_2 и σ_1 и σ_2 – диэлектрические проницаемости и проводимости первого и второго материала соответственно.

В нашем случае, ввиду существенной разницы проводимости нитрата калия и углеродных нанотрубок, эффект Максвелла–Вагнера должен быть ответственным за рост диэлектрической проницаемости композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненные исследования композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ выявили расширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия с ростом содержания многослойных углеродных нанотрубок с внешним диаметром 8–15 нм и внутренним 3–5 нм. Интервал полярной фазы, по результатам исследования температурных зависимостей сигнала ДТА и диэлектрической проницаемости ϵ' , составляет 22, 23, 27 и 38 К для нитрата калия и композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{УНТ})_x$ с содержанием УНТ 0.5, 1.0, и 2.0% соответственно.

Расширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия связывается с экранированием углеродными нанотрубками спонтанной поляризации частиц KNO_3 . Величина диэлектрической проницаемости ϵ' композитов увеличивается с ростом x . Для композита с содержанием $(\text{KNO}_3)_{0.980}/(\text{УНТ})_{0.020}$ в полярной фазе и низкотемпературной параэлектрической фазе ϵ' на частоте 1 МГц увеличивается по сравнению с объемным нитратом калия в 1.4 раза, а в высокотемпературной параэлектрической фазе в 1.6 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yanga L., Konga X., Lib F. et al. // Progr. Mater. Sci.* 2019. V. 102. P. 72.
2. *Shkuratov S. I., Lynch C. S. // J. Materiomics.* 2022. V. 8. P. 739.
3. *Huang X., Jiang P., Xie L. // Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. No. 24. Art. No. 242901.
4. *Fan B., Zhou M., Zhang C. et al. // Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. Art. No. 075071.
5. *Zhang Q.M., Li H.F., Poh M. et al. // Nature.* 2002. V. 419. P. 284.
6. *Верховская К.А., Ларюшкин А.С., Савельев В.В. и др. // ЖТФ.* 2014. Т. 84. № 8. С. 61; *Verkhovskaya K.A., Laryushkin A.S., Savel'ev V.V. et al. // Tech. Phys.* 2014. V. 84. No. 8. P. 122.
7. *Nguyen H.T. // Appl. Phys. A.* 2022. V. 128. P. 1032.
8. *Chen A., Chernow F. // Phys. Rev.* 1967. V. 154. P. 493.
9. *Deshpande V.V., Karkhanavala M.D., Rao. U.R.K. // J. Therm. Analyt. Calorim.* 1974. V. 6. P. 613.
10. *Елецкий А.В. // УФН.* 2002. Т. 172. № 4. С. 401; *Eletskii A.V. // Phys. Usp.* 2002. V. 45. P. 369.
11. *Милинский А.Ю., Барышников С.В., Стукова Е.В. и др. // ФТТ.* 2021. Т. 63. № 6. С. 767; *Milinskii A.Yu., Baryshnikov S.V., Stukova E.V. et al. // Phys. Solid State.* 2021. V. 63. P. 872.
12. *Yanga Q., Caob J., Zhoua Y. et al. // Acta Materialia.* 2016. V. 112. P. 216.
13. *Fridkin V.M. Ferroelectric semiconductors.* N.Y.: Plenum Publishing Corporation, 1980.
14. *Iwamoto M. / In: Encyclopedia of nanotechnology.* Springer, 2012.

Dielectric and thermal properties of potassium nitrate–carbon nanotubes composites

A. Yu. Milinskiy^{a, *}, I. A. Chernechkin^{a, b}, S. V. Baryshnikov^{a, b}

^aBlagoveshchensk State Pedagogical University, Blagoveshchensk, 675004 Russia

^bAmur State University, Blagoveshchensk, 675027 Russia

*e-mail: a.milinskiy@mail.ru

The results of a study of composites obtained by mixing potassium nitrate and carbon nanotubes are discussed. It has been shown that the effects of the interaction of the composite components lead to the expansion of the temperature range of the existence of the ferroelectric phase of potassium nitrate from 22 K for KNO_3 to 38 K for a composite with a carbon nanotubes content of 2.0 vol % percent.

УДК 538.935:544.08

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ВЛАГОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СТРУКТУР С УФ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ НА ОСНОВЕ ZnO, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

© 2023 г. Д. С. Пермяков¹, *, М. А. Белых¹, А. В. Строгонов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Воронежский государственный технический университет”, Воронеж, Россия

*E-mail: Dima.P.S@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Разработана структура на основе тонкопленочного нанокристаллического ZnO, полученного золь-гель методом, на гибкой подложке из каптона. Установлено, что ее электрическое сопротивление существенно возрастает под действием содержащейся в воздухе влаги, а при облучении ультрафиолетовым излучением сопротивление структуры уменьшается почти на два порядка. После прекращения экспонирования наблюдается долговременный процесс восстановления электропроводности, описываемый дробно-экспоненциальной функцией Кольрауша.

DOI: 10.31857/S0367676523702368, EDN: JIMCH

ВВЕДЕНИЕ

Датчики относительной влажности играют важную роль во многих отраслях, и в нынешнее время она становится все более значимой. В последние годы производство датчиков влажности значительно расширилось в таких отраслях как: полупроводниковая промышленность, медицина, сельское хозяйство и др.

Существует большое количество типов датчиков влажности на основе керамических, полимерных и композиционных материалов. Каждый из них имеет свои достоинства и недостатки. В связи с этим, продолжают исследования как, новых концепций датчиков так и использования новых материалов, например таких, как оксид цинка.

Пары воды попадают в объем поликристаллической пленки ZnO посредством диффузии преимущественно по границам зерен. Для объяснения изменений электропроводности синтезированных пленок при контакте с парами воды можно воспользоваться электронной теорией поверхностных электронных состояний полупроводников [1]. Молекулы воды, адсорбированные пленкой, действуют как акцепторы, что приводит к созданию локализованных вдоль границ зерен областей, обедненных электронами и вызывает уменьшение электропроводности пленки.

Адсорбированные молекулы воды имеют высокую энергию диссоциации, из-за чего скорость восстановления пленки ZnO очень низкая. Для повышения скорости восстановления пленки ее облучают ультрафиолетом с энергией фотона больше ширины запрещенной зоны (3.3 эВ). УФ излучение взаимодействует с молекулами воды, что приводит к их диссоциации, разрыву водородных связей и десорбции влаги, а также к изменению поляризации поверхности пленки, в итоге, это обуславливает уменьшение сопротивления пленки [2, 3].

В настоящее время существует различные технологии получения влагочувствительных структур на основе ZnO. Как правило, в качестве подложек, на которые наносится чувствительный слой оксида цинка применяют керамику или стекло. Однако в последнее время, из-за таких преимуществ, как легкий вес, гибкость, возможность интеграции с биосистемами, все большее внимание исследователей привлекают подложки на основе гибких материалов. Наиболее широко используемыми гибкими материалами для подложки являются полиэтилентерефталат и каптон.

Целью работы являлось получение и исследование сенсорных свойств влагочувствительной структуры, предназначенной для использования в датчиках относительной влажности воздуха, на основе оксида цинка на подложке из каптона.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Существуют различные методы синтеза ZnO, которые можно разделить на физические и химические [4]. Импульсное лазерное напыление [5], магнетронное напыление [6], электронно-лучевое испарение [7], гидротермальный метод [8], сольвотермический метод [9], золь-гель метод, метод химические ванны [10], мокрый химический процесс, спрей-пиролиз [11] и др.

В данной работе, в качестве метода получения пленки ZnO применен золь-гель метод. Он широко используется для изготовления пленок оксидов металлов и, в частности, ZnO, поскольку обладает рядом преимуществ, таких как: низкая токсичность используемых материалов, хорошая воспроизводимость свойств пленок, обеспечение высокой степени их стабильности, а также простота используемого для их изготовления технологического оборудования. Доступность технологии делает золь-гель метод более экономичным по сравнению с другими методами [12–14].

Первым этапом получение пленки оксида цинка является приготовление раствора (золя). Раствор готовили при комнатной температуре из следующих компонентов: цинк уксуснокислый двухводный ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$) (0.01 М), абсолютированный (безводный) 99.7% изопропиловый спирт ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) (100 мл) и диэтиламин (ДЭА) ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$) (0.01 М) в качестве стабилизатора. Соотношение Zn : ДЭА в растворе составляло 1 : 1. Все реактивы класса ЧДА. Изначально уксуснокислый цинк был растворен в изопропиловом спирте, с помощью магнитной мешалки, до приобретения раствором равномерного белого цвета. Далее добавлялся диэтиламин, после которого, раствор стал полностью прозрачным. Полученный раствор перемешивали в течение 30 мин и настаивали в течение 24 ч при комнатной температуре, до превращения раствора в гель [15].

Нанесения пленки ZnO осуществляли методом погружения (вытягивания) из раствора геля. Пленку наносили на автоматизированной установке погружения DipMax8 [16]. В качестве подложки использовали каптон (поли-оксидифенилен-пиромеллитимид), который обладает высокой стабильностью в диапазоне температур от -273 до 400°C . Подложка имела толщину 100 мкм и площадь $26 \times 50 \text{ мм}^2$.

Предварительно на поверхности подложки формировали электроды в виде встречно-штыревой структуру (ВШС) из проводящего углерода, образующегося в результате частичной деструкции каптона под действием лазерного излучения. Для этого использовали полупроводниковый лазер LT-40W-A-GOLD мощностью 40 Вт и длинной волны 450 нм. Параметры лазерного пучка необходимые для выжигания углеродной дорож-

ки: мощность 4% от максимальной, скорость перемещения пучка 500 мм/с, диаметр пучка 80 мкм.

Метод лазерного выжигания позволяет быстро получить достаточно прочную дорожку. Недостаток метода – сравнительно высокое сопротивление дорожек ($0.05 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) [17].

На каждой подложке формировали 10 встречно-штыревых структур. Геометрические размеры наносимых электродов составляли: ширина – 5 мм; длина – 10 мм; шаг между дорожками – 150 мкм; толщина дорожек – 40 мкм.

После создания электродов ВШС подложки с электродами обезжирили, путем промывки в изопропиловом спирте, и высушили при комнатной температуре в течение 15 мин. На этапе нанесения пленки ZnO, подложку, вытягивали из раствора (геля) со скоростью 3.6 мм/с. После нанесения пленки каждый слой сушили при температуре 120°C в течение 15 мин. Затем пленку охлаждали при комнатной температуре в течение 2 мин и наносили следующий слой. Толщина одного слоя, при вышеописанных параметрах – 30 нм, за один проход. С целью исследования оптимальных параметров чувствительности структуры на подложку нанесли 5, 10, 15, 20 слоев ZnO, толщиной 150, 300, 450, 600 нм соответственно. Толщину наносимого слоя измеряли с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Для обеспечения контактов ВШС с пленкой ZnO и для измерения изменения сопротивления под действием влаги, на края подложки нанесли углеродный токопроводящий клей.

Структура пленки ZnO была изучена методом рентгеновской дифрактометрии. Измерения проводились в пределах 2θ от 20° до 70° на дифрактометре Bruker D2 Phaser с медным анодом, длина волны излучения $K\alpha_1$ составила 1.5406 \AA . Полученная дифрактограмма показана на рис. 1а. Размеры области когерентности определяли по формуле Шеррера:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\Theta)}, \quad (1)$$

где d – средний размер области когерентности, $K \approx 1$ – безразмерный коэффициент формы, λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина рефлекса на полувысоте, Θ – угол дифракции (брэгговский угол).

Анализ результатов рентгенодифракционного эксперимента показал, что осажденная пленка ZnO имеет гексагональную кристаллическую решетку вюрцита, $P63mc$ (186). Средний размер зерна составил около 13 нм. На рис. 1б показан фрагмент структуры, а именно, сама пленка и углеродные дорожки справа и слева, по фотографии можно сделать вывод что пленка получилась прозрачной и равномерной. Исследование оптических свойств пленок проводилось при помощи спектрофотометра СПЕКС ССП-715-М в диапа-

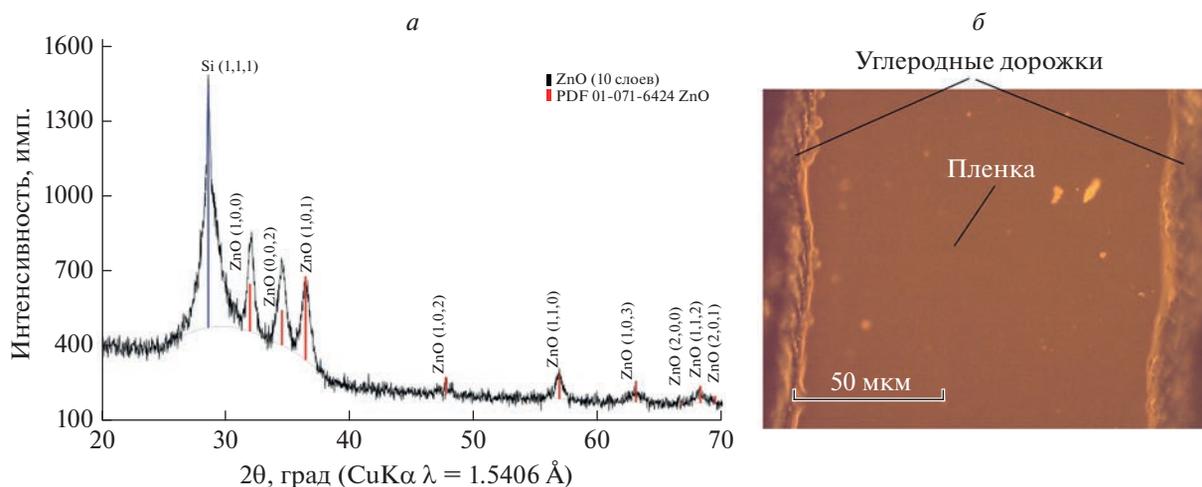


Рис. 1. Рентгенограмма пленочного образца ZnO, на подложке Si (111) (а) и фотография пленки ZnO на подложке из каптона с углеродными контактами (б).

зоне длин волн от 300 до 1100 нм. Прозрачность пленки составила около 90% в диапазоне длин волн от 365 до 1100 нм, что характерно для ZnO.

По результатам измерений оптического пропускания в зависимости от частоты излучения была определена ширина запрещенной зоны $E_g \approx 3.3$ эВ.

Удельное сопротивление пленки ZnO без ВШС было измерено 4-зондовым методом, на установке ВИК-УЭС, и составило величину 3.4 Ом · см.

Обычно чувствительность газовых датчиков, в частности датчиков влажности определяется отношением изменения их сопротивления (Ом) к изменению относительной влажности окружающей среды (%), но в нашем случае чувствительность структуры измеряется отношением скорости изменения сопротивления (Ом/с) к изменению относительной влажности (%).

Все измерения производили при комнатной температуре в герметичном объеме, где относительная влажность изменялась в пределах 30–70% и контролировалась датчиком влажности МуЛатсо с погрешностью не более $\pm 1\%$. Для восстановления проводящих свойств пленки ZnO ее поверхность подвергали засветке УФ-излучением длиной волны $\lambda_{UV} = 365$ нм и энергетической светимостью 0.015 Вт/см². Время экспонирования составляло 30 с.

Измерение электрического сопротивления R структуры осуществляли при помощи мультиметром АКТАКОМ АМ-1109. В ходе эксперимента были исследованы зависимости электрического сопротивления изготовленных структур от времени до и после облучения УФ излучением при заранее известной влажности. Согласно рис. 2, после завершения экспонирования электрическое сопротивление структуры возрастает со временем. Скорость восстановления сопротивления

увеличивается с повышением уровня относительной влажности воздуха. Объясняется это повышением концентрации молекул воды у поверхности пленки, что, очевидно, приводит к увеличению скорости их проникновения в объем пленки.

Анализ временных зависимостей электропроводности $\sigma(t) = 1/R(t)$ показал, что они могут быть удовлетворительно описаны законом Кольрауша [18, 19]

$$\sigma = \sigma_c + \sigma_0 e^{\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^p\right)}, \quad (2)$$

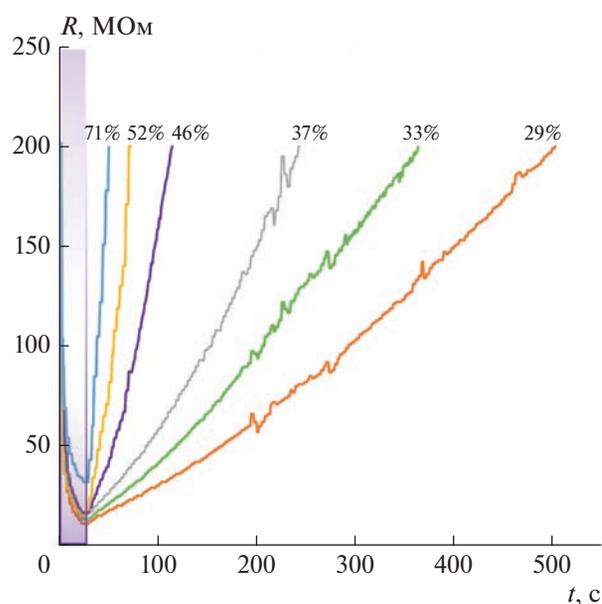


Рис. 2. Зависимость сопротивления структуры от времени в процессе экспонирования (спадающие кривые) и после завершения экспонирования (растущие кривые) при различных значениях влажности воздуха.

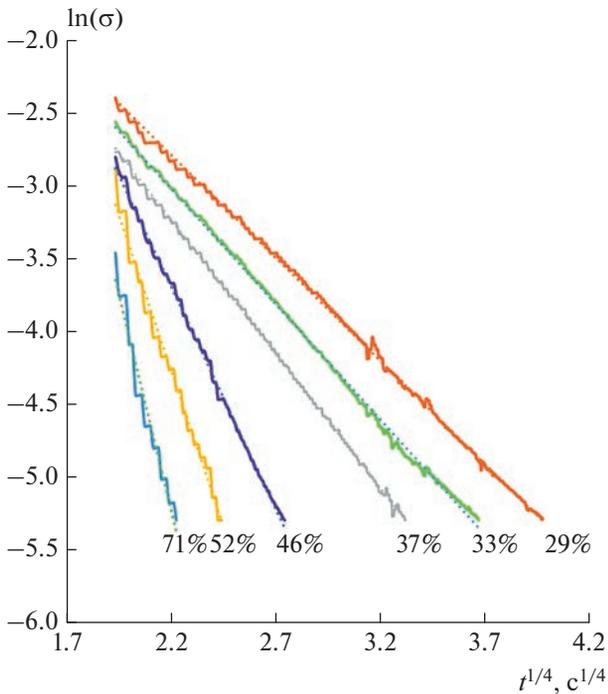


Рис. 3. Зависимости $\ln(\sigma)$ от $t^{1/4}$, полученные, для различных значений относительной влажности воздуха.

где σ_c – независимая от времени составляющая электропроводности, σ_0 – предэкспоненциальный множитель, τ – время релаксации, p – параметр. Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных соотношением (2) была получена при $p = 0.25$, что проиллюстрировано на рис. 3.

Соотношение, аналогичное формуле (2) применяется для описания процессов долговременной релаксации намагниченности, диэлектрической проницаемости и других свойств в разупорядоченных твердотельных структурах, характеризующихся иерархическим строением потенциальных барьеров [18, 19]. Поскольку восстановление сопротивления в исследуемой структуре контролируется диффузией молекул воды вглубь пленки, то можно предположить, что это диффузионное движение осуществляется посредством “прыжков” через барьеры случайной величины. Такой сценарий диффузии представляется вполне реалистичным, если учесть высокую концентрацию дефектов решетки на границах зерен.

Толщина активного слоя пленки оказывает существенное влияние на величину отклика влажочувствительной структуры. Максимум чувствительности наблюдается в случае пленки, содержащей 15 слоев оксида цинка (толщина пленки около 450 нм). Чувствительность этой структуры приблизительно в 9 раз больше по сравнению с пленками другой толщины (рис. 4б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описана разработанная авторами влажочувствительная структура на основе тонкокопленочного нанокристаллического оксида цинка, нанесенного на гибкую подложку из каптона. Установлено существенное возрастание электрического сопротивления пленочной структуры под действием содержащейся в воздухе влаги.

Обнаружено, что ультрафиолетовое излучение ($\lambda_{uv} = 365$ нм) понижает сопротивление структу-

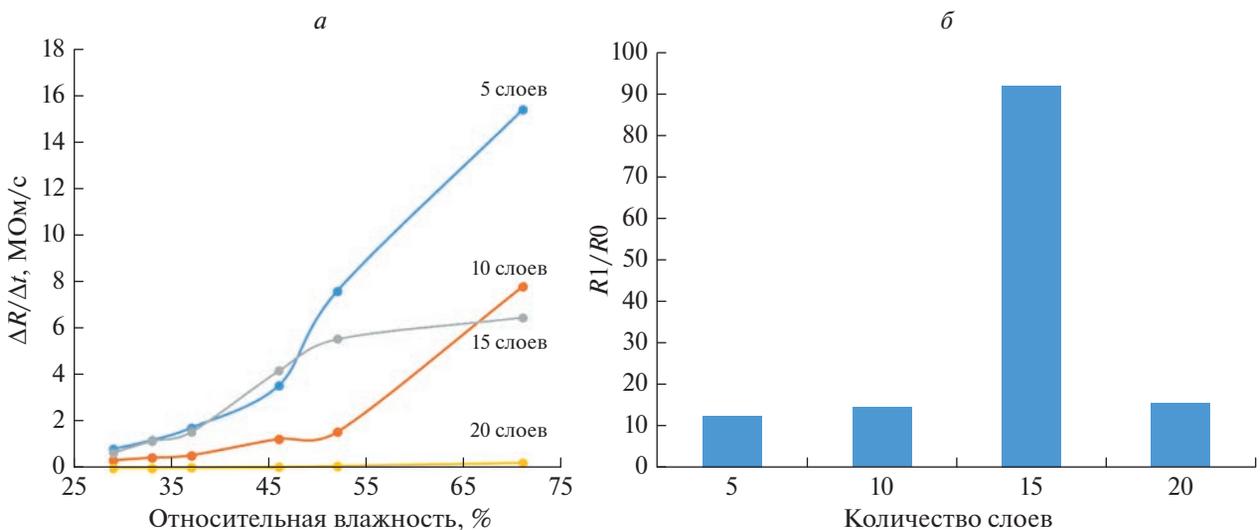


Рис. 4. Зависимости скорости восстановления сопротивления от влажности для структур, различающихся количеством слоев ZnO (а). Значения изменения сопротивления структур с различным количеством слоев ZnO при их облучении ультрафиолетовым излучением (б).

ры приблизительно на два порядка величины. После прекращения УФ воздействия сопротивление структуры восстанавливается

Экспериментально показано, что скорость восстановления сопротивления пленки после УФ воздействия существенно зависит от влажности воздуха и возрастает почти пропорционально с ее ростом. Это позволяет использовать в качестве параметра чувствительного к влаге не сопротивление структуры, а скорость его изменения.

Показано, что процесс установления стационарного значения электропроводности во влажном воздухе является долговременным и может быть удовлетворительно описан эмпирическим законом Кольрауша. Данное обстоятельство говорит в пользу иерархического строения потенциального рельефа зернограничного пространства, вдоль которого преимущественно происходит диффузия молекул воды, контролирующей сопротивление структуры.

Экспериментально определена толщина пленки ZnO (≈ 450 нм) при которой наблюдается максимальная чувствительность структуры к содержанию влаги в воздухе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гасков А.М., Румянцева М.Н.* // Неорг. матер. 2000. Т. 36. № 3. С. 369; *Gas'kov A.M., Romyantseva M.N.* // Inorg. Mater. 2000. V. 36. No. 3. P. 293.
2. *Christopher B.* // Sci. Reports. 2017. V. 7. No. 6053. P. 1.
3. *Singh H., Kumar A., Bansod B.S. et al.* // RSC Advances. 2018. V. 8. P. 3839.
4. *Droepenu E.K., Wee B.S., Chin S.F. et al* // Biointerface Res. Appl. Chem. 2022. V. 12. No. 3. P. 4261.
5. *Tsoutsouva M., Panagopoulos C.N., Papadimitriou D.* // Mater. Sci. Engin. B. 2011. V. 176. No. 6. P. 480.
6. *Pranav D., Kartik P., Kamlesh C.* // Proc. Technol. 2016. V. 23. P. 328.
7. *Skowronski L., Ciesielski A., Olszewska A.* // Materials (Basel). 2020. V. 13. No. 16. P. 3510.
8. *Sonima M., Mini V., Arun A.* // Nano Express. 2020. V. 1. No. 3. P. 1.
9. *Zoltan K., Csanad M., Tamas G.* // Catalysis Today. 2022. V. 397. P. 16.
10. *Poornajar M., Marashi P., Fatmehsari D.H.* // Ceram. Int. 2016. V. 42. No. 1. P. 173.
11. *Heitmann U., Westraadt J., O'Connell J. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. No. 36. P. 41149.
12. *Aljameel A.I., Ali M.K.M.* // J. Non-Oxide Glass. 2021. V. 13. No. 2. P. 21.
13. *Kidalov V., Dyadenchuk A., Bacherikov Y. et al* // Turk. J. Phys. 2020. V. 44. No. 1. P. 55.
14. *Wisiz G., Virt I., Sagan P. et al* // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. No. 253. P. 1.
15. *Белых М.А.* // Межвуз. сб. науч. тр. "Твердотельная электроника, микроэлектроника и наноэлектроника". Воронеж: Изд-во ВГТУ, 2020. С. 37.
16. *Пермяков Д.С., Белых М.А., Строгонов А.В.* // Межвуз. сб. науч. тр. "Микроэлектроника и наноэлектроника: актуальные проблемы". Воронеж: Изд-во ВГТУ, 2021. С. 4.
17. *Jian Lin* // Nature Commun. 2014. V. 5. No. 5714. P. 2.
18. *Коренблит И.Я., Шендер Е.Ф.* // УФН. 1989. Т. 157. № 2. С. 267; *Korenblit I.Ya., Shender E.F.* // Sov. Phys. Usp. 1989. V. 32. No. 2. P. 139.
19. *Hochli U.T., Knorr K., Loidl A.* // Adv. Phys. 1990. V. 39. P. 405.

Study of the sensitivity of moisture-sensitive structures with UV reduction on the basis of ZnO produced by the sol-gel method

D. S. Permyakov^{a, *}, M. A. Belykh^a, A. V. Strogonov^a

^a*Voronezh State Technical University, Voronezh, 394006 Russia*

**e-mail: Dima.P.S@yandex.ru*

A structure based on a thin-film nanocrystalline zinc oxide obtained by the sol-gel method on a flexible Kapton substrate has been developed. It has been established that its electrical resistance increases significantly under the influence of moisture contained in the air. When irradiated with ultraviolet radiation, the resistance of the structure decreases by almost two orders of magnitude. After the UV exposure finish, a long-term process of restoration of electrical conductivity is observed, which is described by the fractional-exponential Kohlrausch function.

УДК 538.975

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУР $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$

© 2023 г. О. В. Стогней^{1, *}, А. Н. Смирнов¹, А. В. Ситников¹, М. Н. Волочаев²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный технический университет”, Воронеж, Россия

²Институт физики имени Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук –
обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук”, Красноярск, Россия

*E-mail: sto.sci.vrn@gmail.com

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Методом ионно-лучевого распыления двух мишеней в среде аргона получены многослойные наноструктуры $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ отличающиеся друг от друга толщиной слоев Mg при одинаковой толщине слоев из ZrO_2 . Толщина одного бислоя $(\text{Mg} + \text{ZrO}_2)$ меняется от 3.6 до 8.5 нм. Установлено, что применение диоксида циркония предотвратило окисление фазы магния. Обнаружено наличие электрического порога перколяции при изменении морфологии магниевых слоев (переход от дискретной к сплошной морфологии) в результате увеличения толщины бислоя. Установлено изменение механизма электропереноса в многослойных наноструктурах $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ при переходе через порог перколяции.

DOI: 10.31857/S036767652370237X, EDN: GKJBXR

ВВЕДЕНИЕ

Водородная энергетика по-прежнему остается одним из основных альтернативных направлений развития энергетики, несмотря на ряд технических проблем, которые ограничивают область ее коммерческого применения. Одна из проблем – создание надежного метода безопасного хранения водорода в виде гидридов металла [1]. Одним из вариантов решения этой проблемы является использование наноструктурированных материалов на основе магния (легкого элемента, обеспечивающего высокую массовую долю адсорбируемого водорода в материале) [2]. Перспективными считаются многослойные наноструктуры, в которых слои магния перемежаются слоями диэлектрика-катализатора, например, системы Mg/NbO [3, 4]. К сожалению, магний, являясь химически активным элементом, окисляется в процессе формирования многослойной структуры даже при том условии, что его осаждение и осаждение оксида ниобия происходит не одновременно, а последовательно [3, 4]. Чем более тонкие слои магния (что желательно для улучшения кинетики адсорбции/десорбции водорода), тем в большей мере сказывается его окисление на свойствах структуры. Целью данной работы являлось исследование возможности получения многослойной

наноструктуры с неокисленным магнием за счет использования химически стойкого оксида – оксида циркония. При получении объектов исследования использовался оригинальный прием, позволявший плавно менять толщину магниевых слоев, поскольку оптимальной структурой для гидридообразования является многослойная структура с дискретными слоями магния, то есть со слоями, представляющими собой наноразмерные частицы магния, не контактирующие друг с другом.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Многослойные наноструктуры $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ (52 – количество бислоев) были получены методом ионно-лучевого распыления двух мишеней: металлической (Mg) и диэлектрической (ZrO_2). Распыляемые материалы последовательно осаждались на подложки, перемещающиеся по кругу вокруг мишеней, расположенных в центральной части вакуумной камеры. Осаждение слоев магния осуществлялось через экран с V-образным вырезом, который размещался между мишенью и подложкодержателем, что давало возможность в одном процессе напыления формировать магниевые слои различной толщины. Толщина слоев

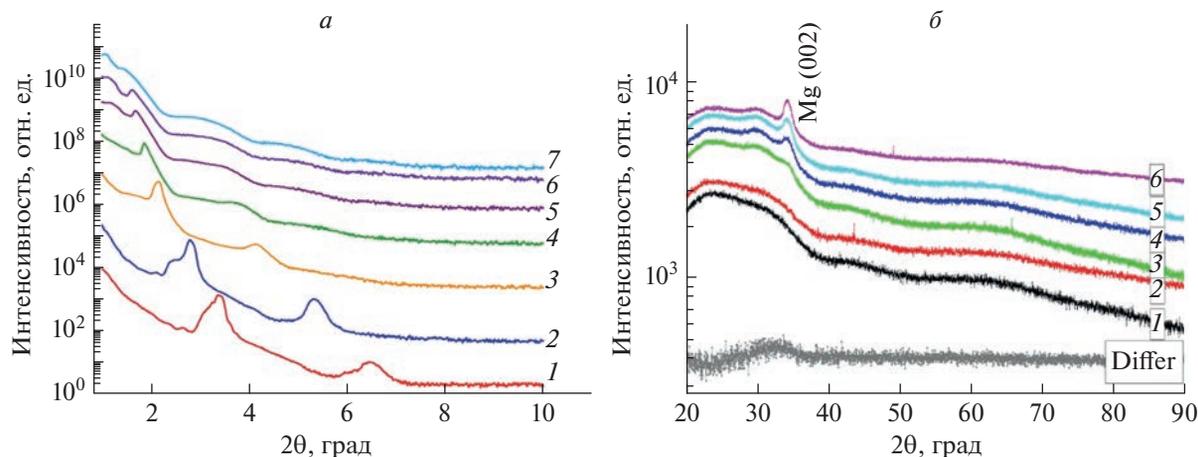


Рис. 1. Данные рентгеновской дифракции образцов многослойной структуры $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ с различной толщиной одного бислоя. Рентгеновская малоугловая рефлектометрия (а): 3.8 (1); 4.6 (2); 5.9 (3); 6.4 (4); 7.1 (5); 7.7 (6); 8.4 нм (7). Общая рентгеновская дифракция (б): 4.2 (1); 4.9 (2); 6.2 (3); 7.4 (4); 8 (5); 8.5 нм (6). Кривая “Differ” показывает разность между кривой 1 и фоном от чистой стеклянной подложки.

магния в каждом образце определялась его положением относительно экрана с V-образным окном. Те образцы, которые располагались напротив узкой части V-образного выреза в экране, имели минимальную толщину магниевых слоев. У образцов, находящихся напротив широкой части окна, толщина магниевых слоев была максимальной. Слои оксида циркония напылялись без экрана, поэтому их толщина во всех образцах была одинакова. В течение всего процесса напыления подложки совершили 52 оборота вокруг мишеней, следовательно, полученные образцы содержали 52 бислоя $(\text{Mg} + \text{ZrO}_2)$. Для исследований были получены образцы на подложках трех типов: ситалл, покрывное стекло и монокристаллический кремний. Образцы на ситалле использовались для исследования электрических свойств полученных многослойных наноструктур, образцы на стекле применялись для рентгеноструктурных исследований (общая дифракция), а образцы на монокристаллическом кремнии предназначались для малоугловой рентгеновской рефлектометрии.

Перед напылением камера вакуумировалась безмасляными средствами откачки до давления 10^{-6} Торр после чего напускался Ag (99.9995) до рабочего давления $8.2 \cdot 10^{-4}$ Торр. Структура полученных образцов исследовалась с помощью рентгенодифракционного анализа (дифрактометр D2 Phazer) в геометрии Брэгга–Брентано на длине волны 0.1541 нм и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп Hitachi HT7700). Утонение образцов, находящихся на ситалловой подложке, осуществлялось ионным пучком (FIB, Hitachi FB2100). Электрические свойства многослойных образцов исследовались с помощью двух-зондового потен-

циометрического метода. Зонды размещались на верхней поверхности многослойной структуры, электрический ток ориентировался вдоль слоев. Измерение температурных зависимостей электросопротивления образцов в интервале 77–273 К осуществлялось в проточном азотном криостате.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Многослойность полученных образцов подтверждается совокупностью экспериментальных данных. Прежде всего, данными малоугловой рентгеновской рефлектометрии. На рис. 1а приведены результаты малоугловой рентгеновской рефлектометрии образцов многослойной наноструктуры $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ с разной толщиной одного бислоя $(\text{Mg} + \text{ZrO}_2)$. Полученные зависимости характерны для многослойных наноструктур [5]. Смещение пиков в область малых углов соответствует увеличению толщины одного бислоя за счет увеличения толщины слоя магния.

Значение толщины бислоев в полученной многослойной структуре оценивалось двумя способами. Во-первых, были использованы данные малоугловой рефлектометрии (рис. 1а). Угловое положение максимума на рефлектограмме позволяет оценить значение периода многослойной структуры, на которой происходит рефракция рентгеновского излучения. Период модуляции D может быть определен как:

$$D = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (1)$$

где λ – длина волны излучения; n – порядок отражения; θ – угол наблюдаемого максимума.

Результаты, полученные для 10 образцов, аппроксимировались полиномом, что дало возмож-

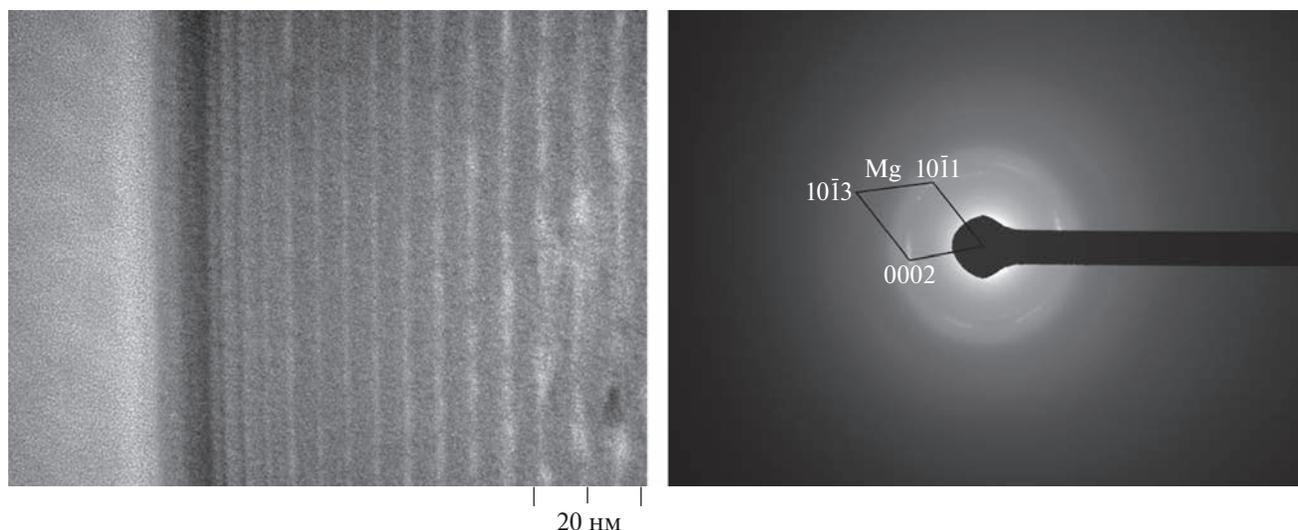


Рис. 2. Микрофотография поперечного среза и электронная дифракция многослойного образца $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ с рассчитанной толщиной бислоя 8 нм.

ность определить толщину одного бислоя для каждого образца.

Во-вторых, оценка толщины одного бислоя была осуществлена на основе данных растровой электронной микроскопии, которая позволила определить толщину всего многослойного образца. Деление этой величины на число слоев (число оборотов, которые совершил подложкодержатель вокруг мишеней в процессе напыления) дает толщину одного бислоя. Различие в величинах толщины бислоя, полученных разными методами, достигает 15%, тем не менее, это позволяет оперировать полученными значениями при анализе электрических свойств многослойных образцов. В соответствии со сделанной оценкой номинальная толщина бислоя $(\text{Mg} + \text{ZrO}_2)$ меняется в интервале значений 3.5–8.5 нм.

Дополнительным подтверждением того, что полученные образцы действительно являются многослойными, служит микрофотография поперечного среза многослойного образца $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ с рассчитанной толщиной бислоя 8 нм. Данные, полученные с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2), также свидетельствуют о том, что оценка толщины одного бислоя проведена корректно.

На рис. 1б приведены рентгеновские дифрактограммы многослойных образцов $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$, напыленных на стеклянные подложки, в исходном состоянии. Полученные дифрактограммы можно разделить на две группы: первая — рентгенограммы, на которых отсутствуют пики; вторая — рентгенограммы с одним дифракционным пиком.

Первая группа (рис. 1б, кривые 1, 2) характеризуется наличием широкого гало. Оно является суперпозицией двух гало: одно (20° – 28°) — соответствует стеклянной подложке, второе (28° – 34°) — соответствует аморфной фазе оксида циркония. На рис. 1б приведена кривая, обозначенная как “Differ”, представляющая собой разность интенсивности излучения, отраженного от образца 1 (образец на стеклянной подложке), и излучения, отраженного от чистой стеклянной подложки — фактически это сигнал от образца за вычетом сигнала от подложки. Очевидно наличие единственного гало в интервале углов, соответствующих угловому положению пика (111) в кристаллическом оксиде циркония.

Пленки чистого нестабилизированного оксида циркония, напыляемые с помощью ионно-лучевого распыления керамической мишени, как правило, формируются с неравновесной орторомбической структурой [6–8]. Если оксид циркония содержит какие-либо стабилизирующие добавки (чаще всего это иттрий), то, в зависимости от количества этих добавок, формируется моноклинная, тетрагональная или кубическая модификация [9, 10]. В нашем случае, дифракционные пики от кристаллического оксида циркония не наблюдаются в напыленных многослойных наноструктурах $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$. Более того, на электронной дифрактограмме, полученной от образца с толщиной бислоя 8 нм, также отсутствуют рефлексы от кристаллического оксида циркония (см. рис. 2). Это свидетельствует о том, что в многослойной структуре, сформированной в результате напыления, оксид циркония оказался не кристаллическим, а аморфным. Наличие аморфной структуры в напыленных пленках диоксида

циркония известный факт [11]. Для формирования неупорядоченной структуры в диоксиде циркония требуется лишь обеспечить эффективный отвод тепла от напыляемой пленки. По всей видимости, в нашем случае при напылении диоксида на вращающуюся подложку обеспечиваются условия достаточные для формирования аморфной структуры. Действительно, непосредственное осаждение атомов диоксида (кислорода и циркония), привносящих энергию на подложку, происходит в течение достаточно короткого времени (пока подложка находится в зоне распыления мишени, то есть около 52 с), при этом полный оборот подложки внутри камеры длится 420 с. Более того, формирование структуры диоксида осуществляется на металлической (магнневой) поверхности с высокой теплопроводностью, обеспечивающей быстрый отвод тепла. Что касается дифракционных пиков от фазы магния, то в образцах этой группы они не наблюдаются в виду малой толщины металлических прослоек.

На дифрактограммах второй группы (рис. 1б, кривые 3–6) помимо гало от оксида циркония присутствует пик, угловое положение которого соответствует 34 градусам. Интерпретировать принадлежность этого пика к какой-либо фазе достаточно сложно, однако, исходя из элементного состава образцов и метода их напыления логично предположить, что наблюдаемый пик – это результат отражения от кристаллографических плоскостей (002) магния. В пользу данного предположения свидетельствуют следующие соображения. Во-первых, магний является элементом с гексагональной решеткой. При напылении тонких пленок металлов с гексагональной структурой, как правило, происходит формирование текстуры. Следствием текстурированности является подавление интенсивности отражений от одних плоскостей и усиление интенсивности рентгеновского излучения, отражаемого от других плоскостей. Текстурированность пленок магния, полученных методами напыления, достаточно часто наблюдается в экспериментах. Так, текстуру наблюдали в напыленных тонких пленках чистого магния [12], в многослойных структурах Mg/NbO [3, 4], в пленках сплавов MgNi [13], в пленках твердых растворов Pd или La на основе магния [14, 15]. Во всех случаях отмечалось значительное усиление отражения от семейства плоскостей (002) и практически полное подавление интенсивности других рефлексов. Отражение (002) в магнии как раз должно проявляться при $2\theta = 34^\circ$. Во-вторых, как следует из дифрактограмм (рис. 1б), увеличение толщины бислоя (фактически, это происходит за счет увеличения толщины магнневых слоев) приводит к увеличению интенсивности дифракционного пика и уменьшению его ширины. В-третьих, на электронограмме от образца $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ с номинальной толщиной

бислоя 8 нм присутствуют рефлекс только от металлического магния (рис. 3). Исходя из этих данных можно утверждать, что наблюдаемый на дифрактограммах (рис. 1б) единственный пик соответствует отражению от семейства плоскостей (002) магния. Важно подчеркнуть, что каких-либо других дифракционных пиков, которые могли бы соответствовать оксиду магния нет ни на дифрактограммах (рис. 1), ни на электронограмме (рис. 2). Таким образом, дифракционные исследования показали, что в многослойных образцах $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ окисления магнневых слоев при формировании наноструктур методом напыления не происходит.

Исследование электрических свойств многослойных наноструктур $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$, в частности, зависимости удельного электросопротивления образцов от толщины бислоя (фактически от толщины магнневых прослоек), а также температурной зависимости сопротивления образцов при их отогреве от 77 К, позволил сделать вывод об определяющем влиянии толщины магнневых слоев на морфологию.

На рис. 3 представлена зависимость удельного сопротивления образцов $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ от толщины бислоя. Вид этой зависимости аналогичен зависимости сопротивления от концентрации металлической фазы в изотропных нанокомпозитных средах металл–диэлектрик [16]: имеется два практически линейных участка с высоким и низким сопротивлением, разделяемых переходной областью. Высокоомный участок соответствует композитам, в которых металлическая фаза представлена наногранулами, изолированными друг от друга в объеме диэлектрика. Низкоомное состояние характерно для композитов с металлической матрицей, в объеме которой распределены наноразмерные диэлектрические области. Переходная область в нанокомпозитах соответствует порогу перколяции, то есть той концентрации металлической фазы, при которой происходит образование перколяционного кластера вследствие слияния отдельных металлических гранул в проводящие цепочки. Мы полагаем, что аналогичная ситуация реализуется и в слоях магния многослойных образцов $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ при увеличении толщины металлических слоев.

При толщинах одного бислоя от 3.4 до 4 нм магнневые слои являются не сплошными, а дискретными (сформированными из отдельных наноразмерных гранул). В пользу этого говорит высокое удельное сопротивление образцов 10^2 – 10^3 Ом·м, а также вид температурной зависимости электросопротивления образцов этой группы (рис. 4). На рис. 4 приведены зависимости, измеренные при отогреве образцов от 77 до 273 К. Изменения сопротивления, происходящие в этом температурном интервале, обусловлены только особенно-

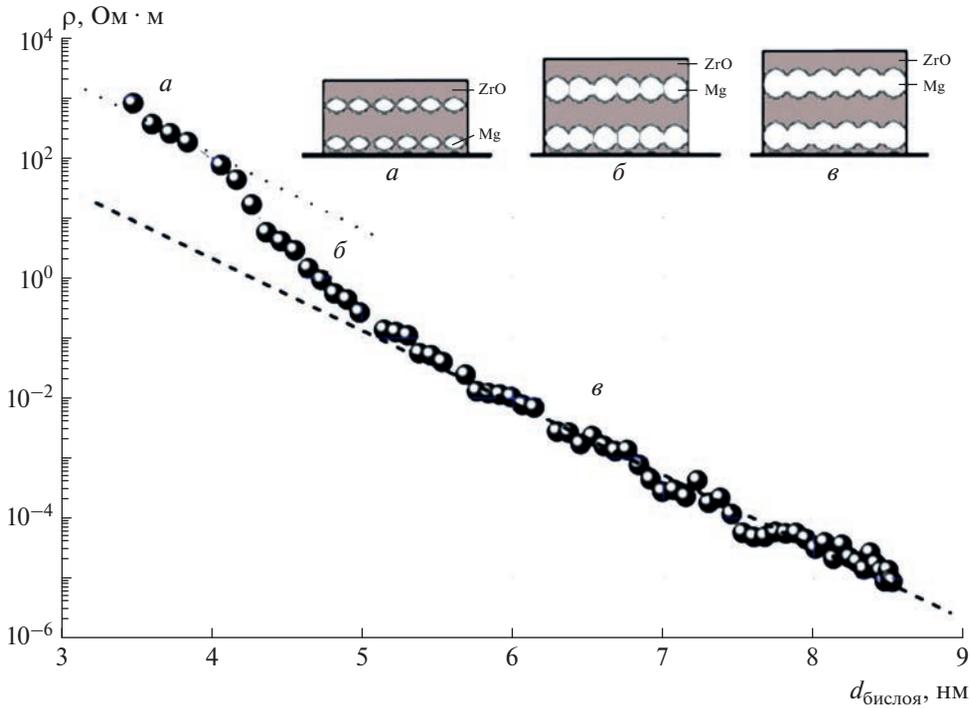


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления образцов многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ от толщины одного бислоя. На вставке показана схема структуры многослойных образцов (Mg/ZrO_2) : отдельно расположенные наногранулы в диэлектрическом объеме (а); гранулы магния сливаются и образуют сплошные слои с оксидными перегородками (порог перколяции) (б), образованы полностью проводящие слои магния (в).

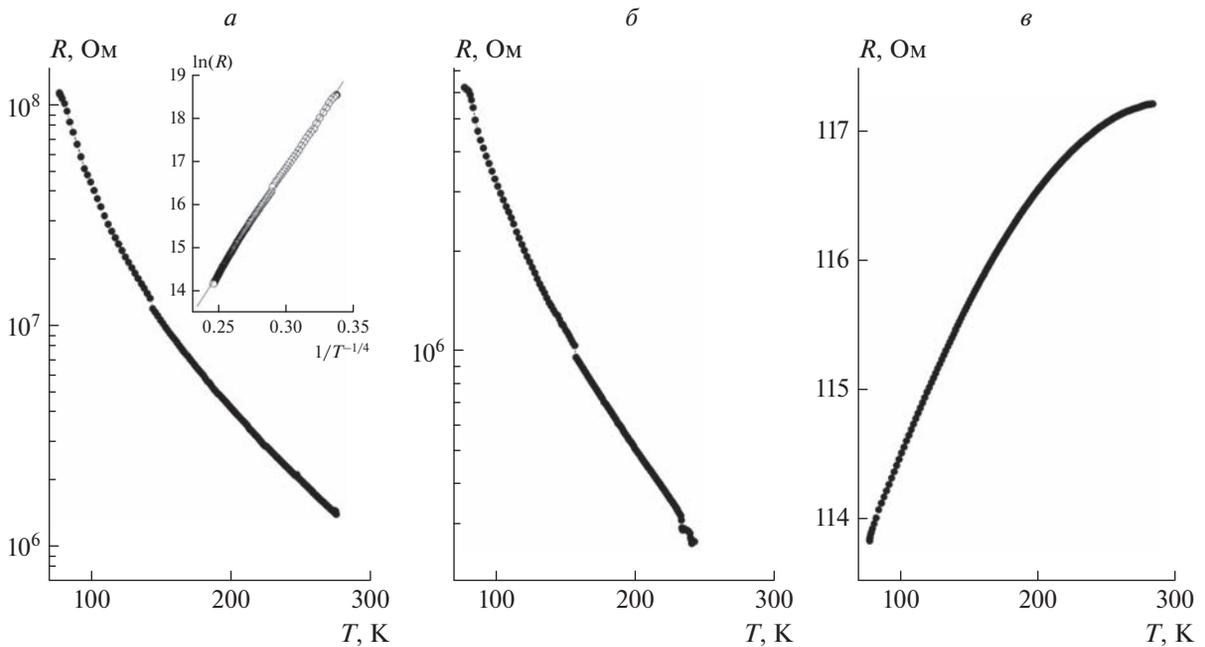


Рис. 4. Температурная зависимость сопротивления образцов многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ для разной толщины магниевых слоев: 3.6 (а); 4.4 (б); 5.9 нм (в).

стями механизма электропереноса в материале, поскольку возможные релаксационные процессы прошли во время естественного нахождения образцов при комнатной температуре. Очевид-

но, что в многослойном образце с толщиной одного бислоя 3.6 нм (рис. 4а) температурная зависимость сопротивления термоактивационная, а не металлическая. Подтверждением того, что слои магния не

являются сплошными при толщинах 3.6–4 нм является анализ температурной зависимости сопротивления в рамках модели Мотта для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка [17]. Эта проводимость реализуется посредством туннелирования электронов через локализованные состояния в запрещенной зоне полупроводника или диэлектрика, с энергиями близкими к уровню Ферми. Наличие такого механизма проводимости должно приводить к экспоненциальной зависимости сопротивления от температуры $R = R_0 \exp[(T/T_0)^{-1/4}]$. На вставке на рис. 4а приведена экспериментальная зависимость, перестроенная в координатах модели Мотта ($\ln R$ от $T^{-1/4}$). Очевидно, что зависимость линеаризуется в данных координатах, подтверждая прыжковый механизм переноса. То есть в образцах данной группы отсутствуют каналы с металлической проводимостью и перенос заряда осуществляется по дефектам диэлектрической фазы. На вставке “а” на рис. 3 показана гипотетическая морфология образцов $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ с минимальной толщиной бислоя. Следует подчеркнуть, что, несмотря на отсутствие дифракционных пиков от магния на рентгенограммах (кривые 1 и 2, рис. 1б), магний не растворяется в диоксиде циркония, а формирует дискретный слой с выраженной межфазной границей. В противном случае, пики на малоугловых рефлектограммах (рис. 1а) отсутствовали бы.

При толщинах бислоя больше 5 нм механизм переноса меняется принципиально и наблюдается положительный температурный коэффициент сопротивления (рис. 4в), что характерно для металлической проводимости. Это позволяет предполагать, что при таких толщинах магний формирует сплошные металлические слои, по которым и реализуется перенос заряда. На вставке “в” на рис. 3 приведена гипотетическая морфология образцов со сплошными слоями магния. Наличие сплошных слоев магния в многослойных образцах с большой толщиной бислоя (более 5 нм) подтверждается микрофотографией поперечного среза (рис. 2, светлые области).

Промежуточный интервал толщин бислоя (4–5 нм) соответствует электрическому порогу перколяции, то есть той толщине, при которой отдельные частицы магния в единичном слое начинают смыкаться друг с другом, формируя перколяционные кластеры. В этом интервале значений изменение сопротивления многослойной структуры при увеличении толщины происходит более резко, чем на линейных участках. В данном случае при увеличении толщины бислоя на один нм, удельное сопротивление уменьшается на три порядка (рис. 3) в отличие от участков “а” и “в”.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате последовательного напыления магния и диоксида циркония, осуществляемого в среде аргона ($8.2 \cdot 10^{-4}$ Торр), получена многослойная наноструктура $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ с неокисленными слоями магния наноразмерной толщины.

Размещение между распыляемой магниевой мишенью и подложками экрана с V-образным окном позволило напылить многослойную наноструктуру $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ с градиентом толщины магниевых слоев и постоянной толщиной слоев диоксида циркония. Толщина бислоя $(\text{Mg} + \text{ZrO}_2)$ в полученных многослойных образцах изменялась в пределах 3.5–8.5 нм.

Морфология магниевых слоев определяется их толщиной. Установлено, что при малых толщинах бислоя $(\text{Mg} + \text{ZrO}_2)$ 3.5–4 нм слои магния являются дискретными. Установлено наличие электрического порога перколяции в многослойной структуре $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$, соответствующего изменению морфологии магниевых слоев от дискретной – к сплошной.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках темы государственного задания (проект FZGM-2023-0006), а также в рамках проекта по соглашению № 075-15-2021-709 (уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321X0037; проведение контрольных измерений).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Murray P., Orehounig D., Grosspietsch K., Carmeliet J. // Appl. Energy. 2018. V. 231. P. 1285.
2. Lin X., Zhu Q., Leng H. et al. // Appl. Energy. 2019. V. 250. P. 1065.
3. Stognei O.V., Smirnov A.N., Sitnikov A.V., Semenenko K.I. // Solid State Commun. 2021. V. 330. Art. No. 114251.
4. Liu Jiangwen, Fu Yiyuan, Huang Wencheng // Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 6571.
5. Зубарев Е.Н. // УФН. 2011. Т. 181. № 5. С. 491; Zubarev E.N. // Phys. Usp. 2011. V. 54. No. 5. P. 473.
6. Sponchia G. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. P. 3393.
7. Francisco L., Sponchia G., Benedetti A. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. No. 9. P. 10362.
8. Trolliard G., Benmechta R., Mercurio D. // Acta Materialia. 2007. V. 55. P. 6011.
9. Головин Ю.И. Керамические материалы на основе диоксида циркония. М.: Техносфера, 2018. 358 с.
10. Thornton J.A. // J. Vac. Sci. Tech. 1986. V. 6. No. 4. P. 3059.
11. Ceresoli D., Vanderbilt D. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. Art. No. 125108.
12. Platzer-Björkman C., Mongstad T., Karazhanov S. et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2009. V. 1210. Art. No. 315.
13. Ouyang L.Z., Ye S.Y., Dong H.W., Zhu M. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. Art. No. 021917.

14. *Ouyang L., Qin F.X., Zhu M. et al. // J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. Art. No. 016110. терогенных системах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 352 с.
15. *Pasturel M., Slaman M., Schreuders H. et al. // J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. Art. No. 023515.
16. *Гриднев С.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Стогней О.В.* Нелинейные явления в нано- и микроге- 17. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в не- кристаллических веществах. Т. 1. М.: Мир, 1982. 368 с.

Structure and electrical properties of $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ multilayer nanostructures

O. V. Stognei^{a, *}, A. N. Smirnov^a, A. V. Sitnikov^a, M. N. Volochaev^b

^a*Voronezh State Technical University, Voronezh, 394006 Russia*

^b*Kirensky Institute of Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

**e-mail: sto.sci.vrn@gmail.com*

Multilayer $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ nanostructures differing from each other in the thickness of the Mg layers and the same thickness of the ZrO_2 layers were obtained by ion-beam sputtering of two targets in an argon. The thickness of one bilayer (Mg + ZrO_2) varies from 3.6 to 8.5 nm. It was found that the use of zirconium dioxide prevented the oxidation of the magnesium phase. The presence of an electric percolation threshold was found when the morphology of magnesium layers changes (transition from discrete to continuous) as a result of an increase in the bilayer thickness. A change of the electrotransport mechanism in the $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ multilayer nanostructures upon passing through the percolation threshold has been established.

УДК 538.935:538.975

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПЬЕЗОКЕРАМИКЕ В ОБЛАСТИ СЛАБЫХ ПОСТОЯННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

© 2023 г. И. А. Швецов¹ *, Н. А. Швецова¹, Е. И. Петрова¹, Д. И. Макарьев¹, А. Н. Рыбьянец¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
"Южный федеральный университет", Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: wbeg@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Изучены процессы пьезоэлектрической релаксации, происходящие в пьезоэлектрической керамике при воздействии слабых постоянных электрических полей. Прецизионные измерения пьезорезонансных спектров сегнетоэлектрической керамики системы ЦТС при различных направлениях приложенного постоянного электрического поля и поляризации были выполнены с использованием метода и программы анализа пьезоэлектрического резонанса для радиальной и толщинной резонансных мод колебаний пьезокерамических дисков. Выполнен качественный анализ временных зависимостей действительных и мнимых частей пьезоэлектрических постоянных исследованных пьезокерамических дисков, полученных в результате математической обработки последовательно измеренных пьезорезонансных спектров, и предложена физическая интерпретация результатов.

DOI: 10.31857/S0367676523702381, EDN: JYYADP

ВВЕДЕНИЕ

Исследование переходных процессов и релаксационных явлений в сегнетоэлектрической керамике и кристаллах при внешних воздействиях чрезвычайно важно, как для оценки свойств материалов, так и для практического использования этих материалов [1]. Исследование зависимостей упругих, пьезоэлектрических и электромеханических параметров сегнетоэлектрической керамики от внешнего электрического поля является сложной и неоднозначной задачей из-за временных изменений параметров, вызванных релаксационными процессами (трансформация объемного заряда, доменно-ориентационные процессы и т.д.). Стандартные методы, используемые для определения электрофизических параметров пьезоэлектриков [2, 3] непригодны для изучения релаксационных процессов, происходящих в сегнетоэлектрической керамике при воздействии внешних факторов. С другой стороны, для изучения доменной структуры и релаксационных процессов в сегнетоэлектрических материалах могут быть использованы современные ультразвуковые методы, а также электронная (СЭМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ) [3–5]. Однако эти методы терпят очевидную неудачу при изучении переходных процессов и релаксационных явлений в сегнетоэлектрической керамике под действием слабых постоянных электрических полей. Кроме того, эти методы не позволяют оценить комплексные параметры сегне-

токерамики, ответственные за несинфазный отклик материала на внешние воздействия. В наших предыдущих работах [6, 7] был описан новый автоматический метод изучения переходных и релаксационных процессов в сегнетоэлектрической керамике при воздействии внешних факторов. Последовательные измерения и анализ пьезорезонансных спектров для радиальной моды колебаний тонких пьезокерамических дисков позволили исследовать зависимости действительной и мнимой частей комплексных диэлектрических и электромеханических параметров сегнетоэлектрической керамики от времени под действием слабых постоянных электрических полей.

В данной работе исследованы процессы пьезоэлектрической релаксации, происходящие в пьезокерамике при воздействии слабого постоянного электрического поля. Прецизионные измерения пьезорезонансных спектров пьезокерамических элементов системы ЦТС при различных направлениях постоянного электрического поля и поляризации были выполнены с использованием метода и программы анализа пьезоэлектрического резонанса (PRAP) [8–10] для толщинной и радиальной мод колебаний тонких пьезокерамических дисков. Временные зависимости комплексных пьезоэлектрических параметров пьезокерамических элементов были получены в результате обработки последовательно измеренных пьезорезонансных спектров.

Стандарт IEEE по пьезоэлектричеству (1987) [2] рассматривает все свойства материала как действительные, оценивая механические и электрические потери независимо с использованием величин механической добротности Q_M и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$. Потери для коэффициента электромеханической связи полагаются равными нулю. Это приемлемо для пьезоэлектрических материалов с низкими потерями, таких как ЦТС, но может привести к значительным ошибкам, когда материалы имеют большие потери. В реальных материалах комплексный импеданс является результатом комплексных свойств материала [11].

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Программа PRAP [10], использованная в данной работе, анализирует импедансные спектры для определения комплексных свойств материалов и их зависимости от электрического поля. В этом программном обеспечении используется обобщенная форма метода Смита [12] для определения свойств пьезоматериалов для произвольного типа резонансных колебаний и метод обобщенных соотношений для радиальной моды [13], действительный для материалов с любой механической добротностью Q_M . Прецизионные измерения и анализ пьезорезонансных спектров для толщинной моды и радиальной мод колебаний тонких пьезокерамических дисков при постоянном поле проводились с помощью импеданс анализатора Agilent 4294A с интегрированным модулем постоянного напряжения (± 40 В). Измерения проводились в области слабых постоянных электрических полей, много меньших коэрцитивного поля. Модуль сбора данных PRAP для временного сканирования в постоянном электрическом поле использовался для получения и анализа спектров пьезоэлектрического резонанса.

Объектом исследования была выбрана сегнетомягкая пьезокерамика ПКР-1 состава $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$ [14, 15]. Этот состав относится к ромбоэдрической границе морфотропной области и характеризуется низким коэрцитивным полем ($E_C = 7.5$ кВ/см на частоте 50 Гц) и наличием как 90° - и 180° -ных тетрагональных, так и 71° -, 109° -, и 180° -ных ромбоэдрических доменов [14]. Для измерений использовались диски диаметром 6 мм и толщиной 0.21 мм из пьезокерамики, полученной методом горячего прессования. Пьезокерамические элементы предварительно поляризовались на воздухе при нагревании выше температуры Кюри ($\sim 340^\circ\text{C}$) путем приложения к воженным серебряным электродам постоянного электрического поля (~ 1 кВ/мм) с последующим охлаждением до комнатной температуры в течение 60 с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показан пример последовательных пьезорезонансных спектров (зависимости импеданса и фазы от частоты), измеренных для толщинной моды колебаний пьезокерамического диска со временем выборки 3 с. Последовательные измерения и обработка пьезорезонансных спектров с заданным временем выборки при воздействии постоянного электрического поля с помощью программы PRAP позволили получить временные зависимости соответствующих комплексных параметров экспериментальных образцов, обусловленные доменно-ориентационными и релаксационными процессами в сегнетоэлектрической керамике.

Мнимые и действительные части электромеханических параметров исследуемой пьезоэлектрической керамики, полученные с помощью анализа пьезорезонансных спектров, измеренных для толщинной моды колебаний до приложения постоянного электрического поля, приведены в табл. 1. Резонансная частота толщинной моды колебаний пьезокерамического диска составляла 11.3 МГц. Приведенные в таблице параметры использованы для расчета и анализа пьезоконстанты деформации h_{33} :

$$h_{33} = \frac{e_{33}}{\epsilon_{33}^S} = \frac{2d_{31}C_{13}^E + d_{33}C_{33}^E}{\epsilon_{33}^S},$$

где e_{33} — пьезоконстанта механического напряжения, ϵ_{33}^S — диэлектрическая проницаемость механически зажато образца, d_{31} — поперечный пьезоэлектрический модуль, d_{33} — продольный пьезоэлектрический модуль, C_{13}^E , C_{33}^E — компоненты тензора модулей упругости при постоянном электрическом поле.

Примеры временных зависимостей действительной h_{33}' и мнимой h_{33}'' частей пьезоконстанты деформации h_{33} , определяющей величину напряженности электрического поля при единичной деформации пьезоэлемента, полученные в результате анализа последовательных пьезорезонансных спектров под действием постоянного электрического поля различной полярности $E = \pm 200$ В/мм, показаны на рис. 2. Воздействие на предварительно поляризованные в сильном электрическом поле пьезокерамические образцы слабых постоянных электрических полей может приводить лишь к незначительным вариациям пьезоэлектрических постоянных пьезокерамики. В общем случае дополнительная поляризация предварительно поляризованной пьезоэлектрической керамики должна приводить к росту пьезоэлектрической константы h_{33}' , а его частичная деполяризация — к уменьшению. Эти изменения зависят от направления приложенного электрического поля и

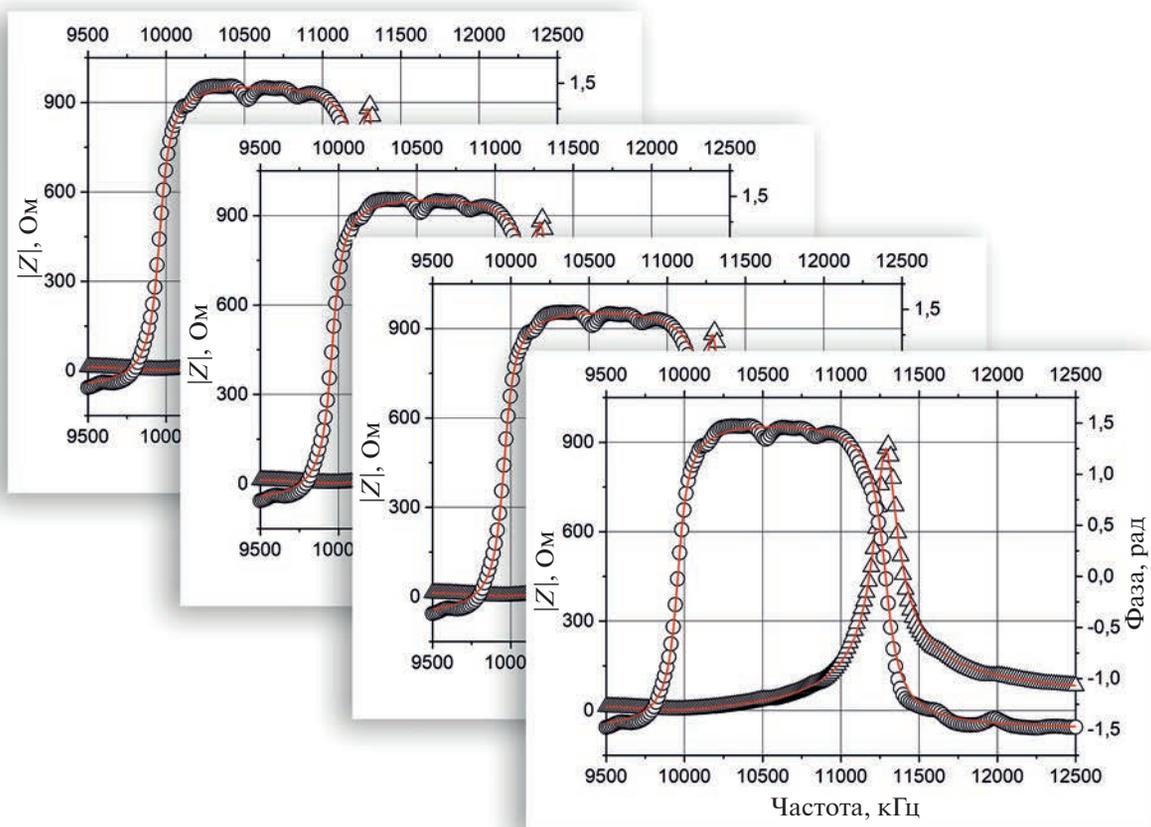


Рис. 1. Последовательные импедансные спектры и аппроксимации PRAP, измеренные для толщинной моды колебаний тонкого пьезокерамического диска.

определяются обратимыми поворотами 90°-ных тетрагональных и 71°-, 109°-ных ромбоэдрических доменов, а также движением носителей объемного заряда в пьезокерамике [15, 16].

При подаче положительного электрического поля E , направления остаточной поляризации

пьезокерамики P и поля E совпадают. Действительная часть пьезоэлектрической константы h_{33}^S резко возрастает в течение приблизительно 20 с (рис. 2а) за счет дополнительной поляризации пьезоэлектрической керамики в результате обратимых 90°-, 109°- и 71°-ных доменных переори-

Таблица 1. Комплексные электромеханические параметры пьезокерамики ПКР-1, при нулевом постоянном электрическом поле, измеренные на толщинной моде

Коэффициент электромеханической связи		Диэлектрическая проницаемость	
k_t^I	k_t^{II}	$\epsilon_{33}^S/\epsilon_0$	$\epsilon_{33}^{S//}/\epsilon_0$
0.51	$4.86 \cdot 10^{-5}$	242.9	11.8
Модули упругости при постоянной индукции D		Модули упругости при постоянном электрическом поле E	
$C_{33}^D, \text{Н/м}^2$	$C_{33}^{D//}, \text{Н/м}^2$	$C_{33}^E, \text{Н/м}^2$	$C_{33}^{E//}, \text{Н/м}^2$
$1.80 \cdot 10^{11}$	$2.16 \cdot 10^9$	$1.32 \cdot 10^{11}$	$1.60 \cdot 10^9$
Пьезоконстанты			
$e_{33}^I, \text{Кл/м}^2$	$e_{33}^{II}, \text{Кл/м}^2$	$h_{33}^S, \text{В/м}$	$h_{33}^{S//}, \text{В/м}$
10.09	0.185	$4.69 \cdot 10^9$	$1.42 \cdot 10^8$

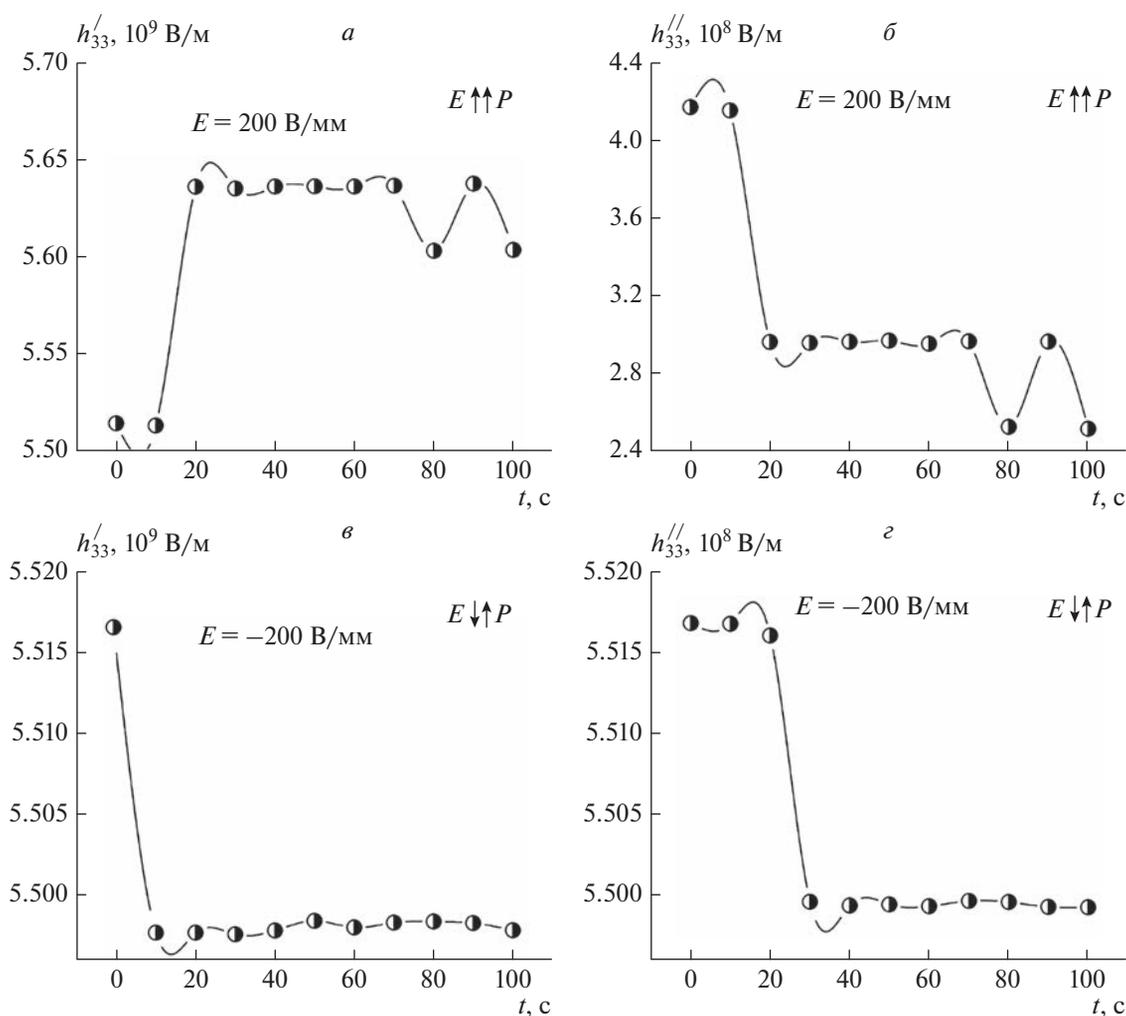


Рис. 2. Временные зависимости действительной h_{33}' и мнимой h_{33}'' частей пьезоконстанты h_{33} , полученные из анализа последовательных импедансных спектров толщинной моды колебаний тонкого пьезокерамического диска при приложении положительного $E = 200$ В/мм (а, б) и отрицательного $E = -200$ В/мм (в, г) электрического поля.

ентаций. Наблюдаемый рост h_{33}' сопровождается быстрым уменьшением мнимой части пьезоэлектрической константы h_{33}'' (рис. 2б), вызванным снятием неоднородных механических напряжений, возникших в результате предварительной поляризации пьезоэлектрической керамики.

Последующая осциллирующая зависимость действительной части пьезоконстанты h_{33}' от времени к установившемуся значению обусловлена частичными обратными 90° -, 109° - и 71° -ными доменными переориентациями, вызванными механическими напряжениями и экранированием приложенного поля носителями объемного заряда, препятствующими дальнейшей поляризации керамики. Релаксация мнимой части пьезоэлектриче-

ской константы h_{33}'' вызвана частичным снятием механических напряжений, вызванных 90° -, 109° - и 71° -ными обратимыми доменными переориентациями. Пульсации временных зависимостей, наблюдаемые на графиках, определяются отдельными актами доменных переориентаций.

Приложение к образцу отрицательного электрического поля E , направление которого противоположно остаточной поляризации P пьезоэлектрической керамики, приводит к резкому уменьшению действительной части пьезоэлектрической константы h_{33}' (рис. 2в) в течение приблизительно 20 с, обусловленному частичной деполаризацией пьезоэлектрической керамики, вызванной обратимыми 90° -, 109° - и 71° -ными доменными поворотами. Последующая релакса-

ция h'_{33} к установившемуся значению обусловлена обратными 90°, 109°- и 71°-ными доменными переориентациями и экранированием электрического поля носителями объемного заряда, которые препятствуют движению доменных стенок [15]. Уменьшение пьезоконстанты h'_{33} сопровождается резким убыванием ее мнимой части h''_{33} (рис. 2з), обусловленной снятием механических напряжений, вызванных начальной поляризацией пьезоэлектрической керамики, и последующей релаксацией к установившемуся значению, имеющей практически линейный характер.

Рисунок 3 иллюстрирует пьезорезонансный спектр, полученный в результате измерения частотных зависимостей импеданса и фазы для радиальной моды колебаний пьезокерамического диска.

Комплексные параметры исследованной пьезоэлектрической керамики, полученные в результате PRAP анализа пьезорезонансных спектров, измеренных для радиальной моды колебаний до приложения к образцу постоянного электрического поля, приведены в табл. 2. Частота резонансных колебаний пьезокерамического диска составила 374.8 кГц. Приведенные в таблице параметры использованы для расчета и анализа поперечного пьезомодуля:

$$d_{31} = \epsilon_{33}^T g_{31} = e_{31} (S_{11}^E + S_{12}^E) + e_{33} S_{13}^E,$$

где e_{31} , e_{33} – пьезоконстанты механического напряжения, ϵ_{33}^T – диэлектрическая проницаемость механически свободного образца, g_{31} – пьезоконстанта электрического напряжения, S_{11}^E , S_{12}^E , S_{13}^E – компоненты тензора упругих податливостей при постоянном электрическом поле.

Примеры зависимостей действительной и мнимой частей пьезоэлектрического модуля $|d_{31}|$ от времени, полученные в результате анализа последовательных пьезорезонансных спектров, изме-

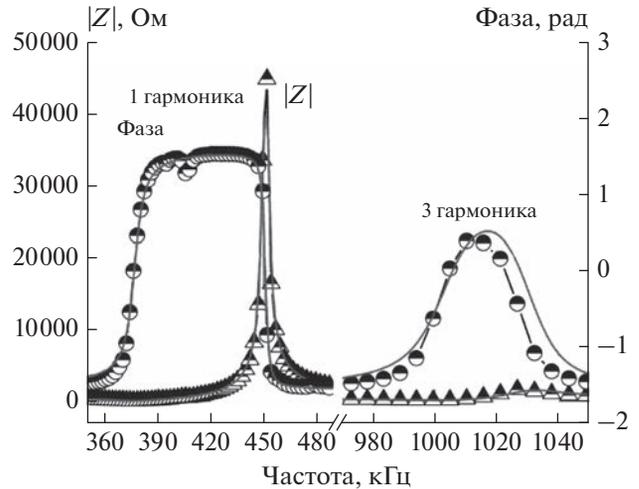


Рис. 3. Экспериментальный импедансный спектр и PRAP аппроксимация радиальной моды колебаний тонкого пьезокерамического диска, изготовленного из пьезокерамики ПКР-1.

ренных при воздействии постоянного электрического поля различной полярности $E = \pm 200$ В/мм, показаны на рис. 4 [7].

По аналогии с отмеченными выше изменениями пьезоэлектрической константы h_{33} , измеренной на толщинной моде колебаний тонкого пьезокерамического диска, дополнительная поляризация изначально поляризованной пьезоэлектрической керамики должна приводить к увеличению пьезоэлектрического модуля $|d_{31}|$, а частичная деполяризация – к уменьшению $|d_{31}|$.

При приложении к образцу постоянного электрического поля положительной полярности E направления остаточной поляризации пьезоэлектрической керамики P и поля E и совпадают. В этом случае наблюдается резкий рост действительной части пьезомодуля $|d'_{31}|$ в течение примерно 30 с (рис. 4а), вызванный дополнитель-

Таблица 2. Комплексные диэлектрические, упругие и пьезоэлектрические параметры пьезокерамики ПКР-1 при нулевом постоянном электрическом поле, измеренные на радиальной моде

Упругие податливости при постоянном электрическом поле E			
$S_{11}^{E/}$, м ² /Н	$S_{11}^{E//}$, м ² /Н	$S_{66}^{E//}$, м ² /Н	$S_{66}^{E//}$, м ² /Н
$1.1 \cdot 10^{-11}$	$1.15 \cdot 10^{-13}$	$2.76 \cdot 10^{-11}$	$-1.38 \cdot 10^{-13}$
Пьезомодуль		Диэлектрическая проницаемость	
$ d'_{31} $, Кл/Н	$ d''_{31} $, Кл/Н	ϵ_{33}^T , Ф/м	$\epsilon_{33}^{T//}$, Ф/м
$8.08 \cdot 10^{-11}$	$4.2 \cdot 10^{-12}$	$4.54 \cdot 10^{-9}$	$2.18 \cdot 10^{-10}$
Коэффициент электромеханической связи		Коэффициент Пуассона	
k'_p	k''_p	σ^P	$\sigma^{P/P}$
0.594392	0.01071	0.258513	0.006937

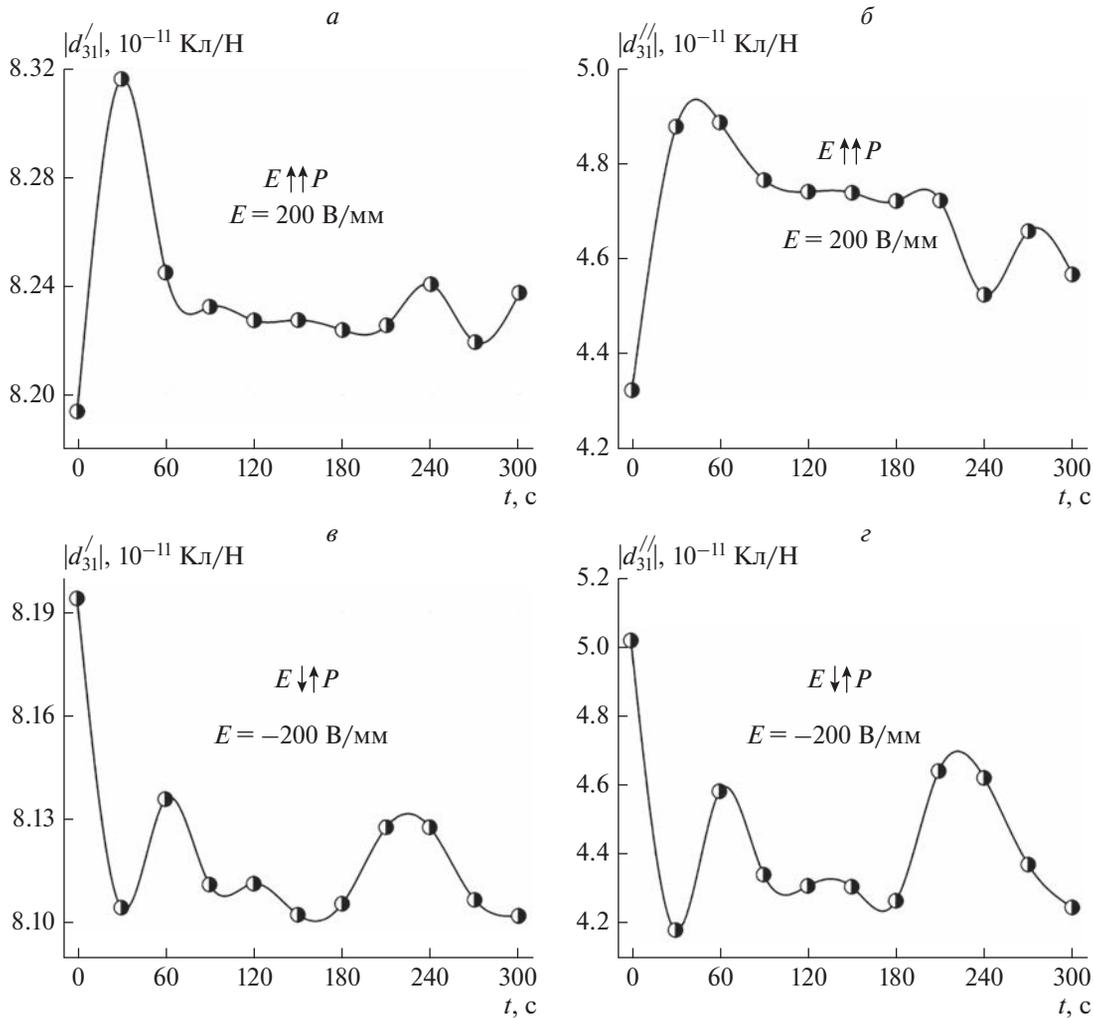


Рис. 4. Временные зависимости действительной $|d'_{31}|$ и мнимой $|d''_{31}|$ частей пьезомодуля, полученные из анализа последовательных импедансных спектров для радиальной моды колебаний тонкого пьезокерамического диска, при приложении положительного $E = 200$ В/мм (а, б) и отрицательного $E = -200$ В/мм (в, г) электрического поля.

ной поляризацией пьезоэлектрической керамики в результате обратимых 90° -, 109° - и 71° -ных доменных поворотов. Увеличение действительной части пьезоэлектрического модуля $|d'_{31}|$ сопровождается резким ростом его мнимой части $|d''_{31}|$ (рис. 4б), что вызвано появлением механических напряжений, возникающих в результате обратимых доменных переориентаций. Следующая за этим релаксация действительной части пьезоэлектрического модуля $|d'_{31}|$ к установившемуся значению обусловлена обратными поворотами 90° -ных (71° -, 109° -ных) доменов в исходное положение, вызванными механическими напряжениями и экранированием приложенного электрического поля носителями объемного заряда, препятствующими движению доменных стенок и дальнейшей поляризации пьезокерамики. На-

блюдаемая релаксация мнимой части пьезоэлектрического модуля $|d''_{31}|$ (рис. 4б) обусловлена снятием механических напряжений в результате обратных поворотов 90° -ных (71° -, 109° -ных) доменов.

Пульсации временных зависимостей, наблюдаемые на графиках (рис. 4), отражают отдельные акты доменных переключений, обусловленных снятием механических напряжений, вызванных начальной поляризацией пьезоэлектрической керамики, и последующей релаксацией к установившемуся значению, имеющей осциллирующий характер.

Приложение к образцу отрицательного электрического поля E , направление которого противоположно остаточной поляризации P пьезоэлектрической керамики, приводит к резкому уменьшению действительной части пьезоэлек-

трического модуля $|d'_{31}|$ (рис. 4б) в течении приблизительно 30 с, обусловленному частичной деполяризацией пьезоэлектрической керамики, вызванной обратимыми 90° -, 109° - и 71° -ными доменными поворотами. Последующая релаксация пьезоэлектрического модуля $|d'_{31}|$ к установившемуся значению имеет пульсирующий характер, обусловленный обратными 90° -, 109° - и 71° -ными доменными переориентациями и экранированием электрического поля носителями объемного заряда, которые препятствуют движению доменных стенок [3, 15]. Уменьшение действительной части пьезоэлектрического модуля $|d'_{31}|$ сопровождается уменьшением его мнимой части $|d''_{31}|$ (рис. 4з), обусловленной снятием механических напряжений, вызванных начальной поляризацией пьезоэлектрической керамики, и последующей релаксацией к установившемуся значению, имеющей осциллирующий характер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований установлено, что релаксационный характер временных зависимостей комплексной пьезоконстанты h_{33} и пьезомодуля d_{31} пьезоэлектрической керамики при воздействии слабого постоянного электрического поля обусловлен обратимыми 90° -, 109° - и 71° -ными доменными поворотами, а также процессами экранирования приложенного электрического поля подвижными носителями заряда.

Показано, что разработанный метод, основанный на анализе экспериментальных пьезорезонансных спектров, допускает измерение минимальных изменений комплексных параметров пьезокерамики при воздействии слабых электрических полей и позволяет уточнить механизмы релаксационных и нелинейных процессов, происходящих в пьезокерамике при учете несинфазного отклика пьезоэлектрического материала на внешние воздействия.

Результаты, полученные в настоящей работе, хорошо согласуются с данными, представленными

ми в работах [3, 15], посвященных ультразвуковому исследованию доменно-ориентационных процессов в сегнетомягких пьезокерамиках при воздействии постоянного электрического поля.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-11-00302).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гріднев С.А., Ситников А.В., Стогней О.В., Калинин Ю.Е. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 351 с.
2. IEEE Standard on piezoelectricity. ANSI/IEEE Std. 176-1987. N.Y.: The Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1987.
3. Rybaniets A., Motsarenko T., Goland V., Kushkuley L. // Proc. USE2007 (Tsukuba, 2007). P. 1909.
4. Esin A.A., Alikin D.O., Turygin A.P. et al. // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. No. 7. Art. No. 074101.
5. Turygin A.P., Alikin D.O., Abramov A.S. et al. // Ferroelectrics. 2017. V. 508. No. 1. P. 77.
6. Shvetsova N.A., Shcherbinina S.A., Shvetsov I.A. et al. // Ferroelectrics. 2021. V. 576. No. 1. P. 100.
7. Shvetsov I.A., Shvetsova N.A., Shcherbinina S.A. et al. // Ferroelectrics. 2021. V. 576. No. 1. P. 94.
8. Alguero M., Alemany C., Pardo L., Gonzalez A.M. // J. Amer. Ceram. Soc. 2004. V. 87. No. 2. P. 209.
9. Rybaniets A.N., Chang S.-H., Theerakulpisut S. // In: Advanced materials – studies and applications. N.Y.: Nova Science Publishers Inc., 2015. P. 147.
10. <https://www.tasitechnical.com/prap>.
11. Holland R. // IEEE Trans. Sonics Ultrason. 1976. V. 14. No. 1. P. 18.
12. Smits J.G. // IEEE Trans. Sonics Ultrason. 1976. V. 23. No. 6. P. 393.
13. Alemany C., Pardo L., Jimenez D. et al. // J. Physics D. 1994. V. 27. P. 148.
14. Konstantinov G.M., Rybaniets A.N., Konstantinova Y.B. et al. // In: Advanced materials: manufacturing, physics, mechanics and applications. N.Y.: Springer Proc. Phys, 2016. P. 229.
15. Shvetsova N.A., Lugovaya M.A., Shvetsov I.A. et al. // Proc. 2015 Int. Conf. "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications". N.Y.: Nova Science Publishers Inc., 2016. P. 415.
16. Zhao D., Thomas L., Gelinck G. et al. // Nature Commun. 2019. V. 10. No. 6. Art. No. 2547.

Piezoelectric relaxation in piezoceramics in weak electric fields

I. A. Shvetsov^{a, *}, N. A. Shvetsova^a, E. I. Petrova^a, D. I. Makarev^a, A. N. Rybaniets^a

^aInstitute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: wbeg@mail.ru

We study the processes of piezoelectric relaxation that occur in piezoelectric ceramics under the influence of weak constant electric fields. Precise measurements of the piezoresonance spectra of the ferroelectric ceramics of the PZT system at various directions of the applied constant electric field and polarization were performed using the method and program for the analysis of piezoelectric resonance for the radial and thickness resonant vibration modes of piezoceramic disks. A qualitative analysis of the time dependences of the real and imaginary parts of the piezoelectric constants of the studied piezoceramic disks obtained because of mathematical processing of sequentially measured piezoresonance spectra was carried out, and a physical interpretation of the results was proposed.

УДК 53.097:537.226.4

НЕЛИНЕЙНЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПЬЕЗОКЕРАМИКЕ В ОБЛАСТИ СЛАБЫХ ПОСТОЯННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

© 2023 г. Н. А. Швецова^{1, *}, И. А. Швецов¹, Е. И. Петрова¹, А. Н. Резниченко¹, А. Н. Рыбьянец¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Южный федеральный университет”, Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: nashvecova@sfedu.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Изучены эффекты пьезоэлектрического гистерезиса и релаксации, индуцированные слабым постоянным электрическим полем в сегнетоэлектрической керамике. С использованием метода и программы пьезоэлектрического резонансного анализа выполнены прецизионные измерения спектров импеданса для толщинных и радиальных колебаний тонких пьезокерамических дисков при различных поляриностях приложенного постоянного электрического поля и поляризации пьезокерамики. Проведен анализ полевых и временных зависимостей комплексных пьезоэлектрических констант пьезокерамики, полученных путем обработки последовательно измеренных спектров импеданса, и предложена физическая интерпретация результатов.

DOI: 10.31857/S0367676523702393, EDN: AERNED

ВВЕДЕНИЕ

Исследование процессов доменных переориентаций в сегнетоэлектрической керамике и кристаллах под действием постоянного электрического поля чрезвычайно важно как для оценки свойств материалов, так и для практического использования этих материалов в ультразвуковых преобразователях, пьезоэлектрических сенсорах и актюаторах [1]. Изучение зависимостей упругих, пьезоэлектрических и электромеханических параметров сегнетокерамики от электрического поля представляет собой сложную и неоднозначную задачу из-за временных изменений параметров, вызванных переходными процессами (релаксация пространственного заряда, процессы доменной ориентации и др.). Стандартные методы исследования полевых зависимостей свойств сегнетоэлектриков (измерение петель гистерезиса и тока, обратной диэлектрической проницаемости и др.) широко используются для оценки спонтанной и остаточной поляризации, а также для изучения процесса доменных переориентаций в сильных электрических полях [2, 3]. Современные ультразвуковые методы, а также электронная (СЭМ) и атомно-силовая (АСМ) микроскопия позволяют оценить доменную структуру сегнетоэлектриков и ее эволюцию под внешними воздействиями [4–6]. Однако эти методы явно не работают при изучении нелинейных

процессов и релаксационных явлений в сегнетокерамике под действием слабых постоянных электрических полей. Кроме того, эти методы не позволяют оценить комплексные параметры сегнетокерамики, ответственные за несинфазный отклик материала на внешние воздействия, а также их зависимости от электрического поля.

В наших предыдущих работах [7, 8] мы предложили новый метод исследования релаксационных и переходных процессов в сегнетоэлектрической керамике при внешних воздействиях, основанный на измерении и анализе спектров импеданса. Последовательные прецизионные измерения и анализ пьезорезонансных спектров толщинной и радиальной мод колебаний тонких пьезокерамических дисков позволили получить временные и полевые зависимости комплексных диэлектрических параметров сегнетокерамики под действием слабых постоянных электрических полей.

В настоящей работе исследовались эффекты пьезоэлектрического гистерезиса и релаксации в сегнетоэлектрической керамике, индуцированные слабым постоянным электрическим полем. Прецизионные измерения импедансных спектров толщинных и радиальных колебаний тонких пьезокерамических дисков при различных поляриностях приложенного постоянного электрического поля проводились с использованием метода и программы пьезоэлектрического резонансного анализа (PRAP) [9].

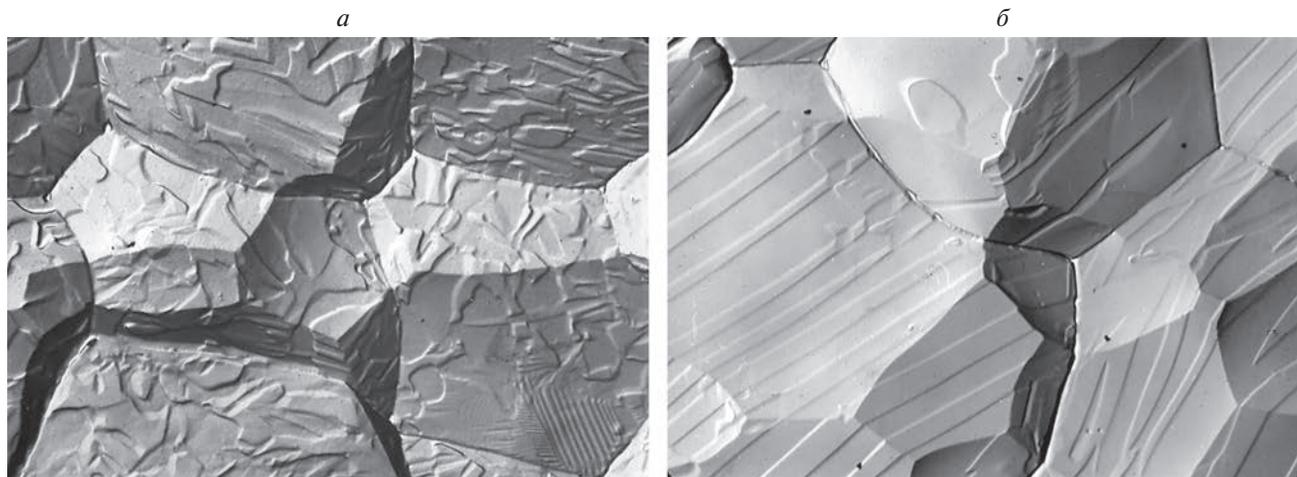


Рис. 1. Микрофотография доменной структуры зерен пьезокерамики $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$, выявленной термическим травлением, до (а) и после (б) поляризации.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Последовательные прецизионные измерения и анализ спектров пьезоэлектрического резонанса при воздействии постоянного электрического поля были выполнены с использованием анализатора импеданса Agilent 4294A с интегрированным модулем постоянного напряжения (± 40 В). Модуль сбора данных PRAP для временного сканирования в постоянном электрическом поле использовался для получения и анализа спектров пьезоэлектрического резонанса. Измерения проводились в области слабых постоянных электрических полей, значительно меньших коэрцитивного поля. Шаг изменения постоянного напряжения был установлен равным 20 В при числе циклов, равным 5. Время выборки импедансных спектров было выбрано равным 3 с.

Объектом исследования была выбрана сегнетомягкая пьезокерамика на основе ЦТС состава $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$ [10], принадлежащая к ромбоэдрической границе области морфотропного фазового перехода, характеризующаяся малым коэрцитивным полем E_C (7.5 кВ/см при частоте 50 Гц) и наличием как 90° - и 180° -ых тетрагональных, так и 180° -, 109° - и 71° -ных ромбоэдрических доменов. Для экспериментов использовались тонкие диски, изготовленные из горячепрессованной пьезокерамики, диаметром 6 мм и толщиной 0.21 мм. Пьезокерамические элементы поляризовались на воздухе путем приложения к серебряным электродам постоянного электрического поля (~ 1 кВ/мм) при нагреве выше температуры Кюри ($\sim 340^\circ\text{C}$) и охлаждении до комнатной температуры. Микроструктуру и доменную структуру образцов пьезокерамики ис-

следовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (JEOL JSM-6390LA).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведены микрофотографии доменной структуры зерен пьезокерамики $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$ до и после поляризации, выявленной термическим травлением, полученные с помощью электронного микроскопа с использованием техники реплик. На микрофотографии представлен вид сверху пьезокерамического диска в направлении приложения поляризующего поля.

Поверхность кристаллитов у выхода положительного конца 180° -ных доменов травится быстрее, чем отрицательных, а скорость травления 90° -ных доменов оказывается промежуточной. Как видно из рисунка, поляризация приводит к полной реализации всех 180° -ных доменных поворотов и исчезновению встречных 180° -ных доменов (рис. 1а). Доменная структура зерен поляризованной пьезокерамики характеризуется наличием пластинчатых 90° -ных тетрагональных, а также 109° - и 71° -ных ромбоэдрических доменов (рис. 1б).

Примеры импедансных спектров (зависимости импеданса и фазы от частоты) для радиальной (а) и толщинной (б) мод колебаний тонкого пьезокерамического диска ПКР-1 приведены на рис. 2.

Анализ полученных пьезорезонансных спектров с использованием программы PRAP позволяет получить соответствующие комплексные упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические параметры исследованных образцов поляризованной пьезокерамики. Последовательные измерения и анализ спектров пьезоэлектрического резо-

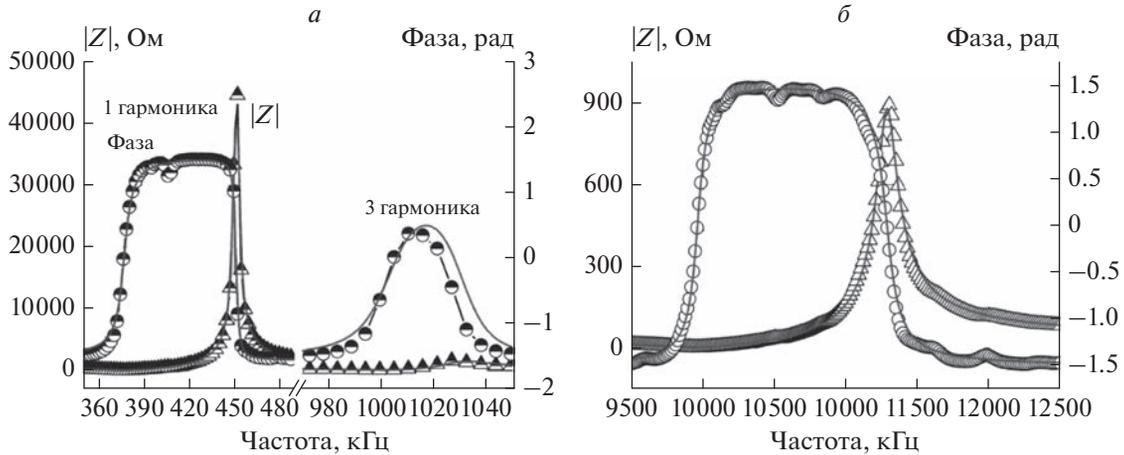


Рис. 2. Экспериментальные спектры импеданса и аппроксимации PRAP для радиальной (а) и толщинной (б) колебательных мод пьезокерамического диска.

нанса при воздействии постоянного электрического поля позволяет получить полевые зависимости комплексных параметров пьезокерамики.

В табл. 1 приведены комплексные параметры исследуемой пьезокерамики, полученные с помощью PRAP анализа импедансного спектра, измеренного до приложения постоянного электрического поля, для радиальной моды колебаний тонких пьезокерамических дисков (рис. 2а). Резонансная частота элемента пьезокерамики составляла 374.8 кГц. Приведенные в таблице параметры использованы для расчета и анализа поперечного пьезомодуля d_{31} :

$$d_{31} = \epsilon_{33}^T g_{31} = e_{31} (S_{11}^E + S_{12}^E) + e_{33} S_{13}^E,$$

где e_{31} , e_{33} – пьезоконстанты механического напряжения, ϵ_{33}^T – диэлектрическая проницаемость механически свободного образца, g_{31} – пьезоконстанта электрического напряжения, S_{11}^E , S_{12}^E , S_{13}^E –

компоненты тензора упругих податливостей при постоянном электрическом поле.

Комплексные параметры исследуемой пьезоэлектрической керамики, полученные с использованием анализа пьезорезонансных спектров, измеренных до приложения постоянного электрического поля, для толщинной моды колебаний (рис. 2б) приведены в табл. 2. Резонансная частота пьезокерамического элемента составляла 11.3 МГц. Приведенные в таблице параметры использованы для расчета и анализа пьезоконстанты механического напряжения e_{33} :

$$e_{33} = h_{33} \epsilon_{33}^S = 2d_{31} C_{13}^E + d_{33} C_{33}^E,$$

где e_{33} – пьезоконстанта механического напряжения, h_{33} – пьезоконстанта деформации, ϵ_{33}^S – диэлектрическая проницаемость механически зажатого образца, d_{31} – поперечный пьезоэлектрический

Таблица 1. Комплексные электромеханические параметры пьезокерамики $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$, измеренные на радиальной моде колебаний при нулевом постоянном электрическом поле

Коэффициент электромеханической связи радиальной моды колебаний		Диэлектрическая проницаемость механически свободного образца	
k_p'	k_p''	$\epsilon_{33}^T, \Phi/\text{м}$	$\epsilon_{33}^{T//}, \Phi/\text{м}$
0.594392	0.01071	$4.54 \cdot 10^{-9}$	$2.18 \cdot 10^{-10}$
Упругие податливости при постоянном электрическом поле			
$S_{11}^{E/}, \text{м}^2/\text{Н}$	$S_{11}^{E//}, \text{м}^2/\text{Н}$	$S_{66}^{E/}, \text{м}^2/\text{Н}$	$S_{66}^{E//}, \text{м}^2/\text{Н}$
$1.1 \cdot 10^{-11}$	$1.15 \cdot 10^{-13}$	$2.76 \cdot 10^{-11}$	$-1.38 \cdot 10^{-13}$
Поперечный пьезомодуль		Коэффициент Пуассона	
$ d_{31}' , \text{Кл}/\text{Н}$	$ d_{31}'' , \text{Кл}/\text{Н}$	σ^P	$\sigma^{//P}$
$8.08 \cdot 10^{-11}$	$4.2 \cdot 10^{-12}$	0.258513	0.006937

Таблица 2. Комплексные электромеханические параметры пьезокерамики $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$, измеренные на толщинной моде колебаний при нулевом постоянном электрическом поле

Коэффициент электромеханической связи		Диэлектрическая проницаемость	
k_t'	k_t''	$\epsilon_{33}^S/\epsilon_0$	$\epsilon_{33}^{S//}/\epsilon_0$
0.51	$4.86 \cdot 10^{-5}$	242.9	11.8
Модули упругости при постоянной индукции D		Модули упругости при постоянном электрическом поле E	
$C_{33}^{D//}$, Н/м ²	$C_{33}^{D''}$, Н/м ²	$C_{33}^{E/}$, Н/м ²	$C_{33}^{E''}$, Н/м ²
$1.80 \cdot 10^{11}$	$2.16 \cdot 10^9$	$1.32 \cdot 10^{11}$	$1.60 \cdot 10^9$
Пьезоконстанты			
e_{33}' , Кл/м ²	e_{33}'' , Кл/м ²	h_{33}' , В/м	h_{33}'' , В/м
10.09	0.185	$4.69 \cdot 10^9$	$1.42 \cdot 10^8$

модуль, d_{33} – продольный пьезоэлектрический модуль, C_{13}^E, C_{33}^E – компоненты тензора модулей упругости при постоянном электрическом поле.

На рис. 3 показан пример полевых зависимостей комплексного пьезоэлектрического модуля d_{31} пьезокерамики от постоянного поля. Положительные значения постоянного электрического поля E соответствуют противоположным направлениям начальной поляризации пьезокерамики P и приложенного поля E . Изменения действительной части пьезомодуля $|d_{31}'|$ в этом случае определяются, главным образом, частичной деполяризацией сегнетоэлектрической керамики и усилением пьезоэлектрического взаимодействия доменов в деполяризованной пьезокерамике.

Частичная деполяризация пьезоэлектрической керамики при противоположных направлениях остаточной поляризации P и приложенного постоянного поля E приводит к наблюдаемому увеличению $|d_{31}'|$ (рис. 3а) в результате обратимых 71°, 90°- и 109°-ных поворотов доменов. Реализуемые в этом случае доменные переориентации также вызывают снятие дополнительных механических напряжений, приводящее к падению $|d_{31}''|$ (рис. 3б).

В свою очередь, при совпадающих направлениях приложенного поля E и остаточной поляризации P (отрицательные значения приложенного поля E) происходит дополнительная поляризация сегнетоэлектрической керамики в результате обратимых 90°- (71°, 109°-ных) поворотов доменов, вызывающих дополнительные механические напряжения, что приводит к наблюдаемому увеличению $|d_{31}'|$ и $|d_{31}''|$ (рис. 3а и 3б).

Полученные зависимости имеют типичный гистерезисный характер, вызванный, в основном, процессами доменной релаксации, а наблюдаемые

наклоны и асимметрия петель гистерезиса обусловлены начальной поляризацией пьезоэлектрического элемента и направлением приложенного постоянного электрического поля.

Процессы релаксации объемного заряда, отмеченные в [11–13], в настоящем случае являются малозначительными из-за используемых значений постоянного электрического поля и времени выборки (~3 с) последовательных импедансных спектров.

Полевые зависимости действительной e_{33}' и мнимой e_{33}'' частей пьезоэлектрической константы e_{33} приведены на рис. 3в и 3г. Положительные значения E в данном случае соответствуют противоположным направлениям приложенного постоянного электрического поля E и начальной поляризации P пьезокерамики. Зависимость e_{33}' в нашем случае аномальна (увеличение пьезоконстанты при частичной деполяризации пьезокерамики) и определяется рядом факторов: усилением пьезоэлектрического взаимодействия доменов, вызванным обратимыми 90°, 109°- и 71°-ными поворотами доменов, а также аномальным увеличением диэлектрической проницаемости керамики ϵ_{33}^S .

Пьезоэлектрическая постоянная e_{33} может быть выражена следующим образом [2]:

$$e_{33} = k_t (C_{33}^D)^{1/2} \epsilon_{33}^S,$$

где C_{33}^D – модуль упругости при постоянной электрической индукции D , ϵ_{33}^S – диэлектрическая проницаемость механически зажатого образца, а k_t – коэффициент электромеханической связи толщинной моды колебаний. Поскольку C_{33}^D и k_t очевидно уменьшаются при деполяризации пьезокерамики [11], наблюдаемое увеличение дей-

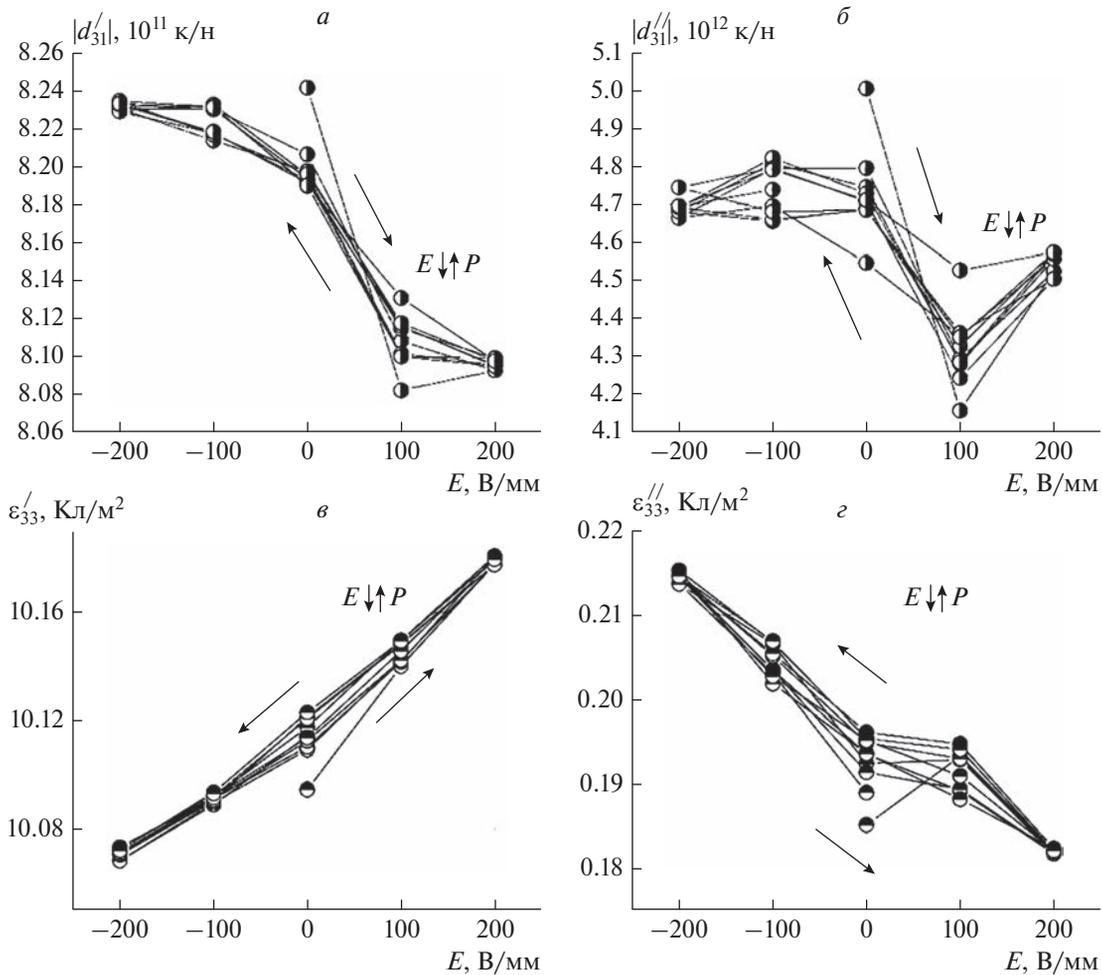


Рис. 3. Экспериментальные зависимости действительной $|d'_{31}|$ (а) и мнимой $|d''_{31}|$ (б) частей пьезоэлектрического модуля d_{31} , а также действительной e'_{33} (в) и мнимой e''_{33} (г) частей пьезоконстанты e_{33} от постоянного электрического поля E для толщинной и радиальной мод колебаний пьезокерамического диска, полученные в результате анализа последовательных спектров импеданса.

ствительной части e'_{33} при противоположных направлениях E и P (рис. 3в) обусловлено, главным образом, указанным ростом диэлектрической проницаемости ϵ_{33}^S при деполяризации керамики (диэлектрическая проницаемость исследованной пьезокерамики ϵ_{33}^S существенно возрастает при деполяризации ($\epsilon \gg \epsilon_{33}^S$) [10]).

Частичная деполяризация пьезокерамики в этом случае приводит также к снятию механических напряжений в результате обратимых 90° -, 71° -, и 109° -ных доменных поворотов и обуславливает наблюдаемое уменьшение мнимой части e''_{33} (рис. 3г).

В свою очередь, дополнительная поляризация пьезокерамики при совпадающих направлениях приложенного электрического поля E и исход-

ной поляризации P приводит к уменьшению e'_{33} и росту e''_{33} из-за обратимых 90° -, 71° - и 109° -ных поворотов доменов, появления механических напряжений и ослабления “зажатия” (пьезоэлектрического взаимодействия) доменов [1, 11].

Примеры временных зависимостей действительной e'_{33} и мнимой e''_{33} частей пьезоэлектрической константы e_{33} , полученные путем анализа последовательно измеренных импедансных спектров в постоянном электрическом поле различной полярности $E = \pm 200$ В/мм показаны на рис. 4. Следует отметить, что пьезокерамические образцы предварительно поляризовались в сильном постоянном электрическом поле, поэтому воздействие слабого электрического поля может приводить лишь к незначительным изменениям пьезоэлектрических постоянных пьезокерамики.

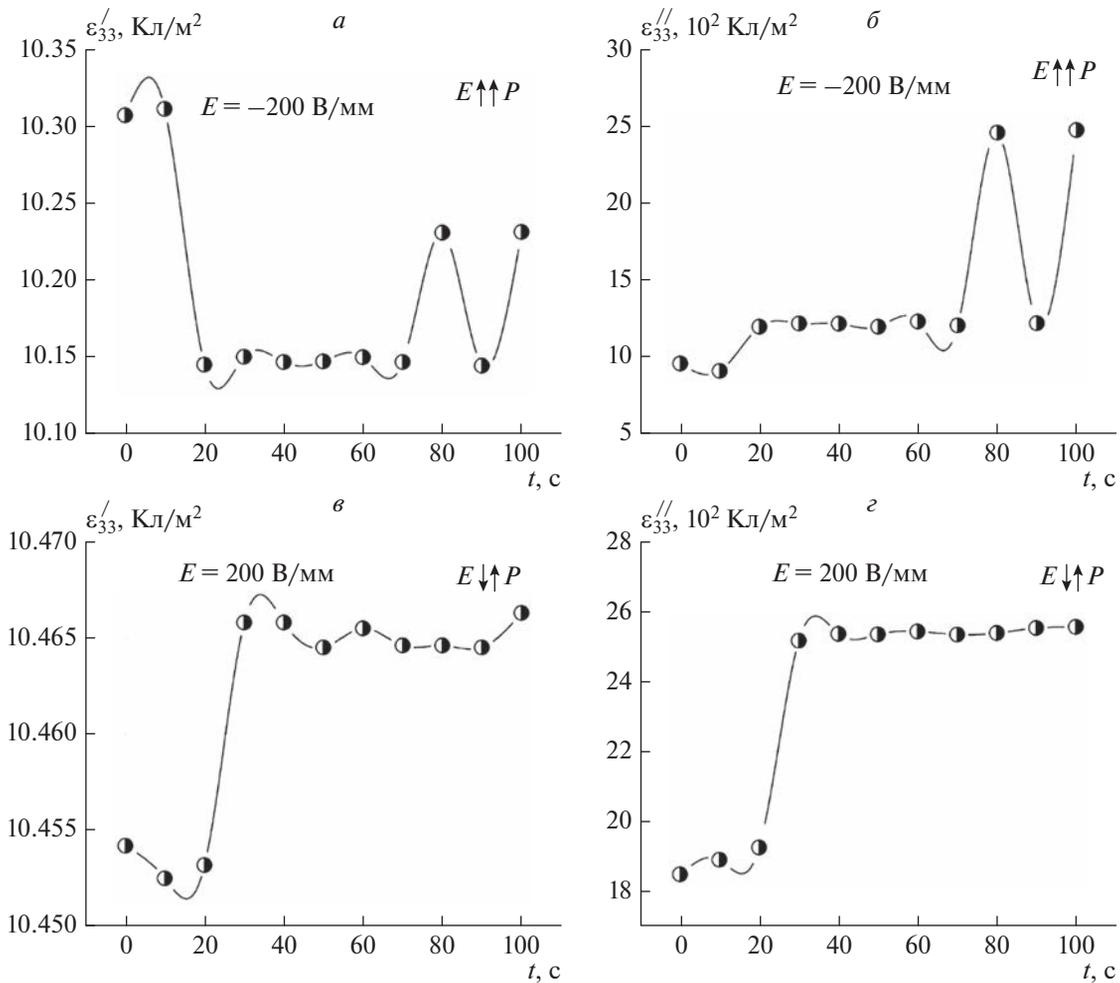


Рис. 4. Временные зависимости действительной e'_{33} и мнимой e''_{33} частей пьезоконстанты e_{33} , полученные из анализа последовательных импедансных спектров тонкого пьезокерамического диска при приложении отрицательного $E = -200$ В/мм (а, б) и положительного $E = 200$ В/мм (в, г) электрического поля.

Дополнительная поляризация предварительно поляризованной пьезоэлектрической керамики в соответствии с анализом полевых зависимостей (рис. 3) в нашем случае должна приводить к уменьшению пьезоэлектрической постоянной e'_{33} , а ее частичная деполяризация – к росту e'_{33} . Экспериментально наблюдаемые изменения e'_{33} (рис. 4а и 4в) зависят от полярности приложенного постоянного электрического поля и определяются обратимыми 90° -, 71° -, и 109° -ными доменными поворотами, а также движением носителей объемного заряда в пьезокерамике [11–13].

В случае приложения отрицательного электрического поля направления остаточной поляризации пьезокерамики P и поля E совпадают. Дополнительная поляризация пьезокерамики в результате обратимых 90° -, 109° - и 71° -ных поворотов доменов приводит к резкому, приблизительно в течение 20 секунд, убыванию действи-

тельной части пьезоконстанты e'_{33} (рис. 4а). Наблюдаемое падение e'_{33} сопровождается увеличением мнимой части пьезоконстанты e''_{33} (рис. 4б), связанным с возникновением механических напряжений, вызванными обратимыми 90° -, 109° - и 71° -ными доменными переориентациями.

Релаксация e'_{33} к установившемуся значению, следующая за ее резким падением, обусловлена отдельными обратимыми 90° -, 71° - и 109° -ными доменными поворотами в исходное положение, вызванными механическими напряжениями и экранированием приложенного электрического поля носителями объемного заряда, препятствующими дальнейшему изменению остаточной поляризации керамики. Наблюдаемая релаксация мнимой части пьезоэлектрической постоянной e''_{33} обусловлена отмеченным выше e'_{33} частичным снятием неоднородных механических напряже-

ний вследствие обратимых 90°-, 109°- и 71°-ных поворотов доменов. Пульсации зависимостей e_{33}' и e_{33}'' , наблюдаемые на графиках, обусловлены отдельными актами переориентаций доменов.

При приложении положительного электрического поля E , направление которого противоположно направлению остаточной поляризации пьезокерамики P (частичная деполяризация), наблюдается резкий рост действительной части пьезоконстанты e_{33}' (рис. 4в) в течение примерно 20 с из-за частичной деполяризации пьезокерамики, вызванной 90°-, 109°- и 71°-ными обратимыми поворотами доменов.

Пульсирующая релаксация e_{33}' к стационарному значению, следующая за резким ростом пьезоконстанты, вызвана отдельными обратными 90°-, 109°- и 71°-ными доменными переориентациями и экранированием приложенного электрического постоянного поля носителями объемного заряда, которые закрепляют доменные стенки [11]. Рост пьезоэлектрической постоянной e_{33}' сопровождается резким увеличением ее мнимой части e_{33}'' (рис. 4з), вызванным механическими напряжениями в результате отмеченных выше доменно-ориентационных процессов, обусловленных частичной деполяризацией пьезоэлектрической керамики и последующей осциллирующей релаксацией к установившемуся значению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования позволяют заключить, что экспериментально наблюдаемый гистерезис полевых зависимостей, а также релаксационный характер временных зависимостей комплексных характеристик сегнетомягкой пьезокерамики на основе ЦТС состава $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$ при воздействии слабых постоянных электрических полей, меньших коэрцитивного, обусловлен обратимыми переориентациями 90°- (71°-, 109°-ных) доменов, приводящими к изменению остаточной поляризации, и процессами экранирования приложенного электрического поля носителями объемного заряда.

Полученные результаты показали, что метод пьезорезонансного анализа обеспечивает высо-

кую точность определения комплексных констант пьезоэлектрических материалов и их изменений в слабых электрических полях и позволяет уточнить механизмы релаксационных и переходных процессов в сегнетоэлектрической керамике с учетом несинфазной реакции материала на внешние воздействия. Разработанный метод позволяет регистрировать изменения измеряемых величин, не превышающие 0.2%, недостижимые для стандартных методов измерения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное ассигнование в сфере научной деятельности № FENW-2023-0015/ГЗ0110/23-08-ИФ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao D., Lenz T., Gelinck G.H. et al. // Nature Commun. 2019. V. 10. No. 6. Art. No. 2547.
2. IEEE Standard on piezoelectricity. ANSI/IEEE Std. 176-1987. New York: IEEE 1987. 176 p.
3. Kwok K.W., Chan H.L.W., Choy C.L. // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 1997. V. 44. No. 4. P. 733.
4. Esin A.A., Alikin D.O., Turygin A.P. et al. // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. No. 7. Art. No. 074101.
5. Turygin A.P., Alikin D.O., Abramov A.S. et al. // Ferroelectrics. 2017. V. 508. No. 1. P. 77.
6. Rybaniets A., Motsarenko T., Goland V., Kushkuley L. // Proc. USE2007 (Tsukuba, 2007). P. 1909.
7. Швецов И.А., Луговая М.А., Швецова Н.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. № 8. С. 14; Shvetsov I.A., Lugovaya M.A., Shvetsova N.A. et al. // Tech. Phys. Lett. 2020. V. 46 No. 4. P. 368.
8. Shvetsova N.A., Shcherbinin S.A., Shvetsov I.A. et al. // Ferroelectrics. 2021. V. 576. No. 1. P. 100.
9. <https://www.tasitechnical.com/prap>.
10. Konstantinov G.M., Rybaniets A.N., Konstantinova Y.B. et al. // In: Advanced materials: manufacturing, physics, mechanics and applications. N.Y.: Springer Proc. Phys, 2016. P. 229.
11. Berlincourt D.A., Curran D.R., Jaffe H. Physical acoustics. N.Y.: Academic Press, 1964. P. 169.
12. Shen L.C., Kong J.A. Applied electromagnetism. Boston: PWS Engineering, 1983.
13. Rybaniets A.N., Chang S.-H., Theerakulpisut S. // In: Advanced materials – studies and applications. N.Y.: Nova Science Publishers Inc., 2015. P. 147.

Nonlinear and relaxation processes in piezoceramics in weak electric fields

N. A. Shvetsova^a, *, I. A. Shvetsov^a, E. I. Petrova^a, A. N. Reznichenko^a, A. N. Rybaniets^a

^aInstitute of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: nashvecova@sfnu.ru

We study the effects of piezoelectric hysteresis and relaxation induced by a weak constant electric field in ferroelectric ceramics. Using the piezoelectric resonance analysis method and program, precision measurements of the impedance spectra for thickness and radial vibrations of thin piezoceramic disks were performed for various polarities of the applied constant electric field and polarization of the piezoceramic. An analysis of the field and time dependences of the complex piezoelectric constants of piezoceramics obtained by processing sequentially measured impedance spectra is carried out, and a physical interpretation of the results is proposed.