

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

## **10(15) МЕЖДУНАРОДНЫЙ СЕМИНАР ПО ФИЗИКЕ СЕГНЕТОЭЛАСТИКОВ**

МАТЕРИАЛЫ 10(15) МЕЖДУНАРОДНОГО СЕМИНАРА

(г. Воронеж, 18-21 сентября 2022 г.)

Воронеж 2022

УДК 539.2(06)  
ББК 22.37я4  
М431

М431 **Международный семинар по физике сегнетоэластиков:** материалы 10(15) международного семинара (г. Воронеж, 18-21 сентября 2022 г.); отв. ред. Л.Н. Коротков [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые, граф. данные (10 Мб). – Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2022. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM): цв. – Систем. требования: ПК 500 и выше; 256 Мб ОЗУ; Windows XP; SVGA с разрешением 1024×768; Adobe Acrobat; CD-ROM дисковод; мышь. – Загл. с экрана.

ISBN

Сборник содержит тезисы докладов участников 10(15) международного семинара по физике сегнетоэластиков. В нем кратко изложены результаты экспериментальных и теоретических исследований физических свойств сегнетоэластиков и родственных материалов, а также отдельные вопросы, касающиеся их получения и практического применения.

Сборник предназначен для работников научных учреждений и высших учебных заведений, специалистов - материаловедов, а также для всех, кто занимается физикой сегнетоэластиков и сегнетоэлектриков. Также он будет полезен для аспирантов и студентов, специализирующихся в области физикой конденсированного состояния.

Редакционная коллегия:

Коротков Л.Н.	- д-р физ.-мат. наук, проф. - ответственный редактор Воронежский государственный технический университет;
Калинин Ю.Е.	- д-р физ.-мат. наук, проф. – зам. ответственного редактора Воронежский государственный технический университет;
Жилова О.В.	- канд. физ.-мат. наук, м.н.с. – ответственный секретарь Воронежский государственный технический университет;
Гриднев С.А.	- д-р физ.-мат. наук, проф. Воронежский государственный технический университет;
Иванов О.Н.	- д-р физ.-мат. наук, проф. Белгородский государственный университет;
Сидоркин А.С.	- д-р физ.-мат. наук, проф. Воронежский государственный университет;
Стогней О.В.	- д-р физ.-мат. наук, проф. Воронежский государственный технический университет;

УДК 539.2(06)  
ББК 22.37я4

*Издается по решению научно-технического совета  
Воронежского государственного технического университета*

ISBN

© ФГБОУ ВО «Воронежский  
государственный  
технический университет»,  
2022

## ВВЕДЕНИЕ

### ФИЗИКА СЕГНЕТОЭЛАСТИКОВ В РАЗВИТИИ

Сегнетоэластики являются наиболее многочисленным классом кристаллов, испытывающих структурные фазовые переходы, и в то же время наиболее удобными объектами для их изучения. Благодаря своим физическим свойствам они находят все большее применение в современной электронной технике.

По этим причинам интерес к этим материалам продолжает расти, что наглядно демонстрируют регулярно проводимые конференции и семинары по вопросам физики и практических применений сегнетоэластических кристаллов. Очередной 10(15) Международный семинар по физике сегнетоэластиков (ISFP-10(15)) организуется лабораторией сегнетоэлектриков Воронежского государственного технического университета совместно с Научным советом по сегнетоэлектрикам и диэлектрикам Российской академии наук в сентябре 2022 года в г. Воронеже.

Это уже пятнадцатый по счету научный семинар, посвященный проблеме сегнетоэластиков. А первый состоялся в России, в г. Бологое, в 1978 г. по инициативе д.ф.-м.н., профессора Л.А. Шувалова. Его целью стала консолидация усилий ученых, направленных на изучение физических свойств сегнетоэластических кристаллов, их кристаллической структуры, процессов выращивания и возможных применений. Семинар в Бологое и последующие за ним семинары (Воронеж – 1982 г., Харьков – 1985 г., Днепропетровск – 1988 г., Ужгород – 1991 г., Воронеж – 1994 г., Казань – 1997 г., Воронеж – 2000 г., 2003 г., 2006 г., 2009 г., 2012 г., 2015, 2018 г.) были посвящены научным дискуссиям по наиболее важным аспектам сегнетоэластичности.

ISFP-10(15) – первое научное мероприятие в этом ряду, организуемое после короновирусной пандемии (COVID – 19). Судя по представленным в данном сборнике тезисам докладов, можно констатировать, что физика сегнетоэластиков, несмотря на все известные трудности, продолжает развиваться. Вместе с тем, вектор научных изысканий ученых постепенно меняет направление от исследований, посвященных объемным кристаллам, к экспериментальным и теоретическим работам, связанным с изучением физических свойств слабоупорядоченных ферроиков и различных гетерогенных материалов с микро- и наноразмерными неоднородностями, в том числе сверхрешеток типа сегнетоэлектрик (сегнетоэластик) – сегнетоэлектрик или сегнетоэлектрик (сегнетоэластик) – диэлектрик.

Особый интерес к подобным структурам связан с их необычными физическими свойствами и возможностями их практического использования.

Мы предлагаем читателю ознакомиться с новыми результатами исследований сегнетоэластиков и структур на их основе.

## Содержание

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>PLENARY LECTURES</b> .....	9
ЛЕВ АЛЕКСАНДРОВИЧ ШУВАЛОВ И НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В НЕЙТРОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ КРИСТАЛЛОВ.....	9
Белушкин А.В.	
FORWARD GROWTH OF FERROELECTRIC DOMAINS WITH CHARGED DOMAIN WALLS. LOCAL SWITCHING ON NON-POLAR CUTS.....	10
Shur V.Ya.	
FERROELASTICITY AND MULTIORDERED STATES ON THE PYROCHLORE LATTICE.....	11
Talanov M.V. , Shirokov V.B. , Talanov V.M.	
THE SIZE EFFECTS IN A FIRST ORDER PHASE TRANSITION AND THE RELAXOR BEHAVIOR OF NANOCOMPOSITE FERROELECTRICS.....	12
Nechaev V.N., Shuba A.V.	
LINKS BETWEEN NON-180° DOMAIN AND HETEROPHASE STRUCTURES IN FERROELECTRIC SOLID SOLUTIONS: FROM STRESS RELIEF TO PHASE CONTENTS.....	14
Topolov V. Yu.	
<b>REGULAR REPORTS</b>	
<b>Session 1. Phase Transitions, Lattice Dynamics and Soft Modes</b> .....	16
РАМАНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В РЕЛАКСОРНОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ .....	16
Лушников С.Г., Дерез Н.К., Федосеев А.И., Ко Ж.-Н.	
SHIFT OF COIL-GLOBULE TRANSITION IN POROUS POLYMER FILMS.....	18
Maksimov A., Maksimova O.	
TEMPERATURES OF PEROVSKITES DIFFERENT PHASE TRANSITIONS DEPENDING ON THEIR INTERATOMIC BOND STRAINS.....	20
Geguzina G. A., Popova I. G., Panich A. A.	
ГИГАНТСКАЯ СПОНТАННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В ДВУОСНО ДЕФОРМИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ $CsSnBr_3$ .....	22
Лебедев А.И.	
ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ РАЗМЫТИЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НА ТЕМПЕРАТУРУ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ В РЕЛАКСОРАХ РАЗНОГО ТИПА.....	24
Камзина Л.С.	
НЕСОБСТВЕННАЯ СЕГНЕТОЭЛАСТИЧНОСТЬ И НАКЛОНЫ ОКТАЭДРОВ В ПЕРОВСКИТАХ.....	25
Таланов М.В., Троценко Е.Г.	
ИНДУЦИРУЕМЫЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В МНОГОКОМПАНЕНТНОЙ КЕРАМИКЕ НА ОСНОВЕ $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3 - PbTiO_3$ .....	26
Захарченко И.Н., Таланов М.В.	
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕССВИНЦОВОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА $0,7(K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3) - 0,3(BaNi_{0,33}Sb_{0,67}O_3)$ .....	28
Гриднев С.А., Кобяков И.Ю., Клепач А.Д.	

<b>Session 2. Crystal Growth, Structure and Physical Properties</b> .....	30
КОНФОРМАЦИОННЫЙ ПОДХОД К МЕХАНИЗМАМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ЖИДКОСТЕЙ В НЕОДНОРОДНОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ПОЛЕ.....	30
<i>Матвеев Н.Н., Лисицын В.И., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю., Внукова С.В.</i>	
ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ И ПОЛИКРИСТАЛЛОВ СЛОЖНОГО ОКСИДА $PbSc_{1/4}In_{1/4}Nb_{1/4}Ta_{1/4}O_3$ .....	32
<i>Шептун И.Г., Смотряков В.Г., Куприна Ю.А., Чебышев К.А., Тер-Оганесян Н.В.</i>	
<b>Session 3. Domains, Domain and Interphase Boundaries and Their Dynamics</b> .....	34
THE EFFECT OF THE POLAR STATE CONSERVATION ABOVE THE CURIE TEMPERATURE IN BARIUM TITANATE CERAMICS.....	34
<i>Gimadeeva L.V., Alikin D.O., Ushakov A.D., Hu Q., Wei X., Shur V.Ya.</i>	
CONTROL OF THE MORPHOTROPIC PHASE BOUNDARY IN $BiFeO_3$ - $BaTiO_3$ SOLID SOLUTIONS BY CHANGING THE PRESSING CONDITIONS.....	35
<i>Абрамов А.С., Аликин Д.О., Сафина В.А., Карпинский Д.В., Жалудкевич Д.В., Пряхина В.И., Киселев Е.А., Желудкевич А.Л., Шур В.Я., Холкин А.Л.</i>	
ЭНЕРГИЯ ДЕПОЛЯРИЗУЮЩЕГО ПОЛЯ И ДОМЕННЫХ ГРАНИЦ КРИСТАЛЛА ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТ ВБЛИЗИ ТОЧКИ КЮРИ.....	37
<i>Голицына О.М., Дрождин С.Н.</i>	
<b>Session 4. Physical Properties of Ferroelastics and Related Materials</b> .....	39
INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE CRYSTAL STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF $YbFeO_3$ .....	39
<i>Abdulvakhidov K.G.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЯ НИЗКОЧАСТОТНОЙ ДИНАМИКИ В КРИСТАЛЛАХ $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot H_2O$ .....	40
<i>Федосеев А.И., Лушников С.Г., Kojima S.</i>	
ПЬЕЗО- И ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА, СФОРМИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ.....	42
<i>Востров Н.В., Солнышкин А.В., Морсаков И.М., Белов А.Н.</i>	
DIELECTRIC SPECTROSCOPY OF SOLID SOLUTIONS OF AN N-COMPONENT SYSTEM OF THE FORM $(1-y-a-z)(Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3)-yLiNbO_3-aCd_{0.5}NbO_3-$ $zPb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ .....	44
<i>Andryushin K.P., Andryushina I.N., Sahoo S., Reznichenko L.A.</i>	
TRANSIENT POLARIZATION IN STO CRYSTAL STRAINED BY MID-INFRARED PUMP PULSES.....	46
<i>Abalmasov V.A.</i>	
ВЛИЯНИЕ МИКРОДЕФОРМАЦИЙ, СОЗДАВАЕМЫХ ОСВЕЩЕНИЕМ, НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ПОДВИЖНОСТИ НЕРАВНОВЕСНЫХ НЕТЕРМАЛИЗОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В СРЕДАХ БЕЗ ЦЕНТРА СИММЕТРИИ.....	48
<i>Магомадов Р.М., Дельмиханов Р.Р.</i>	
ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА УПРУГИЕ И НЕУПРУГИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ .....	49
<i>Гриднев С.А., Попов И.И.</i>	
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГАУССОВЫХ КРИВЫХ К АНАЛИЗУ ИК-СПЕКТРОВ БИОКОМПОЗИТОВ РАЗЛИЧНОЙ ВЛАЖНОСТИ.....	51
<i>Внукова С.В., Камалова Н.С., Матвеев Н.Н., Лисицын В.И.</i>	

FEATURES OF THE THERMOELECTRIC PROPERTIES OF MEDIUM-ENTROPY PbSnTeSe ALLOY.....	53
<i>Yaprintseva E.N., Vasil'ev A.E., Yaprintsev M.N., Ivanov O.N.</i>	
<b>Session 5. Heterogeneous, Glassy, Relaxor and Incommensurate Systems.....</b>	<b>55</b>
ПЬЕЗОАКТИВНЫЕ КЕРАМОМАТРИЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ: МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ.....	55
<i>Рыбьянец А.Н.</i>	
STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF YbMn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>3</sub> COMPOSITIONS.....	57
<i>Li Z., Abdolvakhidov K.G., Mardasova I.V.</i>	
ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ СЕМЕЙСТВА ПЕРОВСКИТОВ.....	58
<i>Сидоркин А.С., Нестеренко Л.П., Gagou Y., Saint-Gregoire P.</i>	
ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЛОЕВ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА.....	60
<i>Сидоркин А.С., Даринский Б.М., Гагоу У., Сент-Грегуар П., Григорян Г.С.</i>	
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НИТРАТ КАЛИЯ – УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ.....	61
<i>Милинский А.Ю., Чернечкин И.А., Барышников С.В.</i>	
STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF (1 – x)(CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) – x(PbTiO <sub>3</sub> ) COMPOSITIONS.....	63
<i>Abdolvakhidov B.K.</i>	
EFFECT OF RESTRICTED GEOMETRY ON STRUCTURAL TRANSITION AND ATOMIC THERMAL VIBRATIONS IN THE NANOCOMPOSITE NANO <sub>3</sub> +NANOPOROUS GLASS.....	64
<i>Alekseeva O.A., Naberezhov A.A., Kudriavtseva A.V.</i>	
ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД МЕЖДУ ДВУМЯ ОРИЕНТАЦИЯМИ Q-ФАЗЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ NaNbO <sub>3</sub> .....	66
<i>Тер-Оганесян Н.В., Раевский И.П., Павленко А.В., Стрюков Д.В., Joseph A., Sunil J., Narayana S., Владимиров М.В., Ганжа А.Е., Удовенко С.А., Бурковский Р.Г.</i>	
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ BaTiO <sub>3</sub> – SrTiO <sub>3</sub> .....	68
<i>Аль Джаафару Ф. Д., Коротков Л.Н., Толстых Н.А., Емельянов Н.А., Панкова М.А.</i>	
DIELECTRIC AND ELECTRIC PROPERTIES OF BaTiO <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> NANOCOMPOSITES	70
<i>Firas Mohammed Dashoor Al-jaafari, Mahdi A. Mohammed, Shaimaa Hussien Shahad, Korotkov L. N., Tolstykh N. A.</i>	
ORIENTATION EFFECTS AND FIGURES OF MERIT IN 2–2-TYPE COMPOSITES BASED ON [001]-POLED RELAXOR-FERROELECTRIC SINGLE CRYSTALS.....	72
<i>Topolov V. Yu., Krivoruchko A. V., Bowen C. R., Isaeva A. N., Prutsakova N. V.</i>	
SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF COMPOSITES (1 – x)(PbFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> ) – x(PbTiO <sub>3</sub> ).....	74
<i>Abdolvakhidov K.G., Plyaka P., Sirota M., Vitchenko M., Mardasova I., Ubushaeva E.N.</i>	
ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ	75
<i>Сидоркин А.С., Коротков Л.Н., Толстых Н.А., Григорян Г.С.</i>	

ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ТРИФТОРЭТИЛЕНОМ И ДЕЙТЕРИРОВАННОГО ТРИГЛИНЦИНСУЛЬФАТА.....	77
<i>Морсаков И.М., Солнышкин А.В., Востров Н.В., Белов А.Н., Киселев Д.А.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНОГО И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА ВИСМУТА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСОКАРБОНАТОВ.....	79
<i>Будаев А.В., Емельянов Н.А.</i>	
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛЯРНОГО СОПОЛИМЕРА (VDF <sub>70</sub> /Tr <sub>30</sub> ) И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.....	81
<i>Толстых Н.А., Сидоркин А.С., Короткова Т.Н., Попов С.В., Верховская К.А., Коротков Л.Н.</i>	
PHYSICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF MECHANICALLY ACTIVATED SOLID SOLUTION Pb(Zr <sub>0.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> )O <sub>3</sub> .....	83
<i>Dmitrenko I., Abdolvakhidov K., Li Z., Sirota M.</i>	
<b>Session 6. Multiferroics</b> .....	84
АРГУМЕНТЫ В ПОЛЬЗУ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В SrTiO <sub>3</sub> (Mn).....	84
<i>Случинская И.А., Лебедев А.И.</i>	
МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИКИ BiFeO <sub>3</sub> ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА.....	86
<i>Алиханов Н.М.-Р., Гаджимагомедов С.Х., Рабаданов М.Х., Ильичев М.В., Рабаданова А.Э.</i>	
MICROWAVE ABSORPTION IN SAMPLES OF BiFeO <sub>3</sub> -Pb(Fe <sub>0.5</sub> Nb <sub>0.5</sub> )O <sub>3</sub> SOLID SOLUTIONS WITH DIFFERENT GEOMETRIC PARAMETERS ON A MICROSTRIP LINE.....	88
<i>Astafev P.A., Reizenkind J.A., Noikin Yu.M., Zhidel K.M., Reznichenko L.A.</i>	
PHASE FORMATION AND THE EFFECT OF PHASE FORMATION ON THE DIELECTRIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS Bi <sub>0.5</sub> La <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub> MODIFIED WITH Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	90
<i>Volkov D.V., Nazarenko A.V., Shilkina L.A., Verbenko I.A.</i>	
ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СИСТЕМЫ (1-x)BiFeO <sub>3</sub> - x/2PbFe <sub>1/2</sub> Nb <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub> - x/2PbFe <sub>2/3</sub> W <sub>1/3</sub> O <sub>3</sub> .....	92
<i>Глазунова Е.В., Шилкина Л.А., Вербенко И.А., Резниченко Л.А.</i>	
СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ФЕРРОНИОБАТА БАРИЯ-НЕОДИМА.....	94
<i>Матяш Я.Ю., Стрюков Д.В., Павленко А.В.</i>	
СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ LaMn <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> O <sub>3</sub> с x = 0.0 – 0.5.....	96
<i>Москалев К.Г., Волков Д.В., Галатова А.О., Рудский Д.И., Назаренко А.В., Кабиров Ю.В., Вербенко И.А., Рудская А.Г.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ MnCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО.....	98
<i>Моцейко А.В., Тер-Оганесян Н.В.</i>	
CHEMICAL SOLUTION DEPOSITION OF BISMUTH FERRITE FILMS WITH LAYER-BY-LAYER CONTROL OF THE COVERAGE AND COMPOSITION.....	100
<i>Safina V.A., Abramov A.S., Sobol A.G., Slabov V., Trusov L.A., Vasiliev A.V., Shur V.Ya., Kholkin A.L., Alikin D.O.</i>	

ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/LaMnO_3$ И ПЛЕНОЧНОЙ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/LaMnO_3/Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/MgO$ .....	102
<i>Чибирев А.О., Леонтьев А.В., Павлов Д.П., Гарифьянов Н.Н., Мамин Р.Ф.</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СОПРОТИВЛЕНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/LaMnO_3/Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/MgO$ И $LaMnO_3/Bi_4Ti_3O_{12}/Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3/MgO$ .....	103
<i>Чибирев А.О., Леонтьев А.В., Павлов Д.П., Мамин Р.Ф.</i>	
ВЛИЯНИЕ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПРОВОДИМОСТЬ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА.....	105
<i>Дыбов В.А., Калинин Ю.Е., Камынин А.А., Каширин М.А., Макагонов В.А., Никонов А.Е., Сериков Д.В., Ситников А.В.</i>	
<b>Session 7. Applications</b> .....	107
30 GHZ PHASE SHIFTER BASED ON BSTO/SIC STRUCTURE FOR MICROWAVE APPLICATION.....	107
<i>Tumarkin A.V., Altynnikov A., Gagarin A.G., Legkova T., Platonov R.</i>	
ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВОЙ МАТРИЦЫ С СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ.....	108
<i>Гумаркин А.В., Алтынников А.Г., Гагарин А.Г., Дроздовский А.В., Платонов Р.А., Иванов А.Д.</i>	
ELECTRICALLY TUNABLE POWER SPLITTER BASED ON THE FERROELECTRIC THIN FILM CAPACITORS.....	110
<i>Platonov R., Altynnikov A., Sosunov A.M., Legkova T., Tumarkin A.</i>	
MULTILAYER STRUCTURES ON THE BASE OF FUNCTIONAL OXIDE MATERIALS ( $BSTO/VO_2$ ) FOR APPLICATION IN MICROWAVE ELECTRONICS.....	111
<i>Komlev A.E., Altynnikov A.G., Platonov R.A., Sosunov A.M., Neustroev I.D.</i>	
ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В СЕГНЕТОАКТИВНОМ ТВЁРДОМ РАСТВОРЕ $0.70NaNbO_3 - 0.20KNbO_3 - 0.10CdNb_2O_6$ .....	112
<i>Мойса М.О., Андрюшин К.П., Швецов И.А., Рыбьянец А.Н.</i>	
МНОГОСЛОЙНЫЕ ЦИФРОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ И ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ С ВКЛЮЧЕНИЕМ ПРОВОДЯЩИХ КОМПОНЕНТОВ.....	114
<i>Макарьев Д.И., Резниченко А.Н., Швецова Н.А., Рыбьянец А.Н.</i>	
МЕМРИСТОР НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА ПОЛИАНИЛИН/ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД-ТРИФТОРЭТИЛЕН.....	116
<i>Будаев А.В., Мельниченко В.Э., Сумароков А.В., Емельянов Н.А.</i>	
ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СЕГНЕТОЭЛАСТИКОВ С ПОЛНОСИММЕТРИЧНЫМ ПАРАМЕТРОМ ПОРЯДКА: КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДАМИ ЭКВИВАРИАНТНОЙ ТЕОРИИ КАТАСТРОФ.....	118
<i>Павлов С.В.</i>	
ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА КОНТАКТОВ И БОРА НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ В СТРУКТУРАХ СОДЕРЖАЩИХ НИОБАТ ЛИТИЯ.....	120
<i>Ситников А.В., Калинин Ю.Е., Никонов А.Е., Войтов С.И., Шакуров А.Р., Рыльков В.В.</i>	
СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В $LiRh_2O_4$ .....	123
<i>Таланов М.В., Аулов М.С., Таланов В.М.</i>	

## PLENARY LECTURES

УДК 53.07+538.9

### **ЛЕВ АЛЕКСАНДРОВИЧ ШУВАЛОВ И НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В НЕЙТРОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ КРИСТАЛЛОВ**

А.В. Белушкин

Д-р физ.-мат.н., belushk@nf.jinr.ru

Лаборатория нейтронной физики им. И.М.Франка, ОИЯИ, Дубна

НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Казанский федеральный университет, Казань

Лев Александрович Шувалов (15 ноября 1923 года — 6 декабря 2004 года) принадлежит к плеяде выдающихся ученых нашей страны, специалистом в области кристаллографии. Автор более 700 научных работ и 20 изобретений. По его инициативе и при активном личном участии проведены обширные циклы исследований с использованием различных методик рассеяния нейтронов. В их числе установлению общих закономерностей доменной структуры сегнетоэлектриков и её влияния на макроскопические свойства таких кристаллов. Важнейшим результатом стало открытие и всестороннее исследование нового класса кристаллов с суперионной проводимостью (суперпротонных проводников) — ряда семейств щелочных гидросульфатов и гидроселенатов, а также соединений с квазидвумерным протонным стеклоподобным состоянием.

В докладе рассмотрены результаты нейтронных исследований доменной структуры  $KD_2PO_4$  (DKDP) и ее изменений под действием внешнего электрического поля. Ниже точки фазового перехода ( $T < T_c$ ) в отсутствие электрического поля в кристалле DKDP наблюдается доменная структура, состоящая из двух ( $S_a$  и  $S_b$ ) конфигураций, и не наблюдается Р конфигурация доменов. При переполяризации образца от одного монодоменного состояния в другое кристалл проходит стадию полидоменного состояния. Характер и последовательность этапов процесса поляризации могут существенно различаться и, в общем случае, определяются степенью близости кристалла к идеальному.

Вторая часть доклада посвящена изучению микроскопического механизма диффузии протонов в новом классе суперпротонных проводников с водородными связями, которые были открыты в лаборатории Л.А.Шувалова в Институте кристаллографии им. А.В.Шубникова. Рассмотрены структурные аспекты фазового перехода в суперпротонное состояние, ангармонизм колебаний протонов на водородных связях, геометрические и временные характеристики процесса диффузии протонов. Также приведены результаты использований метода обратного Монте-Карло для визуализации перколяционных каналов, по которым происходит транспорт протонов в высокопроводящей фазе.

#### Литература

1. А.М. Балагуров, И.Д. Датт, Б.Н. Савенко, Л.А. Шувалов, ФТТ, 1980, т.22, с.2735
2. А.И. Баранов, Л.А. Шувалов, Н.М. Щагина Письма в ЖЭТФ 1982, том 36, вып. 11, с.381
3. Haile, S. M., Boysen, D. A., Chisholm, C. R. I. & Merle, R. V. *Nature* 2001 v.410, pp.910–913
4. Е.Г. Понятовский, В.И. Ращупкин, В.В. Сеницын и др. Письма в ЖЭТФ 1985, т.41, с.139
5. A.V. Belushkin e.a. *Acta Cryst. B*, 1991, v.47, p.161
6. A.V. Belushkin, C.J. Carlile, L.A. Shuvalov *J.Phys.: Condens. Matter* 1992, v.4, p.389
7. R.L. McGreevy, *Nucl. Instr. And Meth.*, 1995, v.A354, p.1
8. P. Zetterström, A.V. Belushkin, R.L. McGreevy, L.A. Shuvalov *Solid State Ionics* 1999, v.116, p.321.

UDC 537.226.4

## **FORWARD GROWTH OF FERROELECTRIC DOMAINS WITH CHARGED DOMAIN WALLS. LOCAL SWITCHING ON NON-POLAR CUTS**

V.Ya. Shur

Chief Researcher, vladimir.shur@urfu.ru  
Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

The wedge-like domains with high ratio of length to width (up to 30) and charged domain walls grew in polar direction during local switching on nonpolar cut by biased tip of scanning probe microscope. The domain growth is caused by step generation under the action of the field appeared in the vicinity of the tip and kink propagation in polar direction in the field produced by the neighboring charged kinks.

Keywords: domain structure, polarization reversal, domain engineering, lithium niobate, lithium tantalate, bulk screening process.

The domain growth under the action of biased tip has been studied in the nonpolar cut single-domain samples of lithium niobate  $\text{LiNbO}_3$  and lithium tantalate  $\text{LiTaO}_3$  crystals. It was revealed that the experimentally observed domain length was up to tens of microns whereas the computer simulation allow to show that the domain width about  $1 \mu\text{m}$  is close to the size of the area in which the field produced by the biased tip is above the threshold value. The explanation of this unexpected fact was considered in terms of the kinetic approach based on analogy with crystal growth controlled by appearance of nucleus of different dimensionalities. The domain wall motion by step generation and propagation of the charged kinks was assumed. In this case the step generation rate and kink motion velocity depend on the excess of the local field polar component over the corresponding threshold values. It was proposed that the local field consisted of the several inputs: the external field produced by a biased tip, the depolarization field produced by charged kinks, and the screening fields. According to the simulation of the field spatial distribution, the domain forward growth is caused by the step generation in the vicinity of the tip and the kink propagation in

the depolarization field produced by the neighboring kinks. This mechanism allows explaining the domain growth far from the tip in the area with negligible value of the field produced by the tip.

It was shown that the switching by scanning with a biased SPM tip led to formation of the self-assembled arrays of the wedge-like domains with the length alternation. Three modes of the domain length alternation with various periodicity coexisted in each array: doubling, quadrupling, and chaotic. The fractions of the different modes in each array depended on the applied voltage. The statistical characterization of the domain arrays by plotting of the return map proved the high order of the studied domain arrays. The obtained formation of the self-assembled domain arrays was considered in terms of the kinetic approach taking into account the influence of the depolarization fields produced by three neighboring domains. The screening retardation of the depolarization field leads to variation of the domain shape after termination of the applied field.

The proposed mechanism can be applied for the tip-induced switching on the polar cut of bulk samples. In this case, for forward domain growth it is enough to generate the steps at the domain wall on the polar surface, whereas the domain elongates by kink motion in the field produced by the charged kinks. The obtained knowledge allows to explain the creation of periodical strip domain structures in bulk crystals, which is very important for improving the domain wall engineering methods in ferroelectric materials.

The equipment of the Ural Center for Shared Use “Modern nanotechnology” Ural Federal University (Reg.№ 2968) was used with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project № 075-15-2021-677). The research was made possible by Russian Science Foundation (grant 19-12-00210).

UDC 538.911

## **FERROELASTICITY AND MULTIORDERED STATES ON THE PYROCHLORE LATTICE**

M.V. Talanov<sup>1</sup>, V.B. Shirokov<sup>2</sup>, V.M. Talanov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Senior researcher, mvtalanov@gmail.com

<sup>2</sup>Senior researcher, shirokov-vb@rambler.ru

<sup>3</sup>Professor, valtalanov@mail.ru

<sup>1</sup>FSAEI HE “Southern federal university”

<sup>2</sup>FSBIS “Federal research centre the Southern scientific centre  
of the Russian academy of sciences”

<sup>3</sup>FSAEI HE “South-Russian State Polytechnic University (NPI)”

The report presents the results of a theoretical study of the multiorordered states in crystals with pyrochlore sublattices. The order parameters responsible for atomic, orbital, and spin ordering are established, and their relationships with the appearance of symmetry-induced properties: ferroelasticity, ferroelectricity, and multiferroicity, are shown.

Key words: Pyrochlore, magnetostructural transformations, spin order, phase diagram, long-range ordering, order parameter.

Pyrochlore sublattice is an integral structural component of numerous families of electronic and magnetic materials, including pyrochlores, spinels, and Laves phases C15, which exhibit plethora of magnetic behavior and multiple functionalities. The geometrical frustration inherent in the pyrochlore lattice leads to the formation of a broad diversity of unconventional magnetic states with unique physical properties [1]. This report focuses on the symmetry-based concept of the Landau order parameter (OP) for uniform description of the most common types of long-range ordered magnetic structures (aristotypes) and related multi-ordered states derived from the pyrochlore lattice [2]. Based on the combination of group-theoretical and crystallographic approaches the symmetry hierarchy of the magnetic structures and the corresponding OPs are established. The symmetry analysis reveals the role of the secondary (improper) OPs in the magnetic structure formation and emergent phenomena such as spin-driven ferroelasticity, ferroelectricity and orbital ordering. Within the framework of Landau thermodynamics, possible phase diagrams including multicritical points are determined. This study shows the potential of applying OP concept in a wide range of tasks, from the construction of microscopic theories to the search for new advanced magnetic and electronic materials.

The reported study was funded by Russian Science Foundation (RSF) research projects no. 22-22-00183.

#### References

1. Gardner S. Magnetic pyrochlore oxides / S. Gardner, M. J. P. Gingras, J. E. Greedan // *Reviews of Modern Physics*. – 2010. – V. 82. - Iss. 1. - P. 53-107.
2. Talanov M.V. Structural Diversity of Ordered Pyrochlores / M. V. Talanov, V. M. Talanov // *Chemistry of Materials*. – 2021. – V. 33. - Iss. 8. - P. 2706-2725.

UDC 537.9

## **THE SIZE EFFECTS IN A FIRST ORDER PHASE TRANSITION AND THE RELAXOR BEHAVIOR OF NANOCOMPOSITE FERROELECTRICS**

V.N. Nechaev<sup>1</sup> and A.V. Shuba<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Doct. of phys.-math. sci, Prof., wladnic@mail.ru

<sup>2</sup>Cand. of phys.-math. sci, Assoc. prof., shandvit@rambler.ru

Military Educational and Scientific Centre

of the Air Force N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy

The phase transitions features in a nanosized ferroelectric particles are discussed. Based on piecewise parabolic approximation of the free energy the critical nucleus size in a sample with the first order phase transition is estimated; the size of the ferroelectric particle is calculated, lower of which a change in the mechanism of the phase transition is possible. The width of the temperature hysteresis depended on the size of the ferroelectric particle is determined. The possibility of the relaxor behavior of ferroelectric particles in a nanocomposite material is shown.

Keywords: first order phase transition, critical size nucleus, temperature hysteresis.

The size effects in a case of the first order phase transitions (PT) are very diverse, which are related with the appearance of a new parameter of a length dimension – the critical nucleus size  $R_{cr}$ . It is important to note that this parameter depends on temperature. If the sample size  $R < R_{cr}$ , then the transition will occur according to the mechanism of sustainability loss, as in the case of the second order PT. Note that the temperature of the spinodal decomposition  $T_s$ , as well as the temperature of the second order PT, depends on the ferroelectric particle (FEP) size. If the sample is cooled below the temperature PT  $T_0$  of the bulk crystal the inequality  $R < R_{cr}$  violates until the temperature  $T_s$ , then at the temperature  $T_p$  the first order PT occurs.

The value of  $R_{cr}$  is estimated for a ferroelectric sample of radius  $R$  with spherical symmetry and free energy

$$F = \int_V \left( \frac{\alpha}{2} \vec{P}^2 - \frac{\beta}{4} \vec{P}^4 + \frac{\gamma}{6} \vec{P}^6 + \frac{\kappa}{2} (\nabla P)^2 \right) dV, \quad (1)$$

where  $\alpha = \alpha_0(T - T_C)$ ,  $\beta, \gamma$  are the expansion coefficient in series;  $\kappa \approx a^2$  is the correlating constant,  $a$  is the lattice parameter;  $\vec{P} = P(\rho)\vec{e}$  is the polarization vector,  $\vec{e}$  is the ort, directed along the polar axis;  $V = 4\pi R^3/3$  is the crystal volume. To linearize the equilibrium equation with the retention of the free energy nonlinearity we approximate the homogeneous part of the expression (1) by three parabolas, obtained by expanding it into a series in polarization near the extremum points  $P_2, P_3$  up to second order terms:  $F^I(P) = \alpha P^2/2, |P| < P_1^*$ ;  $F^{II}(P) = F(P_2) - \alpha_1(P - P_2)^2/2, P_1^* \leq |P| \leq P_2^*$ ;  $F^{III}(P) = F(P_3) + \alpha_2(P - P_3)^2/2, |P| \geq P_2^*$  with the preservation of the temperature dependence of the extremums  $F(P_2), F(P_3)$  and the curvature  $\alpha_2$  of the parabola  $F^{III}(P)$  of the primary expression (1). Stitching points of parabolas  $P_1^*, P_2^*$  and curvature  $\alpha_1$  of the energy barrier  $F(P_2)$  we determine from the conditions of their conjugation  $F^I(P_1^*) = F^{II}(P_1^*)$  and smooth stitching  $\partial F^{II}(P_2^*)/\partial P = \partial F^{III}(P_2^*)/\partial P, F^{II}(P_2^*) = F^{III}(P_2^*)$ . The general solutions of the equilibrium equations for the approximated free energy functional are three functions that depend on six integration constants, smoothly stitched in a two unfixed points. Numerical determination of the listed parameters for a  $BaTiO_3$  crystal allows one to find the free energy  $F$ , and from the condition  $F(T)=0$  to determine the critical size of the nucleus  $R_{cr}$ , which is capable of further growth at a given temperature (Fig. 1a). With a decrease in the sample radius  $R < 67$  nm, the PT temperature  $T_p$ , defined as the sustainability loss point of the high-temperature phase according to the first eigenvalue of the boundary value problem  $\kappa \Delta P + \alpha_0(T_C - T_p)P = 0; P(R) = 0$ , is decreasing and the temperature hysteresis width  $\Delta T = T_g - T_p$  is increasing (Fig. 1b,  $T_g = \beta^2 / (4\alpha_0\gamma) \approx 399.2$  K).

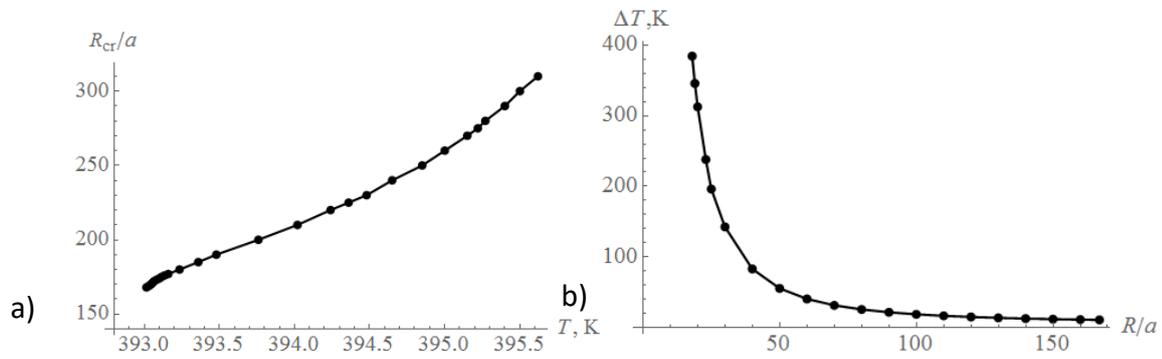


Figure. The temperature dependence of the critical nucleus radius (a) and the dependence of the temperature hysteresis width  $\Delta T = T_g - T_p$  on the particle radius (b)

From Fig. 1a shows that in the case  $R = R_{cr}$  at the sample radius  $R = 167a \approx 67$  nm its temperature  $T_p$  of the first order PT reaches the hysteresis lower bound  $T_C = 393$  K, and at smaller sample sizes the transition to the ferroelectric phase take place according to the second order PT mechanism. This fact corresponds to the experimentally observed change in the PT mechanism in  $NaNO_2$  particles with radius  $R = 25$  nm, embedded in a porous glass matrix [2].

In composite materials, where one of the components is FEPs, one more size effect is possible, which is significant for applications. If  $T_s < T_p < T_0$ , then in the temperature interval  $(T_p, T_0)$  the most of FEPs will be in the ferroelectric state, which is not thermodynamically stable. Such states are easily controlled by weak external influences, which is typical for the relaxor ferroelectrics.

#### References

1. Pitaevskii, L.P. Physical Kinetics (V. 10 of course of theoretical physics) / L.P. Pitaevskii, E.M. Lifshitz. – Oxford: Pergamon Press, 1981. – 452 p.
2. Beskrovny, A. Structure evolution and formation of a pre-melted state in  $NaNO_2$  confined within porous glass / A. Beskrovny, I. Golosovsky, A. Fokin, et al. // Applied Physics A.– 2002. – V. 74. – P. S1001–S1003.

UDC 537.226.4

## LINKS BETWEEN NON-180° DOMAIN AND HETEROPHASE STRUCTURES IN FERROELECTRIC SOLID SOLUTIONS: FROM STRESS RELIEF TO PHASE CONTENTS

V. Yu. Topolov

Professor, vutopolov@sfedu.ru

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

Perovskite-type ferroelectric solid solutions are systems that undergo various structural phase transitions (mainly the first-order phase transitions) and have complicated non-180° domain (or twin) and heterophase structures that influence their physical properties, phase contents [1] etc. As is known, jumps of the spontaneous

polarisation and unit-cell parameters at the first-order phase transition lead to internal mechanical stress fields, and conditions for stress relief are of importance at forming the physical properties and their further evolution in wide temperature and molar-concentration ranges. The present review report is concerned with non-180° domain and heterophase structures in some perovskite-type ferroelectric solid solutions, with an influence of these structures on the phase contents.

The crystallographic algorithm and matrix approach developed in Ref. 1 enable us to interpret experimental data on the heterophase states and phase contents in terms of unit-cell distortions in the coexisting phases, by taking into account plausible non-180° domain orientations therein. Orientations of planar stress-free interfaces between the polydomain (twinned) phases at their elastic matching are consistent with conditions for the complete stress relief at every interface, e.g, at a non-charged domain wall, domain boundary and interphase boundary [1, 2].

In our study, lead-containing ferroelectric solid solutions (group 1) and lead-free ferroelectric solid solutions (group 2) are analysed. Typical representatives of these materials with the perovskite-type structure are  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  and  $(1 - y)\text{Pb}(\text{A}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - y\text{PbTiO}_3$ , where A = Mg or Zn (group 1), and  $(1 - w)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3 - w\text{BaTiO}_3$ ,  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$  and  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-z}\text{M}_z)\text{TiO}_3$ , where M = Ce, Hf, Sn, or Zr (group 2).

The complete stress relief at interfaces is achieved in the overwhelming majority of the studied heterophase structures of ferroelectric solid solutions. Reasons for the incomplete stress relief are analysed for specific cases of the phase coexistence and related non-180° domain structures in the adjacent ferroelectric phases. Hereby the role of specific domain orientations and an anisotropy of spontaneous unit-cell strains (or distortions) in the stress relief at the phase coexistence is analysed. Examples of heterophase structures with intermediate monoclinic phases near morphotropic phase boundaries are considered. Of independent interest is a comparison of the two- and three-phase states in some lead-free ferroelectric solid solutions by taking into account a restricted number of the non-180° domain types and stress-relief conditions in different two- or three-phase regions [2].

Results on the non-180° domain and heterophase structures, and phase contents are compared to available experimental data on ferroelectric solid solutions from the groups 1 and 2, and agreement between calculations and experimental results is observed.

### References

1. V. Yu. Topolov, *Heterophase Ferroelectric Solid Solutions. Phases and Domain States*, 2nd ed. (Cham: Springer Internat. Publ., 2018).
2. V. Yu. Topolov, K. Brajesh, R. Ranjan, and A. E. Panich. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 065307 (2017).

## REGULAR REPORTS

### Session 1. Phase Transitions, Lattice Dynamics and Soft Modes

УДК 538.913, 538.958

#### **РАМАНОВСКОЕ РАССЕЙЯНИЕ СВЕТА В РЕЛАКСОРНОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$**

С.Г.Лушников<sup>1</sup>, Н.К. Деретц<sup>2</sup>, А.И.Федосеев<sup>3</sup>, J.-H. Ko<sup>4</sup>

<sup>1</sup>зав. лаб., Sergey.Lushnikov@mail.ioffe.ru

<sup>2</sup>аспирант, Nikita.Derets@gmail.com

<sup>3</sup>старший научный сотрудник, fedoseev@mail.ioffe.ru

<sup>4</sup>профессор, hwangko@hallym.ac.kr

<sup>1-3</sup>ФТИ им. А.Ф. Иоффе - ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

<sup>4</sup>Convergence Technology Center, Hallym University, Chuncheon 24252, Korea

В работе представлены результаты исследования динамики кристаллической решётки релаксорного сегнетоэлектрика  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  с помощью рамановского рассеяния света в широком температурном интервале. Наблюдаемые аномалии в температурном поведении фононной подсистемы и релаксационной моды обсуждаются в рамках современных представлений физики конденсированных сред.

Ключевые слова: релаксорные сегнетоэлектрики, рамановское рассеяние света, фононы, мягкая мода, квазиупругое рассеяние света.

Кубические релаксорные сегнетоэлектрики образуют обширную группу кристаллов с аномальным поведением многих физических свойств, которые наблюдаются в окрестности широкого, частотно-зависимого максимума диэлектрического отклика. Огромные значения пьезоотклика и диэлектрической проницаемости в этих соединениях делают их интересными кандидатами для применений в промышленности. Механизмы возникновения этих свойств являются предметом горячих дискуссий в литературе на протяжении многих лет. Кристаллы  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) являются модельным объектом при исследовании динамики решетки релаксорных сегнетоэлектриков (релаксоров). Симметрия кристалла остается кубической вплоть до гелиевых температур, при этом широкий максимум диэлектрической проницаемости наблюдается в окрестности  $T_m \approx 270$  К. Поиск и анализ мягких мод в колебательном спектре PMN продолжался много лет [см. ссылки в 1, 2]. Полученные результаты экспериментов по рассеянию нейтронов, ИК спектроскопии, гиперрамановскому и рамановскому рассеянию не всегда согласовывались между собой. Многочисленные исследования PMN показали, что ключевую роль в возникновении аномалий в поведении физических свойств играют полярные нанодомены, возникающие в окрестности температуры Бернса ( $T_d \approx 640$  К) [1]. В динамике решетки PMN выделяют еще одну характерную температуру  $T^* \approx 400$  К, при которой многие физические свойства испытывают аномалии, но природа этих аномалий остается неясной.

В настоящем докладе представлены результаты исследований динамики решетки кристалла  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) с помощью рамановского рассеяния света в широком диапазоне температур (80 – 1150 К). В поляризованных спектрах рассеяния света анализировалось поведение основных фононных мод и квазиупругого рассеяния света. Построены температурные зависимости интенсивности, частоты и ширины фононных мод, интегральной интенсивности и ширины на полувысоте ( $\Gamma$ ) поляризованных компонент квазиупругого рассеяния света (QELS). Показано, что в окрестности 950 К наблюдается обратимое исчезновение рамановских спектров первого порядка и квазиупругого рассеяния. Охлаждение PMN не приводит к появлению аномалий частоты и полуширины фононных мод в окрестности температуры Бернса. Обнаружено смягчение низколежащих мод (см. рис.), и их восстановление при  $T < 350$  К. Сопоставление полученных результатов показало хорошее согласие с литературными данными по нейтронной, ИК и гипер-рамановской спектроскопиям. В температурном поведении квазиупругого рассеяния света особые точки в динамике решетки PMN проявляются в виде аномалий в поведении ширины и интегральной интенсивности соответствующих компонент QELS. Анализ температурных зависимостей времен релаксаций, полученных из поведения  $\Gamma(T)$  компонент QELS позволил определить значения энергий активации. Рассматривались различные механизмы релаксационных процессов в PMN и их вклад в поведение квазиупругого рассеяния света.

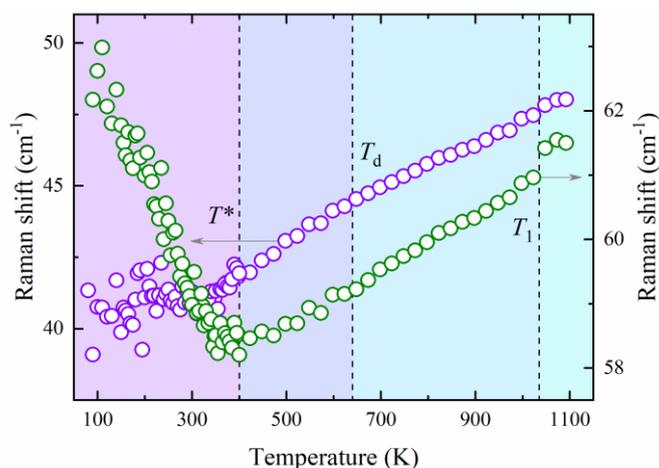


Рисунок. Поведение сдвига частоты компонент  $F_{2g}$  моды в VH поляризации рамановских спектров PMN

#### Литература

1. Cowley R.A. Relaxing with Relaxors: A Review of Relaxor Ferroelectrics / R.A. Cowley, S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, B. Roessli, and G.M. Rotaru // Advances in Physics. 2011. – Т.60. – Вып. 2. - С.229-327.
2. S. Kamba Soft-mode spectroscopy of ferroelectrics and multiferroics: A review//APL Materials. 2021. – Т.9. – С. 020704.

**SHIFT OF COIL-GLOBULE TRANSITION IN POROUS POLYMER FILMS**Andrei Maksimov<sup>1</sup>, Olga Maksimova<sup>2</sup><sup>1</sup> Professor, Doctor of Sciences, a\_v\_maximov@mail.ru<sup>2</sup>Head of Lab. of Math. and Computer Simulation of Nanostructures, og62@mail.ru  
Cherepovets State University, Sovetskii Pr. 8, Cherepovets, 162600, Russian Federation

The universal state equation for the swelling ratio of porous polypropylene films in various electrolyte solvents has been derived. In the frame of “beads on a string” model of Gaussian subchains, the reduced parameters of this equation have been: the volume of the “bead ( $\tilde{v}$ ) and the critical value of the Flory-Huggins interaction parameter  $\tilde{\chi}_\theta$ , at which  $\theta$ -conditions are realized. It was shown that for the correspondence with experimental data on measuring the thickness of these films, it is necessary to shift “coil-globule” transition point ( $\theta$ - point) to higher values of Flory-Huggins parameter.

Key words: 2-nd virial approximation, polymer films, porous separator swelling ratio, coil-globule transition, lithium-ion batteries

It is known, that in low-dimensional [1] or limited [2] conditions, physical systems manifest unusual properties comparatively to bulk, three-dimensional ones. The mechanical stability of inactive polymer components may play an important role in the long term performance of different devices [3], e.g. porous separators in lithium-ion batteries (LIB). The authors [4, 5] showed by experimental measurements that the decrease in the elastic modulus of the polypropylene (PP) separator could be due to its swelling in solvents. They explained results based on analysis of the Flory-Huggins interaction parameter of the polymer with the solvent.

The simplest physics-based model for swelling of non-porous polymers induced by solvents, is the “beads on a string” model of Gaussian subchains [2], which can be described by Flory equation for the swelling ratio of the chains  $\alpha$ . However, for porous polymers in solvents, it is preferable to use the state equation

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

where  $v$  is own volume of the bead,  $a$  is the root-mean-square distance between adjacent beads,  $N$  is the number of strings (subchains).

The effects of bulk interactions in swollen polymer films in solvents are described by the reduced Flory-Huggins interaction parameter  $\tau = \chi/\chi_\theta$ . The value  $\chi_\theta$  corresponds to a  $\Theta$ -solvent in that polymer chains are in no swollen state, and there is known phase “coil-globule” transition [2]. At  $\tau=1$  ( $\chi = \chi_\theta$ ), Eq. 1 gives a trivial solution of  $\alpha=1$ , i.e no swelling. Polymer chains in good solvents ( $\tau > 1$ ) are swollen Gaussian coils ( $\alpha > 1$ ). The case ( $\tau < 1$ ) corresponds to poor solvents, where polymer chains are in globular state ( $\alpha < 1$ ).

In Flory theory, the value  $\chi_\theta = 0.5$ . However, the experimental data [4, 5] show that the value  $\alpha = 1$  corresponds to a different, noticeably higher value of the parameter  $\chi$ . Since Eq. 1 captures the physics of polymer swelling, we assume that Eq. 1 is still applicable to the porous films considered here, but the value of the Flory-Huggins parameter is shifted by a constant  $\chi_0$ . Then, we can rewrite Eq. 1 as

$$\alpha^5 - \alpha = \tilde{v}(1 - \tau), \quad (2)$$

where  $\tau = \chi / \tilde{\chi}_\theta$ ,  $\tilde{v} = 3v\sqrt{N} / 4\pi a^3$  is renormalized volume of a bead,  $\tilde{\chi}_\theta = 0.5 + \chi_0$ .

Figure shows the left hand side of Eq. 2, i.e. the function  $\alpha^5 - \alpha$ , calculated based on the experimental measurements of the film thickness  $d$  [4, 5], as a function of the Flory-Huggins parameter  $\chi$ . The solid line represents the linear fit, which includes all the data points except for the two solvents: cyclohexane and cyclopentane. Immersion of polymer separators in all solvents, except those two, did not cause irreversible changes in polymer samples elasticity. These two solvents, however, not only showed the maximum swelling, but also partially dissolved the polymer, so that after removing the solvent and drying, the initial Young's moduli of the films were not recovered [4, 5].

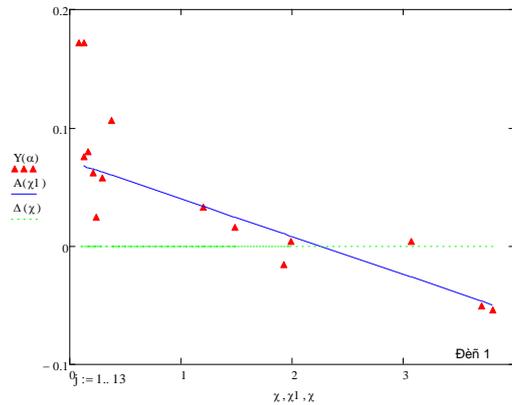


Figure. The dependence  $f(\alpha) = \alpha^5 - \alpha$  (●) calculated from the experimental swelling data [4,5] on the Flory-Huggins parameter for the PP-solvents. The solid line represents the linear fit (excluding cyclohexane and cyclopentane); horizontal dashed line shows the corresponds to  $\alpha = 1$ , i.e. the dry film; the vertical dashed line corresponds to the  $\Theta$ -point ( $\tilde{\chi}_\theta = 2.32$ )

The linear fit shown in Fig.1 provides the two dimensionless parameters of Eq. 2:  $\tilde{v} = 0.032$  и  $\tilde{\chi}_\theta = 2.32$ . The latter gives the shift of the  $\Theta$ -point to higher values of Flory-Huggins parameter. We attribute this constant shift to the porosity of the polymer film.

#### References

1. Gotlib Yu.Ya. Orientation order and relaxation times of two-dimensional models of polymer systems with interchain interaction /Yu.Ya., Gotlib, A.V. Maksimov, V.G. Baranov// *Vysokomolekulyarnye Soedineniya*. – 1984. – V. A 26. – № 12. – P. 2521–2528.
2. Grosberg A.Y. Statistical Physics of Macromolecules /A.Y. Grosberg, A.R. Khokhlov. – New York: AIP Press, Jericho, AIP Series in Polymers and Complex Materials, –199. – 342 p.
3. Gerasimov R.A, Computer simulation of the mechanical properties of metamaterials /R.A. Gerasimov, V.A. Eremeyev, T.O. Petrova, V.I. Egorov, O.G. Maksimova, A.V. Maksimov // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2016. – V.738. – 012100
4. Cannarella J. Mechanical properties of a battery separator under compression and tension /J. Cannarella, X.Y. Liu, C. Leng, P. Sinko, G.Y. Gor, C.B. Arnold // *J. Electrochem. Soc.* - 2014. – V.161. - F3117–F3122. – P. 31-36.
5. Gor G.Y. Swelling and softening of lithium-ion battery separators in electrolyte solvents / G.Y. Gor, J. Cannarella, C.Z. Leng, A. Vishnyakov, C.B. Arnold // *Journal of Power Sources*. –2015. – V. 294. – P. 167–172.

## TEMPERATURES OF PEROVSKITES DIFFERENT PHASE TRANSITIONS DEPENDING ON THEIR INTERATOMIC BOND STRAINS

G. A. Geguzina<sup>1</sup>, I. G. Popova<sup>2</sup>, A. A. Panich<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Science Research, geguzina@sfedu.ru

<sup>2</sup>inna111109@rambler.ru

<sup>3</sup>aapanich@sfedu.ru

<sup>1,3</sup>Southern Federal University

<sup>2</sup>Don State Technical University,

The perovskite structure binary oxides  $ABO_3$ , possessing the consecutive different phase transitions (PTs): ferro- (FE) or antiferroelectric (AFE) ones at Curie temperature  $T_C$  and at Neel temperatures - different magnetic PTs, and fluorides  $ABF_3$  with different rotational PTs are considered. Some correlations between their interatomic bond strains in their structure, on the one hand, and temperatures of their different PTs have constructed. They showed dependences of different PT's temperatures on this elastic structure characteristics value.

Key words: perovskite structure, phase transition, ferroelectrics, antiferroelectrics, multiferroics, Curie temperature, Neel temperature.

Perovskite structure binary oxides  $ABO_3$ , possessing the consecutive different phase transitions (PTs): ferro- (FE) or antiferroelectric (AFE) at Curie temperature  $T_C$  and at Neel temperature  $T_N$  - ferro- (FM) or antiferromagnetic (AFM), and fluorides  $ABF_3$  with different rotational PTs:  $\varphi$ - or  $\psi$ -type. Oxides with magnetic properties can be named multiferroics (MFs), and they have in their composition the so-called "magnetic" atoms:  $Fe^{III}$ ,  $Co^{III}$ ,  $Ni^{III}$  or  $Mn^{III}$ .

We would like to find out whether the cooperative properties and  $T_N$  of the multiferroics under consideration are influenced by their structural features and, if so, which ones and how. Temperatures  $T_C$  and  $T_N$  are important characteristics for a multiferroics: the higher they are, the more functional it can be, but the value of  $T_C-T_N$  difference is equally important. The smaller it is the better. Many works have been devoted to attempts to bring these temperatures closer by technological sophistications for the corresponding multiferroics practical use, but attempts to systematize and analyze the data of experimental studies of various properties of known multiferroics, including  $T_C$  and  $T_N$  values, in particular, by crystallochemical methods, have not received sufficient attention. For this purpose, the possible correlations between their temperatures  $T_C$  and  $T_N$ , on the one hand, and interatomic bonds A-O or B-O strains in their perovskite cells, on the other hand, are revealed. The interatomic bond A-O and B-O strains are determined from quasielastic model of perovskite structure [1].

The goal is to find out to what extent the areas of change in their interatomic bonds A-O strains,  $\delta_{AO}$ , are separated from each other together with their different nature PT's temperatures, or how much they overlap with each other by constructing these areas using the calculated values of  $\delta_{AO}$ . Previously, we studied all of these characteristics for different perovskite categories or separately, or together. It was



Constructed correlations show that the temperatures  $T_C$  [2] and  $T_N$  [3] depend on the corresponding  $\delta_{AO}$  both for binary and ternary oxides by a certain way for most of the considered perovskite oxides. Similar dependences (Fig. 2) on the interatomic bond A-O strains are observed also for the rotational PTs temperatures of some oxides and fluorides. Change  $T_C$  or  $T_N$  rectangular areas were shown with  $\delta_{AO}$  change (See Fig. 1). They have shown how far or close  $T_C$  and  $T_N$  change areas are there from each other in the correlation field for considered binary oxides.

The study was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation [State task in the field of scientific activity, scientific project No. 0852-2020-0032 (BAS0110/20-3-08IF)].

#### References

1. Sakhnenko, V.P. Interatomic distances in complex oxides with perovskite structure. /V.P. Sakhnenko, E.G. Fesenko, A.T. Shuvaev, E.T. Shuvaeva, G.A. Geguzina // *Kristallografiya*. 1972. – V. 17. – Is. 2. – P. 316-322.
2. Geguzina, G.A. Correlations between the interatomic bond strain and Curie temperature for the complex oxides based on quasielastic model of perovskite structure. /G.A. Geguzina // *Ferroelectrics*. 2020. - V. 559. – Is. 1. – P. 77 - 82.
3. Geguzina, G.A. Ferroelectrics-magnetics with the perovskite structure. /G.A. Geguzina // *Ferroelectrics*. 2020. – V. 568 – Is. 1. – P. 85 - 94.

УДК 538.956

## ГИГАНТСКАЯ СПОНТАННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В ДВУОСНО ДЕФОРМИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ $CsSnBr_3$

А.И. Лебедев

Профессор, swan@scon155.phys.msu.ru

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

С помощью расчетов из первых принципов изучено влияние двуосной деформации на кристаллическую структуру соединения  $CsSnBr_3$  со структурой перовскита. Показано, что при двуосном растяжении кристалла в его фононном спектре появляется неустойчивая сегнетоэлектрическая мода, приводящая к фазовому переходу в полярную фазу  $Pmn2_1$ . Расчеты физических свойств найденной фазы находят в ней необычно высокую спонтанную поляризацию, достигающую  $0.917$  Кл/м<sup>2</sup> при деформации в 3%.

Ключевые слова: сегнетоэлектричество, спонтанная поляризация, деформационные эффекты, расчеты из первых принципов.

Галогенидные перовскиты с общей формулой  $ABX_3$  ( $A = Cs$ ;  $B = Ge, Sn, Pb$ ;  $X = Cl, Br, I$ ) в настоящее время являются одним из наиболее интенсивно исследуемых классов материалов в связи с обнаружением у них уникальных физических свойств, перспективных для создания оптоэлектронных приборов и преобразования солнечной энергии. Особенностью этих материалов являются происходящие во многих из них структурные, в том числе и сегнетоэлектрические, фазовые переходы, характерные для структуры

перовскита. При нормальном давлении и 300 К сегнетоэлектрические свойства наблюдаются только в соединениях  $\text{CsGeX}_3$  [1,2].

Задачей, поставленной перед настоящей работой, было изучение возможности расширения класса сегнетоэлектриков среди галогенидных перовскитов за счет использования деформационных эффектов для индуцирования сегнетоэлектричества в соединениях, которые в нормальных условиях не являются полярными. Основанием для этого является то, что деформация по-разному влияет на сегнетоэлектрическую и антиферродисторсионную неустойчивость в кристаллах. С эффектами деформации, по-видимому, связано появление сегнетоэлектричества в пакетах нанопластинок и квантовых точках  $\text{CsPbBr}_3$  [3,4]. В качестве объекта для детальных исследований в настоящей работе был выбран кристалл  $\text{CsSnBr}_3$ .

Кристаллическая структура, фононные спектры различных низкосимметричных фаз и их физические свойства рассчитывались из первых принципов методом функционала плотности с помощью программы ABINIT. Для уменьшения систематических ошибок в расчетах параметров решетки и связанных с последними физических свойств использовались псевдопотенциалы, построенные по схеме PBEsol.

Расчеты фононного спектра для высокотемпературной фазы  $Pm\bar{3}m$  в  $\text{CsSnBr}_3$  обнаруживают в нем классическую антиферродисторсионную неустойчивость в точках  $M$  и  $R$  на границах зоны Бриллюэна. Сегнетоэлектрической неустойчивости при нормальном давлении в  $\text{CsSnBr}_3$  не наблюдается, хотя диэлектрическая постоянная оказывается достаточно высокой ( $\epsilon = 65$ ). Среди возможных фаз, которые получаются при искажении кубической структуры в соответствии с найденными собственными векторами неустойчивых фононов, фазой с наименьшей энергией оказывается неполярная фаза  $Pnma$ , что полностью соответствует эксперименту. Расчетные параметры решетки этой фазы ( $a = 8.221$ ,  $b = 11.520$ ,  $c = 7.955$  Å) неплохо согласуются с экспериментальными данными ( $a = 8.197$ ,  $b = 11.583$ ,  $c = 8.024$  Å).

Для индуцирования сегнетоэлектрической неустойчивости кубическая структура  $\text{CsSnBr}_3$  подвергалась двуосной деформации. Растяжение структуры в плоскости приводило к быстрому возрастанию значений диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{xx}$  и  $\epsilon_{yy}$ , а при деформации в 1.5% (при давлении около 8.5 кбар) в фононном спектре фазы  $Pnma$  появлялась неустойчивая сегнетоэлектрическая мода, указывающая на появление сегнетоэлектричества. Наибольший вклад в эту моду дают взаимные колебания атомов Cs и Br, лежащих в одном слое, что отличает галогенидные перовскиты от оксидных сегнетоэлектрических систем. Сравнение энергий всех возможных полярных фаз, возникающих при искажении структуры  $Pnma$ , приводит к структуре с наименьшей энергией – фазе  $Pmn2_1$ .

Расчеты фононного спектра и упругих модулей для фазы  $Pmn2_1$  подтверждают, что при деформации в 1.5–4% эта полярная фаза устойчива относительно всех акустических и оптических искажений и, следовательно, является основным состоянием. Расчеты сегнетоэлектрических свойств этой

фазы обнаруживают в ней необычно высокую спонтанную поляризацию (0.917 Кл/м<sup>2</sup> в направлении [110] псевдокубической структуры) при растяжении 3%, которая оказывается даже выше, чем в PbTiO<sub>3</sub>. Заслуживают внимания и высокие электрооптические свойства этой фазы ( $e_{11} = e_{22} = 106$  пм/В). Пьезоэлектрические свойства фазы при указанном растяжении, правда, не столь велики ( $d_{11} = d_{22} = 1.57$  Кл/м<sup>2</sup>). Полученные результаты показывают, что при выращивании галогенидных перовскитов на подходящих подложках в этих кристаллах могут быть получены интересные сегнетоэлектрические свойства.

#### Литература

1. Thiele G. Kristallstrukturen und Phasentransformationen von Caesiumtrihalogeno-germanaten(II) CsGeX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) / Thiele G., Rotter H.W., Schmidt K.D. // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1987. – Т. 545. – Вып. 2. – С. 148.
2. Zhang Y. Ferroelectricity in a semiconducting all-inorganic halide perovskite / Zhang Y., Parsonnet E., Fernandez A., Griffin S.M., Huyan H., Lin C.-K., Lei T., Jin J., Barnard E.S., Raja A., Behera P., Pan X., Ramesh R., Yang P. // Science Advances. – 2022. – Т. 8. – Вып. 6. – С. eabj5881.
3. Wu Z. Alloying *n*-butylamine into CsPbBr<sub>3</sub> to give a two-dimensional bilayered perovskite ferroelectric material / Wu Z., Ji C., Li L., Kong J., Sun Z., Zhao S., Wang S., Hong M., Luo J. // Angewandte Chemie. – 2018. – Т. 57. – Вып. 27. – С. 8140.
4. Li X. Evidence for ferroelectricity of all-inorganic perovskite CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots / Li X., Chen S., Liu P.-F., Zhang Y., Chen Y., Wang H.-L., Yuan H., Feng S. // Journal of American Chemical Society. – 2020. – Т. 142. – Вып. 7. – С. 3316.

УДК 544.015.4

## ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ РАЗМЫТИЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НА ТЕМПЕРАТУРУ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ В РЕЛАКСОРАХ РАЗНОГО ТИПА

Л.С.Камзина

С.н.с., к.физ.-мат.наук, ASKam@mail.ioffe.ru

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

Измерены температуры деполяризации и морфотропного фазового перехода в релаксорах с разной степенью размытия фазового перехода.

Обнаружено, что на расположение этих температур относительно друг друга зависит от структуры низкотемпературных фаз.

Ключевые слова: релаксоры, индуцированный фазовый переход, температура деполяризации.

Изучена связь между температурами деполяризации ( $T_d$ ) и морфотропного фазового перехода ( $T_{F-R}$ ) в кристаллических релаксорных твердых растворах разного типа, таких как PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>-29PbTiO<sub>3</sub> (PMN-29PT), PbZn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> - 9PbTiO<sub>3</sub> (PZN-9PT) и NaBi<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub> -xBaTiO<sub>3</sub> (x=5, 7.5%) (NBT-xBT). С этой целью проводились диэлектрические измерения поляризованных образцов, а также исследовался процесс индуцирования сегнетоэлектрической фазы в

электрическом поле, приложенном ниже температуры  $T_{F-R}$ . Обнаружено, что структура низкотемпературных фаз в этих соединениях разная, что приводит к существенным различиям не только при индуцировании сегнетоэлектрической фазы, но и к взаимному расположению температур  $T_d$  и  $T_{F-R}$ . В PMN-29PT образованию сегнетоэлектрических фаз предшествует некоторое время задержки, которое является одним из признаков неэргодической стекольной фазы, и в этом случае температуры  $T_d$  и  $T_{F-R}$  совпадают. В PZN-9PT и NBT-5BT индуцирование сегнетоэлектрической фазы происходит непосредственно после приложения поля без времени задержки, что свидетельствует о том, что ниже температуры  $T_{F-R}$  неэргодическая стекольная фаза не возникает, и температуры  $T_d$  и  $T_{F-R}$  в них не совпадают. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения разной степени размытия фазового перехода и разных размеров полярных областей. Высказано предположение, что совпадение температур  $T_d$  и  $T_{F-R}$  является следствием неэргодической стекольной фазы и малых размеров полярных областей.

УДК 538.911

## НЕСОБСТВЕННАЯ СЕГНЕТОЭЛАСТИЧНОСТЬ И НАКЛОНЫ ОКТАЭДРОВ В ПЕРОВСИТАХ

М.В. Таланов<sup>1</sup>, Е.Г. Троценко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ведущий научный сотрудник, [mvtalanov@gmail.com](mailto:mvtalanov@gmail.com)

<sup>2</sup>Студент, [katerinatrocik@mail.ru](mailto:katerinatrocik@mail.ru)

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

Предложена классификация несобственных сегнетоэластиков, образующихся в результате наклонов октаэдров в кристаллах со структурой перовскита

Ключевые слова: Перовскит, наклон октаэдров, фазовый переход, несобственный параметр порядка, сегнетоэластик.

Соединения и твердые растворы со структурой перовскита  $ABX_3$  представляют наиболее многочисленное семейство функциональных материалов, характеризующихся технологически важными физическими свойствами, в частности сегнетоэластическими. Самым распространенным типом искажений кристаллической решетки перовскитов при внешних воздействиях и/или изменении химического состава являются наклоны анионных октаэдров  $BX_6$ , которые оказывают существенное влияние на многие физические свойства [1]. Целью настоящей работы явилось установление симметрично-обусловленных корреляций между наклонами октаэдров и индуцированными ими сегнетоэластическими деформациями.

На основании результатов теоретико-группового анализа построена классификация всех возможных низкосимметричных структур, формируемых в результате наклонов октаэдров, в зависимости от характера индуцированных сегнетоэластических однородных искажений (растяжение/сжатие, сдвиги). Эти

деформации проявляются в виде вторичных эффектов в результате фазовых переходов, связанных с наклонами октаэдров, и описываются несобственными параметрами порядка, которые преобразуются по неприводимым представлениям  $\Gamma_3^+$  и  $\Gamma_5^+$  пространственной группы  $Rm\bar{3}m$  высокосимметричной структуры прафазы. Нами, показано, что из 14-ти низкосимметричных фаз, образованных наклонами октаэдров [2], только одна структура с пространственной группой  $Im\bar{3}$  не является несобственным сегнетоэластиком.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 22-72-10022).

#### Литература

1. Aleksandrov K.S. Structural distortions in families of perovskite-like crystals / K. S. Aleksandrov, J. Bartolome// Phase Transitions. – 2001. – V. 74. - Iss. 3. - P. 255-335.

2. Howard C.J. Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites / C.J. Howard, H.T. Stokes// Acta Cryst. B – 1998. – V. 54. - P. 782-789.

УДК 548.736

## ИНДУЦИРУЕМЫЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В МНОГОКОМПАНЕНТНОЙ КЕРАМИКЕ НА ОСНОВЕ $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3 - PbTiO_3$

И.Н. Захарченко<sup>1</sup>, М.В. Таланов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>старший научный сотрудник, zinik46@mail.ru

<sup>2</sup>ведущий научный сотрудник, mvtalanov@gmail.com

Научно-исследовательский институт физики Южный Федеральный Университет

Представлены результаты рентгендифракционного исследования керамики  $Pb_{0.95}Ba_{0.05}Ti_{0.275}Zn_{0.034}Ni_{0.051}Mg_{0.157}Nb_{0.483}O_3$  в электрическом поле. Обнаружены изменения дифракционной картины под действием электрического поля, которые свидетельствуют о существовании фазового перехода из псевдокубической в тетрагональную фазу. Выполнена оценка доли доменных переключений в индуцированной тетрагональной фазе.

Ключевые слова: релаксоры, фазовый переход, тетрагональная фаза, электрическое поле.

Сегнетоэлектрики-релаксоры и твердые растворы на их основе, в частности кристаллы и керамики системы  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3 - PbTiO_3$ , представляют повышенный интерес благодаря своим рекордным электромеханическим откликам. Ранее нами были выделены составы многокомпонентных твердых растворов на основе системы  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3 - PbTiO_3$ , которые отличаются повышенными значениями продольной деформации, индуцированной электрическим полем [1]. Целью работы является установление структурных механизмов формирования высоких электромеханических свойств исследуемой керамики.

Рентгендифракционные исследования твердого раствора  $\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Ti}_{0.275}\text{Zn}_{0.034}\text{Ni}_{0.051}\text{Mg}_{0.157}\text{Nb}_{0.483}\text{O}_3$  проводились на дифрактометре ДРОНЗ,  $\text{CoK}\alpha$ -излучение. Обе плоских поверхности образца – таблетки диаметром 10мм, толщиной 1мм покрывались слоем аквадага. Специальный держатель на дифрактометре позволял проводить регистрацию рефлексов при одновременном действии электрического поля, направленного перпендикулярно поверхности образца. Регистрация осуществлялась при сканировании по методу  $\theta/2\theta$  со скоростью вращения детектора (1/4) градуса в минуту.

Исходный образец характеризуется псевдокубической (слабоискаженной) структурой с параметром ячейки  $a = 4.025 \text{ \AA}$ . Увеличение напряженности постоянного электрического поля (E) приводит к постепенному индуцированному переходу в тетрагональную фазу. В сильных электрических полях ( $E = 12 \text{ кВ/см}$ ) структура описывается тетрагональной симметрией с параметрами ячейки  $c = 4.036 \text{ \AA}$ ,  $a = 4.021 \text{ \AA}$ . Доменное переключение оценивалось по соотношению интегральных интенсивностей двух избранных рефлексов [2]. Использовались рефлексы 002 и 200 для определения параметра  $r$  в функции Марча-Долласа [3], характеризующей одноосную преимущественную ориентацию. Степень преимущественной ориентации  $\eta$  определялась как:

$$\eta = 100\% \left[ \frac{(1-r)^3}{1-r^3} \right]^{1/2}$$

Значение  $\eta$  оказалось равным  $\approx 35\%$ , что указывает на высокую (для керамики) степень монодоменизации образца при  $E = 12 \text{ кВ/см}$ .

Результаты рентгендифракционных исследований находятся в согласии с результатами измерений продольной деформации, поляризации и относительной диэлектрической проницаемости при аналогичных режимах приложения постоянного электрического поля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г., научный проект № 0852-2020-0032), (БАЗ0110/20-3 -08ИФ).

#### Литература

1. Talanov M.V. Effects of crystal chemistry and local random fields on relaxor and piezoelectric behavior of lead-oxide perovskites / M.V. Talanov, A.A. Bokov, M.A. Marakhovsky. // Acta Materialia. 2020. - Т. - 193. – С. 40-50.
2. Zolotoyabko E. Determination of the degree of preferred orientation within the March–Dollase approach / E. Zolotoyabko // Journal of Applied Crystallography. 2009. - Т.42. - С. 513 – 518.
3. Dollase W.A. / W.A. Dollase // Journal of Applied Crystallography. 1986. - Т.19. –С. 267-272.

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕССВИНЦОВОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА $0,7(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3) - 0,3(\text{BaNi}_{0,33}\text{Sb}_{0,67}\text{O}_3)$

С.А. Гриднев<sup>1</sup>, И.Ю. Кобяков<sup>2</sup>, А.Д. Клепач<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Д-р физ.-мат. наук, профессор, s\_gridnev@mail.ru

<sup>2</sup>Аспирант, kobyakov.vania@yandex.ru

<sup>3</sup>Бакалавр, toni.kass.kas@mail.ru

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

В работе представлены результаты исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для нового твердого раствора  $0,7(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3) - 0,3(\text{BaNi}_{0,33}\text{Sb}_{0,67}\text{O}_3)$ . Установлено, что на температурных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости в температурном диапазоне от 370 К до 390 К присутствует убывающий с ростом частоты до 20 кГц пик, не смещающийся вверх по температурной шкале. Определено, что причиной возникновения данного пика является фазовый переход первого рода.

Ключевые слова: твердый раствор, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, фазовый переход.

Исследуемые образцы твердого раствора  $0,7(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3) - 0,3(\text{BaNi}_{0,33}\text{Sb}_{0,67}\text{O}_3)$  были получены по стандартной керамической технологии. Синтез и спекание проводились при температуре 1030 °С в течение 5 часов.

Из результатов рентгеноструктурного фазового анализа следует то, что твердый раствор представляет собой смесь основной фазы (97%) с тетрагональным типом решетки (P4mm,  $a = 3,9388 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,9613 \text{ \AA}$ ) и двух примесных фаз (3%).

Анализ полученных зависимостей показал особенность их частотного поведения в зависимости от температуры. В температурном диапазоне 370 – 390 К как на зависимостях диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(T)$ , так и на зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta(T)$  наблюдается пик, который убывает с ростом частоты до 20 кГц без смещения по температурной шкале (рис. 1).

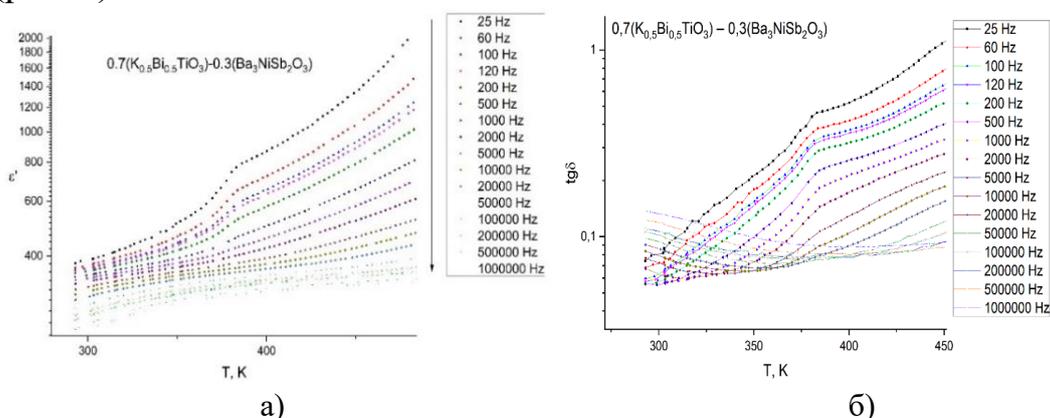


Рис. 1 Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б)

Полученные данные позволили предположить, что причиной возникновения данного пика может служить фазовый переход. Для подтверждения данного предположения был проведен дифференциальный термический анализ (ДТА) в той же области температур (рис. 2) [1].

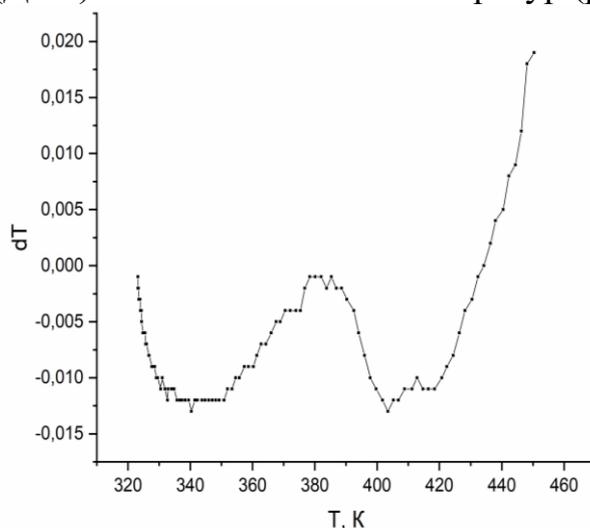


Рис. 2 Кривая ДТА для твёрдого раствора  $0,7(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3) - 0,3(\text{BaNi}_{0,33}\text{Sb}_{0,67}\text{O}_3)$

На кривой ДТА в том же температурном диапазоне, где наблюдаются пики  $\epsilon'(T)$  и  $\text{tg}\delta(T)$ , обнаружен ярко выраженный широкий эндотермический пик, что свидетельствует о наличии фазового перехода первого рода.

#### Литература

1. Ситникова, В. Е. Методы термического анализа. Практикум / В.Е. Ситникова, А.А. Пономарева, М.В. Успенская. – СПб: Университет ИТМО, 2021 – 152 с.

УДК 544.163.2

## КОНФОРМАЦИОННЫЙ ПОДХОД К МЕХАНИЗМАМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ЖИДКОСТЕЙ В НЕОДНОРОДНОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ПОЛЕ

Н.Н. Матвеев<sup>1</sup>, В.И. Лисицын<sup>2</sup>, Н.С. Камалова<sup>3</sup>, Н.Ю. Евсикова<sup>4</sup>, С.В. Внукова<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Д-р физ.-мат. наук, профессор, nmtv@vglta.vrn.ru

<sup>2</sup>Канд. физ.-мат. наук, профессор, idpo@vglta.vrn.ru

<sup>3</sup>Канд. физ.-мат. наук, доцент, meetvgltu3@vglta.vrn.ru

<sup>4</sup>Канд. физ.-мат. наук, зав. кафедрой общей и прикладной физики, evsikovany\_phlt@vgltu.ru

<sup>5</sup>Канд. физ.-мат. наук, доцент, vnukovasv@vgltu.ru

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет  
имени Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия

В работе на примере полиметилсилоксановых жидкостей показана возможность применения конформационного подхода для описания кинетики кристаллизации при фазовых переходах расплав-кристалл в неоднородном температурном поле и определения области молярных масс, соответствующей изменению механизма кристаллизации. Установлено, что кривая зависимости среднего квадрата дипольного момента макромолекулы от средней молярной массы кремнийорганического полимера содержит три участка, на каждом из которых действует свой механизм кристаллизации.

Ключевые слова: конформационный подход, полиметилсилоксановые жидкости, вязкость, макромолекула.

Полиметилсилоксановые жидкости (ПМС) представляют собой полимеры линейного разветвленного строения [1], отличительной особенностью которых от других кремнийорганических жидкостей является слабая зависимость вязкости от температуры, что определяет широкую область их применения. Основной кинетический фрагмент в цепи макромолекулы ПМС представляет собой диполь Si–O, конформационный скелет которого рассматривается в монографии П. Флори [2]. Попадая в электрическое поле, в результате ориентационной поляризации происходят изменения в конформации цепи макромолекулы, следовательно, изменяются проекции дипольных моментов на направление вектора напряженности электрического поля, приводя к изменению поверхностной плотности связанных зарядов, т.е. поляризованности. Данный факт положен в основу конформационного подхода к решению задач о влиянии геометрии цепи макромолекулы на различные свойства полимеров [3].

В статье [4] получено выражение для среднего квадрата дипольного момента  $\langle \vec{p}^2 \rangle$  макромолекулы в неоднородном температурном поле

$$\langle \vec{p}^2 \rangle = \frac{3kTP(\varepsilon - 1)\varepsilon_0 \langle M \rangle}{N_A \rho \eta \gamma \Delta T},$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $P$  – поляризованность при температуре  $T$ ;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная;  $\langle M \rangle$  – средняя молярная масса;  $N_A$  – число Авогадро;  $\rho$  – плотность полимера;  $\eta$  – степень кристалличности;  $\gamma$  – пироэлектрический коэффициент;  $\Delta T$  – интервал температур, обеспечивающий необходимый градиент.

Полагая, что степень кристалличности кремнийорганических жидкостей мало различается для различных вязкостей ( $\eta \approx 0,89$ ), в рамках конформационного подхода получена зависимость среднего квадрата дипольного момента макромолекулы от средней молярной массы ПМС в неоднородном температурном поле, представленная на рисунке.

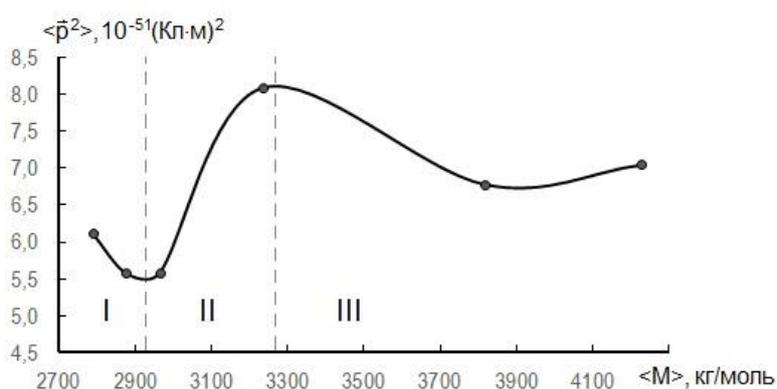


Рисунок. Зависимость среднего квадрата дипольного момента макромолекулы от средней молярной массы ПМС

Полученную зависимость можно разбить на три участка, которые описывают кинетику кристаллизации:

I – кристаллизация с вытянутыми цепями (КВЦ) – уменьшение величины среднего квадрата дипольного момента связано с увеличением вязкости и уменьшением подвижности кинетических фрагментов;

II – в точке  $\langle M \rangle \approx 3000$  кг/моль (критическая масса [1]) происходит изменение механизма кристаллизации от КВЦ к кристаллизации со сложенными цепями (КСЦ);

III – при значениях  $\langle M \rangle > 3200$  кг/моль появляется физическая сетка узлов зацепления, что приводит к уменьшению подвижности фрагментов цепи макромолекулы.

Таким образом, предложенный подход можно использовать для описания кинетики кристаллизации полимеров линейного разветвленного строения и определения области молярных масс, соответствующей изменению механизма кристаллизации.

#### Литература

1. Соболевский М.В. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / М.В. Соболевский, О.А. Музовская, Г.С. Попелова. – М.: Химия, 1979. –296с.
2. Флори П. Статистическая механика полимерных молекул / П. Флори. – М.: Мир,

1971. – 440 с.

3. Бирштейн Т.М. Конформации макромолекул и внутримолекулярные конформационные переходы / Т.М. Бирштейн // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2019. – Т. 61, № 6. – С. 542-552.

4. Матвеев Н.Н. Влияние конформаций гибкоцепных полимеров на изменение поляризованности в неоднородном температурном поле / Н.Н. Матвеев, В.И. Лисицын, В.В. Саушкин, Н.С. Камалова // Пластические массы. – 2021. – № 1-2. – С. 44-45.

УДК 537.9, 548.5

## ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ И ПОЛИКРИСТАЛЛОВ СЛОЖНОГО ОКСИДА $PbSc_{1/4}In_{1/4}Nb_{1/4}Ta_{1/4}O_3$

И.Г. Шептун<sup>1</sup>, В.Г. Смотряков<sup>2</sup>, Ю.А. Куприна<sup>3</sup>, К.А. Чебышев<sup>4</sup>, Н.В. Тер-Оганесян<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Лаборант-исследователь, студент sheptun.ivan@mail.ru

<sup>2</sup>Старший научный сотрудник, smotr@ip.rsu.ru

<sup>3</sup>Старший научный сотрудник, kyprins@rambler.ru

<sup>4</sup>Научный сотрудник, chebyshev.konst@mail.ru

<sup>5</sup>Главный научный сотрудник, teroganesyan@sfedu.ru

<sup>1-3</sup>НИИ Физики ФГАОУ ВО "Южный федеральный университет" г. Ростов-на-Дону

<sup>4</sup>ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет» г. Донецк

<sup>5</sup>НИИ Физики ФГАОУ ВО "Южный федеральный университет" г. Ростов-на-Дону

В данной работе описаны синтез и исследование диэлектрических свойств сложного оксида  $PbSc_{1/4}In_{1/4}Nb_{1/4}Ta_{1/4}O_3$  в поликристаллическом и монокристаллическом виде. Получены образцы керамики со структурой разупорядоченного кубического перовскита.

Ключевые слова: перовскит, высокоэнтропийные соединения, релаксорные диэлектрики.

В перовскитах типа  $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$  ( $B' = Sc, In$ ;  $B'' = Nb, Ta$ ) наблюдаются различные диэлектрические свойства в зависимости от степени упорядочения катионов  $B'$  и  $B''$  – релаксороподобные с размытым фазовым переходом при полном разупорядочении или более резкие в упорядоченном состоянии [1]. Увеличение количества разноразных атомов приводит к увеличению комбинаторной энтропии, что должно способствовать увеличению значения температуры упорядочения.

Синтез поликристаллических образцов  $PbSc_{1/4}In_{1/4}Nb_{1/4}Ta_{1/4}O_3$  проводили классическим твердофазным способом из оксидов соответствующих металлов, механоактивированных в планетарной мельнице fritch со скоростью вращения 400 мин<sup>-1</sup>, время помола составляло 4 часа. Первый обжиг проводили при температуре 800 °С 4 ч, второй при 900 °С 2 ч с промежуточным помолом, подбор оптимального режима синтеза осуществлялся с использованием рентгенофазового анализа, рентгенограммы приведены на рисунке 1.

С использованием синтезированного порошка  $PbSc_{1/4}In_{1/4}Nb_{1/4}Ta_{1/4}O_3$  и универсального свинцово-боратного растворителя методом Ремейки были выращены кристаллы. Температурный интервал кристаллизации составлял 1160-1050 °С, скорость охлаждения 5.5 °С/час. В результате массовой кристаллизации в платиновом

тигле были получены прозрачные кристаллы преимущественно изометрической формы с огранкой по плоскостям перовскитного базиса и размером ребра до 2 мм.

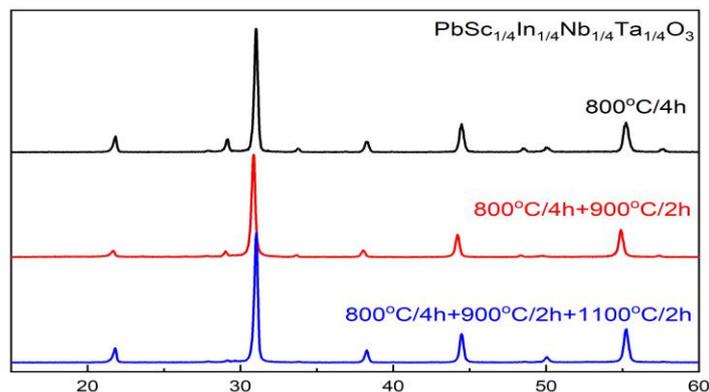


Рис. 1. Рентгенограммы керамики  $\text{PbSc}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$  на различных этапах синтеза

Рентгенофазовый анализ порошка кристаллов по результатам рентгенограммы, приведенной на рисунке 2, подтверждает образование перовскита.

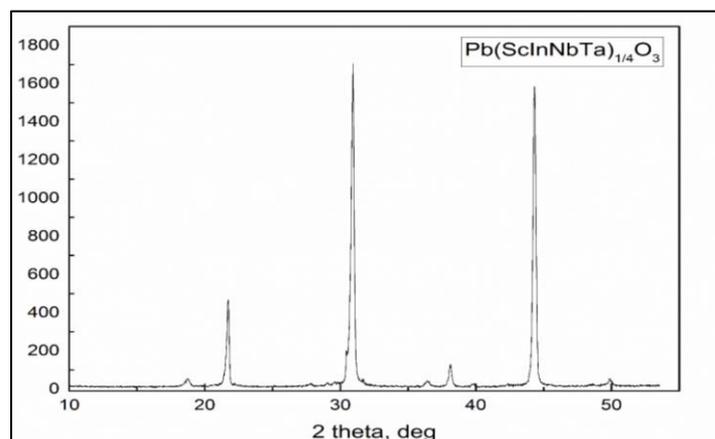


Рис. 2. Порошковая рентгенограмма перетертых кристаллов

Шихту для получения керамики измельчали до размера частиц  $\approx 1$  мкм, далее частицы гомогенизировали с добавлением 5%-ного раствора поливинилового спирта в количестве 5%; прессовали в диски  $d = 12$  мм и спекали при  $1150^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

Согласно рентгеноструктурным данным поликристаллические образцы являются разупорядоченными, в то время как монокристаллические обладают высокой степенью атомного упорядочения. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  для полученной керамики  $\text{PbSc}_{1/4}\text{In}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$  имеет широкий температурный максимум с сильной частотной зависимостью, что говорит о релаксорном поведении образца.

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

#### Литература

1. Chu F. The spontaneous relaxor-ferroelectric transition of  $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$  / F. Chu, N. Setter, A. K. Tagantsev // J. Appl. Phys. 1993. – Т. 74. – С. 5129.

## THE EFFECT OF THE POLAR STATE CONSERVATION ABOVE THE CURIE TEMPERATURE IN BARIUM TITANATE CERAMICS

L.V. Gimadeeva<sup>1</sup>, D.O. Alikin<sup>2</sup>, A.D. Ushakov<sup>3</sup>, Q. Hu<sup>4</sup>, X. Wei<sup>5</sup>, V.Ya. Shur<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Junior researcher, lv.gimadeeva@urfu.ru

<sup>2</sup> Senior Researcher, Denis.Alikin@urfu.ru

<sup>3</sup> Junior researcher, andrey.ushakov@urfu.ru

<sup>4</sup> PostDoc position, , huqingyuan@stu.xjtu.edu.cn

<sup>5</sup> Professor, wdy@mail.xjtu.edu.cn

<sup>6</sup> Chief Researcher, vladimir.shur@urfu.ru

<sup>1-3,6</sup> Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

<sup>4,5</sup> Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China

The work is focused on the detail study of the polar phase conservation in the paraelectric phase of barium titanate ceramics using local methods of the piezoresponse force microscopy. The conservation of c-domains confined in the polar nano-regions were demonstrated and explained by the action of the residual bulk screening electric field.

Keywords: piezoresponse force microscopy; barium titanate; BaTiO<sub>3</sub>; domain structure.

The existence of residual regions of the polar phase (polar nanoregions) was predicted in the paraelectric phase of ferroelectric materials in the middle of the 20th century [1]. This prediction was confirmed later by measurements using the second harmonic generation method in barium titanate ceramics crossing Curie temperature ( $T_c$ ) [2]. Recently, polar nano-regions have been visualized on the atomic scale resolution in barium titanate 20 °C higher  $T_c$  [3, 4].

In this work, we studied the change of the domain structure, spatial distribution of the electromechanical response and surface charge in barium titanate ceramics in vicinity of ferroelectric-paraelectric phase transition. Piezoresponse force microscopy (PFM) allowed to visualize the domain structure and measure the piezoelectric properties in the individual grains during heating and cooling and find correspondence between local and macroscopic responses. The temperature control of the ceramics surface was carried out by a micro-thermocouple immediately in the process of microscopic measurements, which giving a chance to accurately determine the characteristic temperatures of the domain structure and piezoelectric properties changes. The performed local measurements were supported by the macroscopic data of dielectric, piezoelectric and electrostriction measurements.

A slight change of the PFM response was observed during increase of the temperatures up to  $T_c=125^\circ\text{C}$  (Curie temperature according to dielectric permittivity measurements). When the phase transition temperature was reached, twinned  $a$ -domains disappeared in the bulk of the grain, while the contrast of the ferroelectric domains was persisted. Moreover, local ferroelectric hysteresis loops retain their shape

above  $T_c$ , at 140°C. The partial retention of the polar state above the phase transition temperature can be attributed to the conservation of the bulk screening electric field associated with the localized charged defects. In the grain boundary region, the polar phase regions had a higher response and persisted to a higher temperature, which is due to an increased concentration of defects.

The equipment of the Ural Center for Shared Use “Modern Nanotechnology” UrFU was used. The research funding from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Ural Federal University Program of Development within the Priority-2030 Program) is gratefully acknowledged.

#### References

1. Känzig W. Ist die seignette-elektrische 120°C-Umwandlung von Bariumtitanat erster oder zweiter / W. Känzig, N. Maikoff // *Art. Helv. Phys. Acta.* – 1951. – V. 24. – pp. 343–356.
2. Pugachev A.M. Broken Local Symmetry in Paraelectric BaTiO<sub>3</sub> Proved by Second Harmonic Generation / A.M. Pugachev, V.I. Kovalevskii, N.V. Surovtsev, S. Kojima, S.A. Prosandeev, I.P. Raevski, S.I. Raevskaya // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 108. – P. 247601.
3. Malinovsky V.K. Low Frequency Raman Scattering in BaTiO<sub>3</sub> Crystal / V.K. Malinovsky, A.M. Pugachev, V.A. Popova, N.V. Surovtsev S. Kojima. // *Ferroelectrics.* – 2013. – V. 443(1). – pp. 124-130.
4. Bencan A. Atomic scale symmetry and polar nanoclusters in the paraelectric phase of ferroelectric materials / A. Bencan, E. Oveisi, S. Hashemizadeh, V.K. Veerapandiyani, T. Hoshina, T. Rojac, M. Deluca, G. Drazic, D. Damjanovic // *Nat. Commun.* – 2012. – V. 12. – P. 3509.

UDC 538.9

## **CONTROL OF THE MORPHOTROPIC PHASE BOUNDARY IN BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> SOLID SOLUTIONS BY CHANGING THE PRESSING CONDITIONS**

А.С. Абрамов<sup>1</sup>, Д.О. Аликин<sup>2</sup>, В.А. Сафина<sup>3</sup>, Д.В. Карпинский<sup>4</sup>, Д.В. Жалудкевич<sup>5</sup>,  
В.И. Пряхина<sup>6</sup>, Е.А. Киселев<sup>7</sup>, А.Л. Желудкевич<sup>8</sup>, В.Я. Шур<sup>9</sup>, А.Л. Холкин<sup>10</sup>

<sup>1</sup>Research Engineer, alexander.abramov@urfu.ru

<sup>2</sup>Senior Researcher, denis.alikin@urfu.ru

<sup>3</sup>Junior Researcher, v.a.safina@urfu.ru

<sup>4</sup>Senior Researcher, dmitry.karpinsky@gmail.com

<sup>5</sup>Junior Researcher, geludkevichdima@mail.ru

<sup>6</sup>Senior Researcher, Viktoria.Pryahina@urfu.ru

<sup>7</sup>Docent, Eugene.Kiselyov@urfu.ru

<sup>8</sup>Junior Researcher, zheludkevich27@gmail.com

<sup>9</sup>Chief Researcher, vladimir.shur@urfu.ru

<sup>10</sup>Head of Laboratory, kholkin@urfu.ru

<sup>1, 2, 3, 6, 7, 9, 10</sup>School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University

<sup>4, 5, 8</sup>Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus

The morphotropic phase boundary (MPB) region of the BFO-BTO solid solution is studied by comprehensive macroscopic and local methods, focusing on the synthesis conditions that influence the final phase composition and functional response. The difference between the phase distribution

and local switching behavior in two sets of the BFO-BTO solid solutions prepared with different applied pressures is revealed and attributed to the local chemical inhomogeneity forming due to certain differences in the solid-state sintering reactions. More homogeneous mixing of the polar and non-polar phases stimulates the non-polar-to-polar phase transition and widening the MPB region.

Keywords: bismuth ferrite; piezoresponse; PFM; relaxor-like.

One of the most important practical application of piezoelectric ceramics are piezoelectric actuators and electromechanical sensors widely used in modern industrial and electronic devices [1]. Despite the fact that ceramics based on lead zirconate titanate (PZT) are currently used in devices, the search for new possible candidates to replace PZT is relevant due to the necessity to avoid lead-containing materials, which cause significant harm to the environment and humans during production and processing. The main mechanism for enhancing the piezoelectric response is the creation of compounds near the morphotropic phase boundary (MPB), which can be realized by chemical substitution or creation of solid solutions [1, 2]. An interesting MPB was found in lead-free  $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$  (BFO-BTO) solid solutions, where the formation of a cubic phase is nominally observed according to X-ray diffraction data [2], which does not allow the presence of piezoelectricity, however, in these solutions, nevertheless, a piezoelectric response is observed [2, 3]. Such a macroscopic state was attributed to the formation of a ferroelectric phase of the relaxor type [4, 5]. However, the origin and properties of this relaxor-like state in this solid solution are still poorly understood.

In this work, we investigated the local piezoelectric properties of BFO-BTO solid solutions close to MPB, prepared with different pressing conditions during synthesis [6]. It has been found that MPB can be quite sensitive to slight changes in the pressing conditions during the synthesis of samples, which leads to different degrees of the nonpolar pseudocubic and polar rhombohedral phases mixing, which is chemically caused by the local separation of bismuth and barium ions. It has been established that polarization switching occurs differently depending on the conditions of phase coexistence. Thus, the nonpolar phase was irreversibly transformed into a polar phase under the electric field action in a wide range of BTO concentrations in a set of ceramics pressed at high pressure and having a nanosized distribution of structural phases. In opposite situation, ceramics pressed at low pressure, where the phases coexist at the micro scale, showed a much narrower concentration range in which an irreversible phase transition induced by the electric field is found. Thus, the creation of ceramics at elevated pressure leads to a more homogeneous distribution of phases, which in turn stabilizes the polarization and provides higher values of the remnant polarization in the ceramic. The results obtained provide new insights into the unique relaxor behavior of the BFO-BTO system, which is an important factor for obtaining ceramics with improved performance.

The research funding from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Ural Federal University Program of Development within the Priority-2030 Program) is gratefully acknowledged. The equipment of the Ural Center for Shared Use “Modern nanotechnology” UrFU was used.

## References

1. Aksel E. Advances in lead-free piezoelectric materials for sensors and actuators/ Aksel E., Jones J.L. //Sensors. – 2010. – V. 10. – P. 1935-1954.
2. Karpinsky D.V. Peculiarities of the crystal structure evolution of BiFeO<sub>3</sub>–BaTiO<sub>3</sub> ceramics across structural phase transitions/ Karpinsky D.V., Silibin M.V., Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Zhaludkevich A.L., Latushka S.I., Zhaludkevich D.V., Khomchenko V.A., Alikin D.O., Abramov A.S., Maniecki T., Maniukiewicz W., Wolff M., Heitmann V., Kholkin A.L. //Nanomaterials. – 2020. – V. 10. – P. 801.
3. Pakalniškis A. et al. Nanoscale ferroelectricity in pseudo-cubic sol-gel derived barium titanate-bismuth ferrite (BaTiO<sub>3</sub>–BiFeO<sub>3</sub>) solid solutions/ Pakalniškis A., Lukowiak A., Niaura G., Głuchowski P., Karpinsky D.V., Alikin D.O., Abramov A.S., Zhaludkevich A., Silibin M., Kholkin A.L., Skaudžius R., Strek W., Kareiva A. //Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 830. – P. 154632.
4. Fan Q. et al. Normal-to-relaxor ferroelectric phase transition and electrical properties in Nb-modified 0.72BiFeO<sub>3</sub>-0.28BaTiO<sub>3</sub> ceramics/ Fan Q., Zhou C., Zeng W., Cao L., Yuan C., Rao G., Li X. //Journal of Electroceramics. – 2016. – T. 36. – №. 1. – С. 1-7.
5. Kim S. Structural and electrical characteristics of potential candidate lead-free BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> piezoelectric ceramics/ Kim S., Khanal G.P., Nam H.-W., Fujii I., Ueno S., Moriyoshi C., Kuroiwa Y., Wada S. //Journal of Applied Physics. – 2017. – V. 122. – P. 164105.
6. Abramov A. S. Morphotropic phase boundary in the BFO-BTO solid solutions: role of synthesis conditions/ Abramov A.S., Safina V.A., Alikin D.O., Karpinsky D.V., Zhaludkevich D.V., Pryakhina V.I., Kiselev E.A., Shut V.N., Zhaludkevich A.L., Shur V.Ya., Kholkin A.L.//Ferroelectrics. – 2022. – V. 590. – P. 91-98.

УДК 538.956

## ЭНЕРГИЯ ДЕПОЛЯРИЗУЮЩЕГО ПОЛЯ И ДОМЕННЫХ ГРАНИЦ КРИСТАЛЛА ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТ ВБЛИЗИ ТОЧКИ КЮРИ

О.М. Голицына<sup>1</sup>, С.Н. Дрождин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Канд.физ.-мат. наук, доцент, golitsynaom@yandex.ru

<sup>2</sup>Д-р физ.-мат. наук, профессор, drozhdin@phys.vsu.ru

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Методом атомной силовой микроскопии (АСМ) в режиме пьезоэлектрического отклика исследовано формирование квазиравновесной доменной структуры кристалла триглицинсульфат (ТГС) вблизи точки Кюри (322 К) и исследовано временное поведение энергий деполяризующего поля и доменных границ.

Ключевые слова: атомная силовая микроскопия, кристалл триглицинсульфат, энергии деполяризующего поля и доменных границ.

Фазовый переход в одноосном сегнетоэлектрике – это переход из неупорядоченной однородной (неполярной) фазы в упорядоченную область двух конкурирующих фаз (180<sup>0</sup>-х доменов), которая после быстрого охлаждения кристалла через точку Кюри длительно эволюционирует к состоянию с минимальной свободной энергией. Установлено [1], что пространственные области обеих фаз – домены - со временем растут, а разделяющие их доменные границы сокращаются по площади. Описание эволюции подобных систем

представляет большой интерес, особенно в температурной области фазового перехода, где могут становиться сравнимыми по величине объемы, занимаемые доменами и доменными стенками. Сегнетоэлектрик вблизи температуры фазового перехода  $T_C$  чувствителен к любым малейшим изменениям внешних условий, что вызывает определенные трудности в экспериментальных исследованиях, которые к настоящему времени крайне малочисленны и противоречивы.

В настоящей работе методом атомной силовой микроскопии (АСМ) в контактном режиме пьезоэлектрического отклика исследовано формирование квазиравновесной доменной структуры модельного одноосного сегнетоэлектрического кристалла триглицинсульфата (ТГС) вблизи точки Кюри ( $0.1K \leq \Delta T_C \leq 1.0K$ ), и по полученным экспериментальным данным изучены закономерности временного поведения энергий деполяризующего поля и доменных границ.

Плотность энергии деполяризующего поля рассчитывалась по классической формуле [1]:

$$W_{ДЕП} = \frac{1,7}{\varepsilon_o} \cdot \frac{2}{1 + \sqrt{\varepsilon_z \cdot \varepsilon_x}} \cdot P_S^2 \cdot d$$

где  $z$  и  $x$  – диэлектрические проницаемости однодоменного кристалла вдоль оси спонтанной поляризации и перпендикулярно к ней;  $P_S$  – спонтанная поляризация;  $d$  – ширина домена. Для определения энергии доменных стенок также использовалась известная [1] формула:

$W_{СТ} = \frac{h}{d} \cdot \sigma$ , где  $h$  – толщина кристаллической пластинки;  $\sigma$  – поверхностная плотность энергии одной доменной стенки.

Показано: 1) В процессе эволюции значения энергии  $W_{ДЕП}$  и  $W_{СТ}$  меняются во времени и варьируются по температуре. 2) Вблизи  $T_C$  энергия  $W_{СТ}$  измельченной доменной структуры превосходит значения энергии  $W_{ДЕП}$ ; с течением времени значения  $W_{СТ}$  уменьшаются на фоне роста  $W_{ДЕП}$ . 3) При укрупнении доменов, наблюдаемом как во времени, так и при удалении от  $T_C$ , тенденция в уменьшении значений  $W_{СТ}$  сохраняется при значительном увеличении значений  $W_{ДЕП}$ .

#### Литература

1. А. К. Tagantsev, L. E. Cross, J. Fousek. Domains in Ferroic Crystals and Thin Films (Springer, New York).-2010.-830 p.

UDC:538.955+546.05

## INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE CRYSTAL STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF $\text{YbFeO}_3$

K.G. Abdulvakhidov

Doctor of Sciences in Physics and Mathematics, Professor, phys.kam@mail.ru  
Southern Federal University, Smart Materials Research Institute

Rare-earth orthoferrite  $\text{YbFeO}_3$  was synthesized by the solid-phase method. Samples with different concentrations of structural defects were obtained by the method of mechanical activation of powders. The structure and physical properties of both powders and ceramics have been studied.

Keywords: Orthoferrite; mechanical activation; impedance; magnetization; bandgap

In this work, the influence of mechanical force action on the physical properties of the synthesized  $\text{YbFeO}_3$  (YbFO) was studied. Bridgman anvils were used to form the crystal structures of YbFO powders with different concentrations of structural defects. It was found that during mechanical activation, the tilt angles of  $\text{FeO}_6$  oxygen octahedra change in the range  $\theta = 12.69^\circ$ - $28.45^\circ$ . The size of the coherent scattering regions  $D$  decrease by more than 90% at the maximum mechanical activation pressure (1.2 GPa).

It has been established that YbFO has a threshold mechanical activation pressure (800 MPa), above which the dislocation density starts to decrease. According to the results of impedance spectroscopy, a non-Debye nature of relaxation and an increase in the activation energy from 0.649 eV (for the starting sample) to 1.395 eV (for the mechanically activated sample at a pressure of 1 GPa) were observed. The bandgap  $E_g$  of the ceramic samples was determined from the optical absorption spectra.

The magnetization curves  $M(H)$  were approximated using the law of approximation to magnetic saturation, and the critical crystallite size  $D_{cr}$ , at which the  $H_c$  maximum is observed, turned out to be 50 nm. The spectroscopic splitting coefficient  $g$  and the half-width  $\Delta H$  of the EPR spectrum reach maxima for the sample with  $D = 105$  nm.

## ИССЛЕДОВАНИЯ НИЗКОЧАСТОТНОЙ ДИНАМИКИ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

А.И.Федосеев<sup>1</sup>, С.Г.Лушников<sup>2</sup>, S. Kojima<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Старший научный сотрудник, fedoseev@mail.ioffe.ru

<sup>2</sup>Заведующий лабораторией, Sergey.Lushnikov@mail.ioffe.ru

<sup>3</sup>профессор, kojima@bk.tsukuba.ac.jp

<sup>1,2</sup>ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

В работе исследовалось влияние динамического разупорядочения на низкочастотный колебательный спектр кристалла  $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  при возникновении протонной проводимости с помощью мандельштам-бриллюэновского рассеяния света. Наблюдаемые аномалии в температурном поведении фононной подсистемы и релаксационной моды обсуждаются в рамках современных представлений физики конденсированных сред.

Ключевые слова: мандельштам-бриллюэновское рассеяние света, фононы, квазиупругое рассеяние света, суперионные кристаллы, фазовый переход.

В последнее время интерес исследователей прикован к системам с различной природой беспорядка в кристаллической решетке, значительно изменяющего их физические свойства. С этой точки зрения очень перспективными являются исследования в кристаллах пентацезий тригидросульфата  $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (PCHS), характерной особенностью которых является существование разупорядоченной сетки водородных связей [1]. При комнатной температуре PCHS обладает гексагональной симметрией  $R\bar{6}_3/mmc$  [2]. Структура образована слоями в (001)-плоскостях с двумя типами тетраэдров: “статических”  $\text{SO}_4^{-2}$  (1) и динамически разупорядоченных  $\text{SO}_4^{-2}$  (2). В окрестности  $T_{c2} = 360$  К PCHS испытывает изоструктурный фазовый переход, связанный с изменением локальной симметрии  $\text{SO}_4^{-2}$  (1) тетраэдров. При  $T_{c1} = 414$  К реализуется суперпротонный фазовый переход с изменением симметрии до  $R\bar{6}/mmm$ , при этом проводимость в высокотемпературной фазе реализуется за счет динамической сетки водородных связей. С понижением температуры динамический беспорядок переходит в статический (как ориентационный, так и позиционный), и при  $T_g = 260$  К наблюдается переход в фазу квазидвумерного протонного стекла [3].

В данной работе мы изучали влияние указанного выше разупорядочения на низкочастотный колебательный спектр PCHS с помощью мандельштам-бриллюэновского рассеяния света в интервале температур 294 – 450 К. Измерения проводились в 180-градусной геометрии рассеяния с помощью 6-проходного интерферометра Фабри-Перо с волновым вектором фонона, направленного вдоль и перпендикулярно гексагональной оси ( $C_6$ ). Это позволило подробно исследовать влияние как статического, так и динамического беспорядка протонной подсистемы на динамику фазовых превращений как в

области  $T_{c2}$ , так и в области  $T_{c1}$ . В спектрах рассеяния света был обнаружен вклад квазиупругого рассеяния (QELS), описываемый как дебаевский релаксатор. Анализ спектров продемонстрировал анизотропию квазиупругого рассеяния и его нетривиальную температурную зависимость: как в области  $T_{c2}$ , так и в области  $T_{c1}$  наблюдаются аномалии как в поведении ширины на полувысоте (обратно пропорциональной времени релаксации), так и в интегральной интенсивности (прямо пропорциональной восприимчивости) этой компоненты рассеяния (см., например, рисунок ниже).

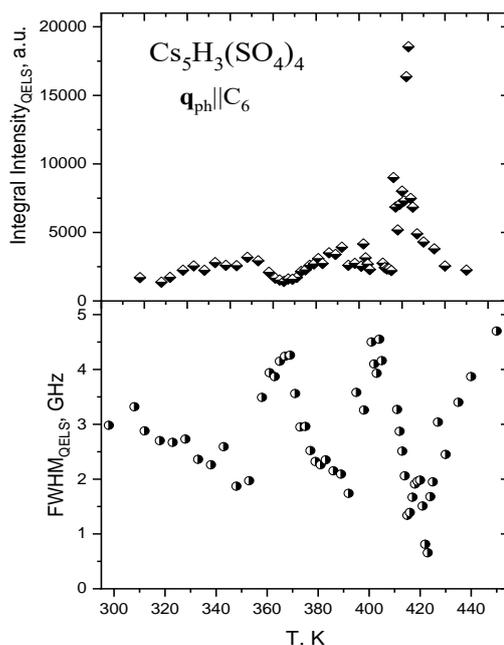


Рисунок. Температурные зависимости параметров квазиупругого рассеяния света в кристалле PCNS при волновом векторе, направленном вдоль оси  $C_6$

Фононная подсистема кристалла также демонстрирует нетривиальную эволюцию в окрестности суперпротонного фазового перехода: наблюдается двухмодовое поведение для продольного акустического фонона, когда в области 3-4 градусов около  $T_{c1}$  сосуществуют фононы одновременно низкотемпературной и высокотемпературной фаз. В узкой области температур выше  $T_{c1}$  также обнаружен запрещенный правилами отбора поперечный акустический фонон. Полученные результаты обсуждаются в рамках современных представлений физики фазовых переходов в частично разупорядоченных кристаллах.

#### Литература

1. A.I. Baranov, O.A. Kabanov, B.V. Merinov, L.A. Shuvalov //Ferroelectrics. 1992. – Т.127.- С. 257.
2. Ю.И. Юзюк и др. //Кристаллография. 1994. – Т.39. – С.70.
3. Lushnikov S.G. Evidence for a Quasi-Two-Dimensional Proton Glass State in  $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot xH_2O$  Crystals /S.G. Lushnikov, S.N. Gvasaliya, A.I. Fedoseev, V. H. Schmidt, G.F. Tuthill, L.A. Shuvalov //Physical Review Letters. 2001. – Т.86. – Вып.13. – С. 2838-2841.

## **ПЬЕЗО- И ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА, СФОРМИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

Н.В. Востров<sup>1</sup>, А.В. Солнышкин<sup>2</sup>, И.М. Морсаков<sup>3</sup>, А.Н. Белов<sup>4</sup>

<sup>1-3</sup>Тверской государственный университет (ТвГУ), 170100, Тверь

<sup>4</sup>Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 124498, Зеленоград, Москва

Работа посвящена изучению полярных свойств образцов полимеров на основе поливинилиденфторида (PVDF), полученных методами 3D-печати и печати полимерными чернилами, содержащими вязкие растворы сегнетоэлектрических полимеров. Рассмотрена морфология поляризованных и неполяризованных образцов на основе данных сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Пироэлектрические измерения, выполненные динамическим методом, свидетельствуют о наличии заметного отклика на модулированное тепловое воздействие. Измеренные пьезоэлектрические модули  $d_{31}$  и  $d_{33}$  показывают значения, близкие к аналогичным величинам для образцов PVDF, полученных традиционными методами.

Ключевые слова: сегнетоэлектрический полимер поливинилиденфторид, аддитивные технологии, сканирующая электронная микроскопия, пироэлектрический эффект, пьезоэлектрические модули.

Быстрое развитие современной электроники, основанное на гибких компонентах, требует использования новых материалов и более совершенных технологий получения элементов, в частности, для сенсорики, в области создания микроэлектромеханических систем, энергонезависимой памяти и др. Достоинства сегнетоэлектрических полимеров на основе поливинилиденфторида (PVDF) делают их идеальными кандидатами для этих применений. Однако для некоторых конкретных приложений полимеры на основе PVDF должны быть не только электроактивны (сегнето-, пьезо- или пироэлектрически), но и интегрированы в различные системы на подложки варьируемой площади и в трехмерные структуры. Кроме того, иногда необходимо, чтобы устройство реагировало с определенным пространственным и временным разрешением. Электрически активные структуры с крайне малыми толщинами, такие как ультратонкие пленки (<100 нм), также требуются для некоторых приложений микроэлектроники. Эти требования не могут быть выполнены коммерчески доступными пленками PVDF, поскольку их размер и форма ограничены. Привлекательными методами получения сложных электроактивных структур являются аддитивные технологии с использованием послойного наплавления нити или печать полимерными чернилами, содержащими вязкие растворы сегнетоэлектрических полимеров.

В настоящей работе получены пленочные структуры методом 3D-печати с использованием полимерной нити на основе PVDF и печати полимерными чернилами, выполнены исследования особенности топографии этих структур методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), пьезоэлектрических

свойств статическим методом и определены макроскопические значения пьезоэлектрических модулей полученных образцов, изучены особенности пьезоэлектрических свойств.

На рисунке приведены полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа топографии свободной поверхности образцов PVDF.

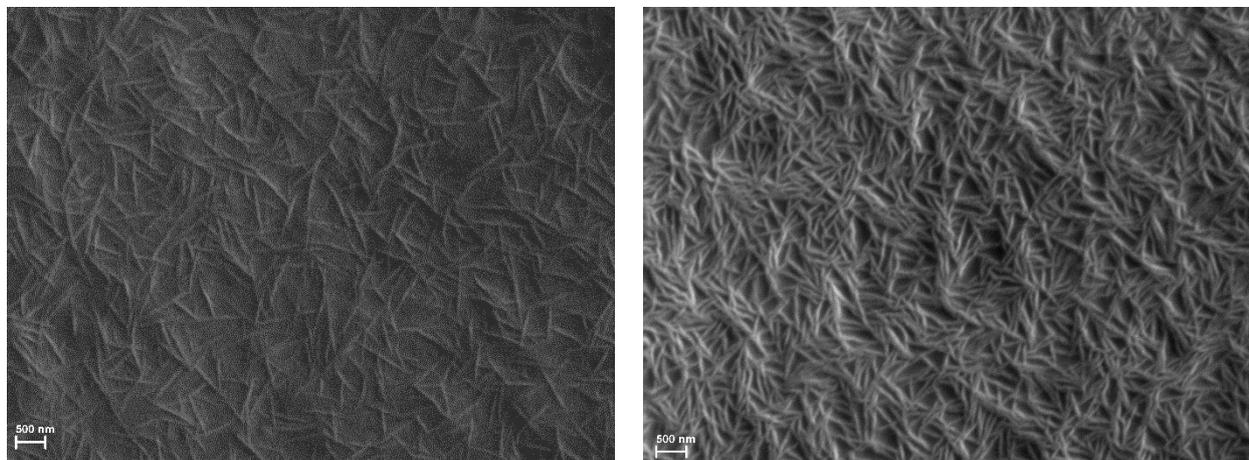


Рисунок. Топография поверхности пленок, полученных методом послойного наплавления нити: слева – неполяризованный образец, справа – поляризованный.

Видно, что в неполяризованных образцах без ориентационной вытяжки существуют две фазы: аморфная и кристаллическая в виде кристаллитов, напоминающих стержни. К аморфной фазе относят неполярную  $\alpha$ -фазу, а кристаллическую стержнеобразную фазу рассматривают как полярную  $\beta$ -фазу. Процесс поляризации сильным электрическим полем при высокой температуре приводит к увеличению доли полярной фазы.

Исследования пьезоэлектрических свойств, проведенные динамическим методом в условиях модуляции теплового потока импульсами прямоугольной формы, показывают, что кинетика пьезоэлектрического тока практически воспроизводит временную зависимость теплового потока, если период модуляции меньше тепловой постоянной времени образца. Это свидетельствует о практически однородной поляризации по толщине пленки за исключением тонкого слоя у поверхности, обращенной во время поляризации к катоду. Значение пирокоэффициента составляет  $\sim 5 - 7$  мкКл/(м<sup>2</sup>К) при комнатной температуре. При увеличении температуры наблюдается рост величины пьезоэлектрического коэффициента.

Статическим методом зарегистрирован пьезоэлектрический отклик поляризованных пленок PVDF, полученных как методом послойного наплавления нити, так и с помощью печати полимерными чернилами, содержащими вязкий раствор PVDF. На основе определения накапливаемого заряда в процессе механического воздействия на образец при прямом пьезоэлектрическом эффекте рассчитаны пьезомодули  $d_{31}$  и  $d_{33}$ , они равны 16 и 21 пКл/Н, соответственно. Эти значения близки к аналогичным величинам для образцов PVDF, полученных традиционными методами.

**DIELECTRIC SPECTROSCOPY OF SOLID SOLUTIONS OF AN N-COMPONENT SYSTEM OF THE FORM  $(1-y-a-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3)-y\text{LiNbO}_3-a\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3-z\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$**

K.P. Andryushin<sup>1</sup>, I.N. Andryushina<sup>2</sup>, S. Sahoo<sup>3</sup>, L.A. Reznichenko<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Leading Researcher, Research Institute of Physics, kpanyushin@gmail.com

<sup>2</sup>Senior Researcher, Research Institute of Physics, futur6@mail.ru

<sup>3</sup>Leading Researcher, Research Institute of Physics, sushri1990@gmail.com

<sup>4</sup>Chief Researcher, Head. Department of the Research Institute of Physics, lareznichenko@sfedu.ru  
Southern Federal University

For the first time, solid solutions (SS) of an n-component system of the form  $(1-y-a-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3)-y\text{LiNbO}_3-a\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3-z\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  (I section with  $y=0.05$ ,  $a=0.025$ ,  $x=0.475$ ,  $0.15 \leq z < 0.5$ ; II section with  $y=0.10$ ,  $a=0.050$ ,  $x=0.425$ ,  $0.15 \leq z < 0.5$ ). A different nature of the manifestation of the dielectric properties of SS, depending on their composition, has been established. The media are revealed, which are characterized by the relaxation behavior of the Curie temperature,  $T_c$ . A critical dependence of  $T_c$  on the PZT ( $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ ) concentration has been established, namely, its shift towards lower temperatures with increasing PZT content. The conclusion is made about the expediency of using the obtained results in the development and creation of similar materials and devices based on them.

Keywords: PZT, KNN,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3$ , solid solutions, multicomponent systems, dielectric spectra.

The accelerated development of electronics and instrumentation has led to the need to develop piezoactive materials for a wide range of tasks. If in the 1960s the deeply studied binary system PZT [1, 2] was widely used, then at the beginning of the 1970s it became clear that its possibilities were practically exhausted, and a transition was made to n-component systems based on it. It should be noted that several legislative initiatives adopted by the European Parliament [3, 4] push scientific groups to search for alternative bases that can significantly reduce the content of toxic elements in the composition of electroactive ceramics. The electrophysical properties closest to the basic PZT system are those of sodium potassium niobates (KNN). In connection with the foregoing, the development of KNN-based n-component systems, containing compositions with fundamentally different properties, and their study in order to determine the limits of applicability of the created active media seems to be relevant.

The objects of the study were the SS of two sections of the system of the form  $(1-y-a-z)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3)-y\text{LiNbO}_3-a\text{Cd}_{0.5}\text{NbO}_3-z\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ : I section with  $y=0.05$ ,  $a=0.025$ ,  $x=0.475$ ,  $0.15 \leq z < 0.5$ ; II section with  $y=0.10$ ,  $a=0.050$ ,  $x=0.425$ ,  $0.15 \leq z < 0.5$ . The dielectric spectra of SS were studied on a special stand designed at the Research Institute of Physics of the Southern Federal University using Agilent 4980A precision LCR meters. Measurements were carried out in the temperature range (300...900) K and in the frequency range (20...10<sup>6</sup>) Hz.

It has been established that in all the investigated SSs belonging to section I, in the region of transition to the nonpolar phase, smeared maxima of the relative permittivity,  $\varepsilon/\varepsilon_0$ , are observed, which decrease, blur and shift to higher temperatures with increasing frequency, which is typical of ferroelectric relaxors. A similar “behavior” of  $\varepsilon/\varepsilon_0$  is also observed in SS II of the section with  $z>0.25$ .

In the SS belonging to section II with  $z=0.15$ , the formation of two  $\varepsilon/\varepsilon_0$  maxima at  $T\sim 300\text{K}$  and  $525\text{K}$  was revealed. The first has a form characteristic of classical ferroelectrics, the second shifts to lower temperatures with increasing frequency, which is probably due to the effect of electrical conductivity. In SS with  $z=0.25$ , the presence of a strongly smeared  $T_c$  maximum in a wide temperature range, which does not shift in temperature with a change in  $f$ , was revealed.

A critical dependence of the dielectric properties of SS on the elemental composition has also been found. Thus, in the SS of section I,  $T_c$  changes as the  $z$  content increases from 0.15 to 0.35 to lower temperatures from  $\sim 470\text{K}$  to  $330\text{K}$ . After reaching the specified value  $z=0.35$   $T_c$  increases by  $(5\div 15)\text{K}$ . In section II, similar phenomena take place at  $z$  equal to  $(0.15\div 0.35)$ .

In the paraelectric region at  $T>600\text{K}$ , in all the investigated solid solutions, a rapid increase in  $\varepsilon/\varepsilon_0$  is observed, which may be the result of redox processes associated with the variable valence of  $\text{Nb}^{(5+\leftrightarrow 4+)}$  and  $\text{Ti}^{(4+\leftrightarrow 3+)}$  [5], which contribute to the formation of oxygen vacancies and form an anion-deficient nonstoichiometricity. Weakly associated with the structure of the material, these vacancies are sources of electrical conductivity and make an additional contribution to the formation of the dielectric properties of solid solutions.

It is advisable to take into account the results obtained in the development and creation of such materials and devices based on them.

The study was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State task in the field of scientific activity, scientific project No. (0852-2020-0032)/(BAZ0110/20-3-07IF).

The equipment of the Center of Research Institute of Physics SFedU, “High-Tech” SFedU was used.

#### References

1. Jaffe, B. Piezoelectric Ceramics / B. Jaffe, W. Cook, H. Jaffe. -NY: Academic Press, 1971.
2. Berlincourt, D. Piezoelectric crystals and ceramics, / D. Berlincourt. -in: O.E. Mattiat (Ed.), Ultrasonic Transducer Materials: Piezoelectric Crystals and Ceramics, Plenum Press, London, 1971. -PP. 63–124.
3. Directive 2002/95/EU of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment. // Official Journal of the European Union. 2003. - L. 37. -V. 46. - PP.19-23.
4. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. // Official Journal of the European Union. 2011. - L. 174. - V.54. P.88.
5. Vezzoli, G.C., Electrical properties of  $\text{NbO}_2$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  at elevated temperature in air and flowing argon. / G.C. Vezzoli // Physical Review B. 1982. - V. 26. - PP. 3954–3957.

## TRANSIENT POLARIZATION IN STO CRYSTAL STRAINED BY MID- INFRARED PUMP PULSES

V.A. Abalmasov

Researcher, abalmasov@iae.nsc.ru

Institute of Automation and Electrometry SB RAS

Recently, metastable ferroelectricity in SrTiO<sub>3</sub> crystal strained by series of mid-infrared pulses was observed by T. Nova et al., Science 364, 1075 (2019). The crucial role of the flexoelectric effect in creating of two domains with opposite polarization was revealed. However, the polarization lasting for several hours after irradiation has not been explained. I show that when strain dynamics is taken into account, the produced strain turns out to be not strong enough to induce a ferroelectric phase transition in the crystal. At the same time, the transient electric field due to the flexoelectric effect during each pump pulse can lead to the migration of free electric charges in the crystal. The polarization created by these charges persists for a long time until they recombine and can be interpreted as metastable ferroelectricity.

Key words: ferroelectricity, flexoelectricity, SrTiO<sub>3</sub>, mid-infrared pump, second harmonic generation.

SrTiO<sub>3</sub> (STO) is a prototypical quantum paraelectric that is very close to a ferroelectric phase transition at low temperature, which, however, does not occur due to quantum effects. At the same time, in the course of a long and extensive study of the crystal in the past, it was found that the ferroelectric transition is possible under various kinds of crystal perturbations, such as applied stresses, strains, or isotopic substitution of oxygen ions [1].

In [2], a lasting for hours polarization in STO crystal probed by the second-harmonic generation gradually appeared after minutes of high-intensity femtosecond mid-infrared pumping, resonant with the 19 THz phonon mode, at low and up to room temperatures (Fig. 1a). A salient feature of the observed effect was the creation in the irradiated spot of two domains with opposite polarization (Fig. 1b). Flexoelectric coupling was thought to explain this effect as it is sensitive to the strain gradient expected to be directed towards the center of the spot. The strain itself arises due to the electrostriction coupling with the resonantly excited infrared phonon mode.

I show that when the ultrashort pump pulse duration of 80 fs and the subsequent strain dynamics are taken into account, it turns out that the produced strain itself is not strong enough to induce a ferroelectric phase transition in the crystal. At the same time, the electric fields arising due to the flexoelectric effect during each pumping cycle could cause the migration of free charges and their accumulation in certain areas. Presumably, these charges could be electrons and holes created by the pump and probe pulses, or oxygen vacancies known to exist in STO.

A simple model of the plate capacitor suggests that the relaxation time is proportional to the electrical permittivity and resistivity,  $\tau = \epsilon\rho$ . Given the relaxation time of the order of  $10^5$  s and the relative permittivity  $\epsilon_r=10^4$  at a temperature of  $T = 4$

K [2], this gives a reasonable estimate of the resistivity of the order of  $10^{12}$  ohm m.

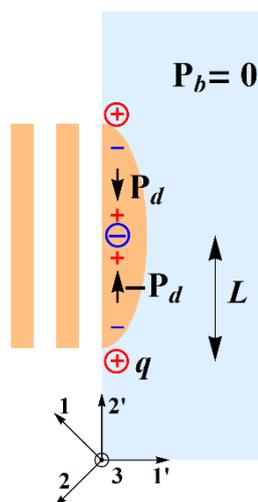


Fig. 1. Sketch of the experiment with mid-infrared pumping of the STO crystal

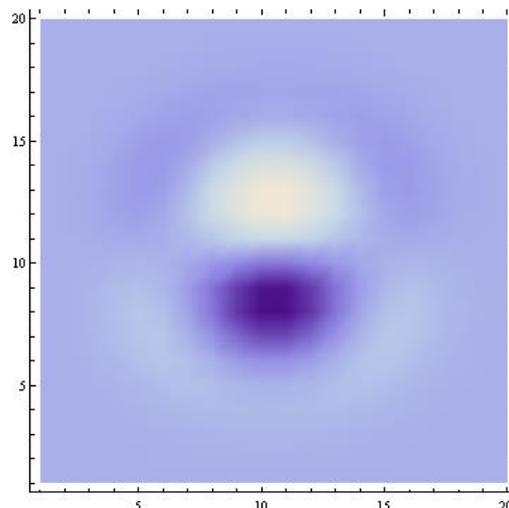


Fig. 2. The calculated polarization distribution that appears after pumping by mid-infrared pulses of the Gaussian shape in the plane perpendicular to the pulse incidence

I note that the described above situation differs from the experiment [3], where a single-cycle THz pump pulse with a peak frequency of about 1 THz induced a metastable state on a very short time scale of 10 ps at temperatures below 30 K and pump pulse electric fields above 340 kV/cm.

#### References

1. Kleemann W. SrTiO<sub>3</sub> – Glimpses of an Inexhaustible Source of Novel Solid State Phenomena / W. Kleemann , J. Dec, A. Tkach, and P.M. Vilarinho // Condens. Matter. 2020. – Т. 5. – Вып. 4. - С. 58.
2. Nova T.F. Metastable ferroelectricity in optically strained SrTiO<sub>3</sub> / T.F. Nova, A.S. Disa, M. Fechner, A. Cavalleri // Science. 2019. – Т. 364. – Вып. 6445. - С. 1075.
3. Li X. Terahertz field–induced ferroelectricity in quantum paraelectric SrTiO<sub>3</sub> / X. Li, T. Qiu, J. Zhang, E. Baldini, J. Lu, A.M. Rappe, and K.A. Nelson// Science. 2019. – Т. 364. – Вып. 6445. - С. 1079.

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

Р.М.Магомадов<sup>1</sup>, Р.Р. Дельмиханов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Профессор кафедры «Общая физика», Rukman20031@yandex.ru

<sup>2</sup>Преподаватель лицея при Грозненском государственном нефтяном техническом университете им. академика М.Д. Миллионщикова, ruslan95chgu@mail.ru

<sup>1</sup>ФБГОУ ВО «Чеченский государственный университет им. А.Кадырова», г. Грозный

<sup>2</sup>ФБГОУ ВО «Грозненский государственный нефтяной технический университет им. академика М.Д. Миллионщикова», г. Грозный

За фотогальванические токи в средах без центра симметрии ответственны неравновесные нетермализованные носители заряда [1,2]. Неравновесные нетермализованные носители заряда имеют энергию намного большую теплового вклада то есть  $E_{н.нет} \gg E_{теп}$  и поэтому тепловым вкладом в энергию этих носителей заряда можно пренебречь [2]. Температурная зависимость подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда отлична от температурной зависимости термализованных носителей заряда. В средах без центра симметрии обладающих пьезоэлектрическим эффектом и содержащим примеси при освещении в области примесного линейного фотовольтаического эффекта ионизация атомов примеси приводит к возникновению микродеформаций, которые приводят к росту интенсивности Рэлеевского рассеяния [1,2]. Кинетика роста интенсивности Рэлеевского рассеяния длительная порядка (40-50) минут во многих кристаллах, что обусловлено длительностью образования микродеформаций при освещении кристалла. При учете всех механизмов рассеяния носителей заряда выражение для среднего времени релаксации зависит от времени рассеяния на акустических колебания  $\tau_a$ , времени рассеяния на оптических колебаниях  $\tau_o$  и суммарного времени рассеяния на стационарных дефектах и микродеформациях  $\tau_c$ . Если  $\tau_c \ll (\tau_a + \tau_o)$  то подвижность неравновесных нетермализованных носителей заряда не зависит от температуры кристалла, если  $\tau_c > (\tau_a + \tau_o)$  то подвижность неравновесных нетермализованных носителей заряда может, зависит от температуры кристалла как линейно, так и нелинейно в зависимости от вклада  $\tau_c$  в общую сумму.

### Литература

1. В.М.Фридкин. Аномальный фотовольтаический эффект./ В.М.Фридкин, Б.Н.Попов. //Успехи физических наук. - Т.126, вып.4, стр. 657-671.1978г.  
Р.М.Магомадов. Фотоэлектрические, кинетические явления и эффекты памяти в сегнетоэлектриках пьезоэлектриках и сегнетоэластиках. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Грозный. 2013г.

## ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА УПРУГИЕ И НЕУПРУГИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$

С.А. Гриднев<sup>1</sup>, И.И. Попов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Профессор, s\_gridnev@mail.ru

<sup>2</sup>Аспирант, porovich\_vano@mail.ru

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

Исследовано влияние постоянного электрического поля на внутреннее трение и модуль упругости в сегнетоэлектрическом твердом растворе  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  в окрестности температуры Кюри. Установлено, что приложенное постоянное электрическое поле приводит к росту внутреннего трения и модуля упругости в сегнетоэлектрической фазе и практически не оказывает влияния в параэлектрической фазе, свидетельствуя о доминирующем вкладе доменного механизма в механические потери.

Ключевые слова: титанат бария-стронция, сегнетоэлектрическая керамика, внутреннее трение, модуль упругости.

Образцы  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  были приготовлены по традиционной керамической технологии [1]. Синтез проводился в атмосфере воздуха при температуре 1300 °С в течение 2 ч, спекание – при температуре 1360 °С в течение 4 ч. Измерения температурных зависимостей внутреннего трения и модуля упругости проводили методом свободного затухания изгибных колебаний образца [2].

На рисунке приведены температурные зависимости внутреннего трения  $Q^{-1}$  (а) и модуля упругости  $E$  (б) в образце  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  в отсутствие и при воздействии внешнего постоянного электрического поля  $E_{\text{вн}}$ .

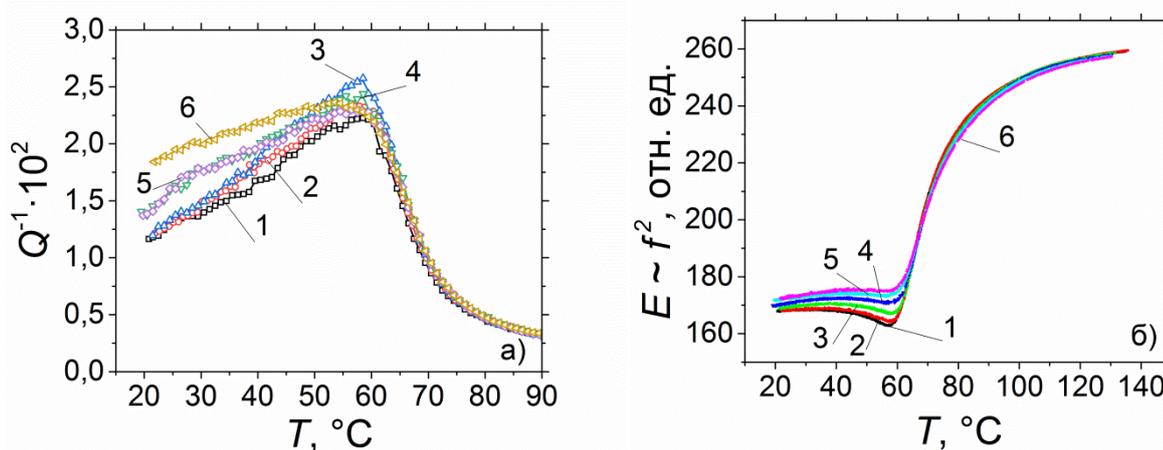


Рисунок. Температурные зависимости внутреннего трения  $Q^{-1}$  (а) и модуля упругости  $E$  (б) в сегнетоэлектрическом твердом растворе  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ , измеренные на частоте  $\sim 13$  Гц при разных значениях внешнего электрического поля  $E_{\text{вн}}$ : 1) – 0 кВ/см; 2) – 2 кВ/см; 3) 4 кВ/см; 4) – 6 кВ/см; 5) – 8 кВ/см; 6) – 10 кВ/см

Приложенное постоянное электрическое поле увеличивает внутреннее трение и модуль упругости в сегнетоэлектрической фазе. В области фазового

перехода увеличение  $E_{\pm}$  вплоть до 4 кВ/см вызывает рост  $Q^{-1}$ ; дальнейшее увеличение  $E_{\pm}$  приводит к уменьшению внутреннего трения. В параэлектрической фазе электрическое поле не оказывает заметного влияния на температурные зависимости внутреннего трения и модуля упругости, что говорит о доминирующем вкладе доменного механизма потерь во внутреннее трение.

После приложения постоянного электрического поля к сегнетоэлектрической керамике  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  наблюдаются временные зависимости внутреннего трения, которые хорошо аппроксимируются экспоненциальной функцией

$$Q^{-1} = Q_{\infty}^{-1} + [Q_0^{-1} - Q_{\infty}^{-1}] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (1)$$

где  $Q_0^{-1}$  – значение внутреннего трения при  $t = 0$ ,  $Q_{\infty}^{-1}$  – установившееся значение внутреннего трения,  $t$  – время,  $\tau$  – время релаксации.

Более высокое значение внутреннего трения в сегнетоэлектрической фазе по сравнению со значением до подачи поля объясняется взаимодействием доменных границ с точечными дефектами. Приложение  $E_{\pm}$  приводит к возникновению наведённой поляризации и увеличению модуля упругости, в результате чего происходит уменьшение энергии взаимодействия доменной стенки и точечных дефектов, что ведёт к увеличению внутреннего трения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № FZGM-2020-0007).

#### Литература

1. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. Пер. с японского. М.: Энергия. – 1976. – 336 с.
2. Gridnev S. A. Low-frequency internal friction in ferroelectric  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  and  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3 + 0.2$  mass. % La ceramics / S. A. Gridnev, I. I. Popov, M. A. Kashirin, A. I. Bocharov // J. Alloys Compd. – 2021. – Vol. 889. – P. 161764 (7 pp).

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГАУССОВЫХ КРИВЫХ К АНАЛИЗУ ИК-СПЕКТРОВ БИОКОМПОЗИТОВ РАЗЛИЧНОЙ ВЛАЖНОСТИ

С.В. Внукова<sup>1</sup>, Н.С. Камалова<sup>2</sup>, Н.Н. Матвеев<sup>3</sup>, В.И. Лисицын<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Канд. физ.-мат. наук, доцент, [vnukovasv@vgltu.ru](mailto:vnukovasv@vgltu.ru)

<sup>2</sup>Канд. физ.-мат. наук, доцент, [meetvgltu3@vglta.vrn.ru](mailto:meetvgltu3@vglta.vrn.ru)

<sup>3</sup>Д-р физ.-мат. наук, профессор, [nmtv@vglta.vrn.ru](mailto:nmtv@vglta.vrn.ru)

<sup>4</sup>Канд. физ.-мат. наук, профессор, [idpo@vglta.vrn.ru](mailto:idpo@vglta.vrn.ru)

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет  
имени Г.Ф. Морозова»

В работе на примере анализа ИК-спектров микросрезов древесины сосны показана возможность применения метода гауссовых кривых для разделения полос поглощения при их наложении в результате изменения влажности. Установлено, что в процессе высыхания микросреза полоса поглощения валентных колебаний гидроксильных групп, значительно уменьшается по ширине и практически не смещается, а ее максимальная интенсивность претерпевает увеличение через несколько суток после изъятия из бюксы, что свидетельствует о перераспределении энергии колебаний в исследуемом биокompозите.

Ключевые слова: ИК-спектр, полоса поглощения, метод гауссовых кривых.

В настоящий момент методы ИК-спектроскопии нашли широкое применение в исследованиях физико-химических свойств сложных биокompозитов [1, 2]. Сложность применения таких методов состоит в том, что при анализе ИК-спектров высокомолекулярных материалов возникают трудности интерпретации полос из-за их частичного наложения. Например, после выдерживания микросреза сосны в бюксе с насыщенными парами воды полоса поглощения (3350-3450 см<sup>-1</sup>) валентных колебаний гидроксильных групп, участвующих в меж- и внутримолекулярных связях в целлюлозе и лигнине, практически сливается с полосой поглощения (2750-3000 см<sup>-1</sup>) валентных колебаний СН-связей метильных и метиленовых групп лигнина (см. рисунок).

Таким образом, при анализе спектрограмм практически невозможно определить влияние изменения влажности на перераспределение энергии колебаний ОН-групп.

Для анализа ИК-спектров исследуемого биокompозита различной влажности применялся метод моделирования профиля полос поглощения с помощью гауссовых кривых [3]. В результате спектр представляет собой сумму колебаний с нормальным распределением интенсивности поглощения:

$$A(k) = \sum_{i=1}^m A_i^{peak} \exp\left(-\frac{(k - k_i)^2}{2\sigma_i^2}\right), \quad (1)$$

где  $A(k)$  – поглощение при волновом числе  $k$ ;  $A(k)_i^{peak}$  – поглощение при  $k_i$  (максимуме полосы);  $\sigma_i$  – параметр, характеризующий ширину полосы поглощения;  $m$  – число перекрывающихся полос. При моделировании профиля полос параметры гауссовых кривых определялись с помощью критерия эффективности Нэша-Сатклиффа ( $ME$ ) [4]:

$$ME = 1 - \frac{\sum_n (A(k)_n^{emp} - A(k)_n)^2}{\sum_n (A(k)_n^{emp} - A(k)_{mean})^2}, \quad (2)$$

где  $A(k)_n^{emp}$  – данные измерений;  $A(k)_n$  – результаты вычислительного эксперимента (по соотношению (1));  $A(k)_{mean}$  – среднее значение  $A(k)_n^{emp}$ . Оптимизация параметров осуществлялась методом максимизации критерия  $ME$  (см. рисунок). Таким образом, при интерпретации модели с результатами экспериментальных измерений будут определяться все параметры изменения полос поглощения в независимости от их наложения.



Рисунок. Фрагмент ИК-спектров микросрезов сосны и результаты моделирования профиля полос в области поглощения гидроксильными группами

Результат вычислительного эксперимента показал, что уменьшение влажности микросреза исследуемого биокompозита практически не влияет на положение полос поглощения, тогда как ширина полосы валентных колебаний гидроксильных групп целлюлозы и лигнина значительно уменьшается, при этом максимум интенсивности к моменту практически полного высыхания образца увеличивается на фоне уменьшения интегральной интенсивности полосы в целом. Таким образом, результаты исследования свидетельствуют о перспективности применения предлагаемого подхода для получения информации о степени влияния влажности на перераспределение энергии колебаний в микроструктуре сложного биокompозита.

#### Литература

1. Орунбаев А. Применение методов ИК-спектроскопии в медицине / А. Орунбаев // Science and Education. – 2021. – Vol. 2, № 4. – pp. 215-220.
2. Тютюкова Е.А. ИК-спектроскопия древесины индивидуальных годовичных слоев *Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr.) / Е.А. Тютюкова, С.Р. Лоскутов, Н.П. Шестаков // Хвойные бореальной зоны. – 2017. – Т. 35, № 3-4. – С. 61-67.
3. Камалова Н.С. Анализ ИК спектрограмм древесины методом моделирования формы полос поглощения / Н.С. Камалова, В.В. Саушкин, Н.Ю. Евсикова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2021. – Т. 21, № 1. – С. 86-91.
4. Nash J.E. Riverflow forecasting through conceptual models part I-A discussion of principles / J.E. Nash, J.V. Sutcliffe // J. Hydrology. – 1970. – Vol.10, №3. pp.282-290.

## FEATURES OF THE THERMOELECTRIC PROPERTIES OF MEDIUM-ENTROPY PbSnTeSe ALLOY

E.N. Yaprinceva<sup>1</sup>, A.E. Vasil'ev<sup>2</sup>, M.N. Yaprincev<sup>3</sup>, O.N. Ivanov<sup>4</sup>  
<sup>1,2,4</sup>Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov  
<sup>3</sup>Belgorod State University, Belgorod 394015, Russian Federation

Reactive spark plasma sintering has been applied to prepare medium-entropy grained PbSnTeSe alloy. Thermoelectric properties (specific electrical resistivity, Seebeck coefficient and thermal conductivity) of the alloy happened to be promising enough.

Keywords: medium-entropy alloys, reactive spark plasma sintering, thermoelectric properties, structural instability.

Aim of this work is to prepare medium-entropy PbSnTeSe alloy by reactive spark plasma sintering (RSPS) and analyze features in thermoelectric properties of this alloy. Developing high-entropy (consisting of five or more principal elements in equimolar or near-equimolar ratios, which compete for the same position in crystal lattice) and medium-entropy (consisting of three or four principal elements) alloys is effective approach in modern thermoelectric materials science. These alloys possess intrinsically low lattice thermal conductivity, originated from effective scattering of phonons by lattice disorder. Medium-entropy PbSnTeSe alloy is one of prospect *p*-type thermoelectric for various medium-temperature applications. To prepare PbSnTeSe alloy, initial mixture of elemental Bi, Sb, Se and Te powders taken in stoichiometric ratio was RSPS-treated under 20 MPa pressuring at 823 K for 15 min in vacuum. Specific electrical resistivity,  $\rho$ , and Seebeck coefficient,  $S$ , were measured by using ZEM-3 system, and total thermal conductivity,  $k$ , of the alloy was measured by TC-1200 system. RSPS-treated material is single-phased and corresponds to cubic  $Fm\bar{3}m$  structure with lattice  $a=0.6216$  nm parameter. The material is grained and consists of irregularly-shaped grains with size of several dozens of nm. Dependences of  $\rho(T)$  and  $S(T)$  are shown in Figs. 1 (a) and (b), respectively. Maximum of  $\rho(T)$  is observed at high temperatures near  $T_{max\rho}\approx 670$  K. Below the maximum,  $\rho$  gradually grows with increasing  $T$  that results from carriers scattering by acoustic and optical phonons. In this case,  $\rho(T)$  curve is fitted by empirical expression  $\rho \sim T^{2.5}$ . Above temperature  $T^*\approx 490$  K, fitting dashed line starts to deviate from the experimental curve. Above  $T_{max\rho}$ , intrinsic conductivity resulting in increasing  $\rho$  takes place. Seebeck coefficient is positive that corresponds to *p*-type conductivity. At heating,  $S$  firstly increases, but at high temperatures  $S$  trends to constant value. Behavior of  $S(T)$  for degenerate semiconductor obeys  $S\sim T$  link. This link, shown by dashed line, can be applied to describe experimental  $S(T)$  curve only below  $T^*$ . Dependence of  $S(T)$  was applied to estimate band gap,  $E_g$ , by the Goldsmid-Sharp expression.  $E_g$  was estimated as  $\sim 0.22$  eV.

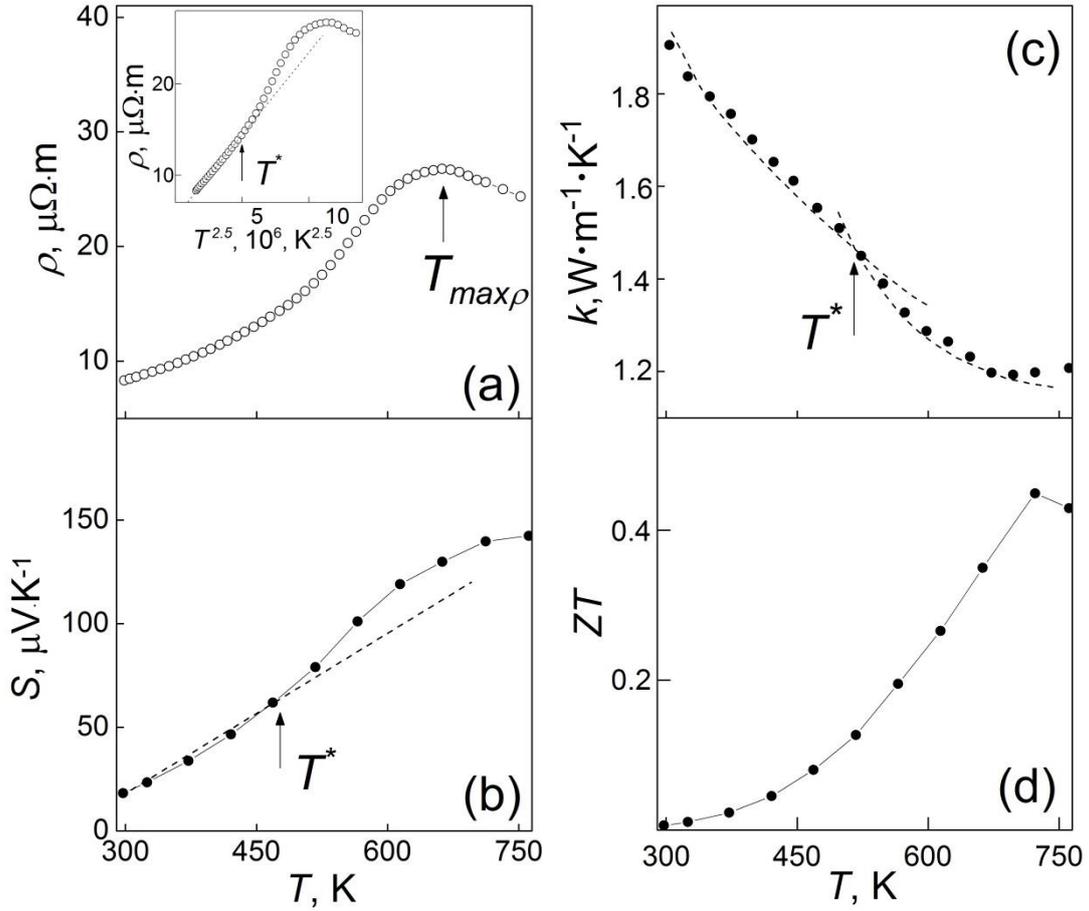


Figure. Temperature dependences of  $\rho$  (a),  $S$  (b),  $k$  (c) and  $ZT$  (d) of the PbSnTeSe alloy

Temperature dependence of total thermal conductivity is shown in Fig. (c). With increasing temperature,  $k$  is reducing trending to minimum at  $T_{min k} \approx 670$  K. Kink in dependence of  $k(T)$  is observed at  $T^*$ . Phonon thermal conductivity, calculated by the Wiedemann-Franz law, is very low ( $\sim 0.7$  at  $\sim 755$  K). Temperature dependences of  $\rho$ ,  $S$  and  $k$  were used to extract temperature dependence of thermoelectric figure-of-merit,  $ZT$  ( $ZT = TS^2/\rho k$ ). As shown in Fig. 1 (d), with increasing temperature,  $ZT$  increases and reaches maximum  $\sim 0.43$  value at  $\sim 720$  K. So, thermoelectric properties of the PbSnTeSe alloy are promising enough. New finding of our work is observation of anomalies in thermoelectric properties of PbSnTeSe at temperature  $T^*$  ( $T^*$ -anomalies). Many compounds, which should be considered as related to PbSnTeSe (PbTe, Pb (Se, Te), (Pb, Ge) Te), undergo true high-temperature phase transitions or are near structural stability limit that can be destroyed by external pressure or internal stresses governed by microstructural features. Similar structural instability may be responsible for appearing the  $T^*$ -anomalies in chemically complex PbSnTeSe.

This work was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (grant number No 0625-2020-0015).

УДК 53.081.7

**ПЬЕЗОАКТИВНЫЕ КЕРАМОМАТРИЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ:  
МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И  
ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

А.Н. Рыбьянец

Главный научный сотрудник, д-р физ.-мат. наук, arybyanets@gmail.com  
ФГБОУ «Южный федеральный университет»

В работе представлены результаты разработки и комплексного исследования микроструктурных особенностей и электромеханических характеристик пьезоактивных керамоматричных композитов (КМК) различных типов. Рассмотрены характерные примеры разработанных КМК, способы их получения, математические модели, а также результаты экспериментальных исследований КМК керамика/керамика, керамика/кристалл, а также пористых пьезокерамик. В результате проведенных исследований установлены корреляционные связи между электрофизическими характеристиками и микроструктурными особенностями КМК, а также закономерности формирования экстремальных электрофизических характеристик исследованных КМК.

Ключевые слова: керамоматричные композиты, пористые пьезокерамики, комплексные характеристики, корреляционные связи.

Широкое применение в автомобильной, аэрокосмической и энергетической отраслях промышленности находят конструкционные керамоматричные композиты (КМК) с улучшенными термическими и механическими свойствами. В отличие от конструкционных, функциональные КМК исследованы в значительно меньшей степени, а их использование в электронной промышленности в настоящее время достаточно ограничено. Основной проблемой при создании пьезоактивных КМК является компромисс механических и пьезоэлектрических свойств, в частности, ухудшение таких важных параметров, как пьезомодуль и коэффициент электромеханической связи. На основе предложенной нами концепции микроструктурного конструирования поликристаллических материалов была разработана универсальная технология пьезоактивных КМК с различным составом, структурой и типом связности [1- 3].

В настоящей работе рассмотрены характерные примеры разработанных КМК, показанные на рисунке, способы их получения, математические модели, а также результаты комплексных экспериментальных исследований, следующих керамоматричных композитов:

- пористые керамики с открытой, замкнутой и металлизированной пористостью;
- КМК керамика/керамика (ЦТС/ЦТС, ЦТС/PbTiO<sub>3</sub>);

- КМК керамика/кристалл (ЦТС/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ЦТС/ $\text{LiNbO}_3$ ,  $(\text{Na},\text{Li})\text{NbO}_3/\text{LiNbO}_3$ );
- КМК керамика/металл (ЦТС/ $\text{W}$ , ЦТС/ $\text{Mo}$ , ЦТС/ $\text{Pt}$ ).

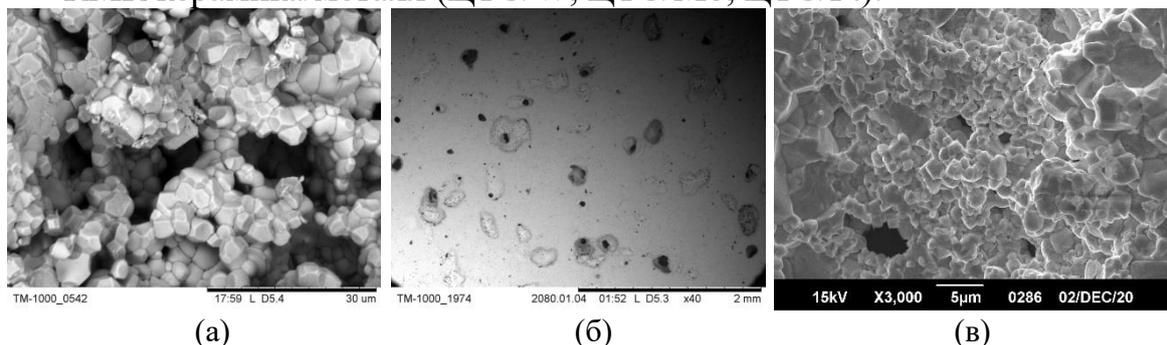


Рисунок. СЭМ микрофотографии пористой (а) пьезокерамики, КМК керамика/кристалл (б) и керамика/керамика (в)

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

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

#### Литература

1. Lugovaya M.A. Microstructural features and electromechanical characteristics of ceramic-matrix piezocomposites / M.A. Lugovaya, E.I. Petrova, I.A. Shvetsov, A.V. Nasedkin, and A.N. Rybyanets // *Ferroelectrics*. - 2021. - V. 575. - N 1. - P. 24-28
2. Shvetsova N.A. Microstructure characterization and properties of porous piezoceramics / N.A. Shvetsova, I.A. Shvetsov, M.A. Lugovaya, E.I. Petrova, and A.N. Rybyanets // *Journal of Advanced Dielectrics*. - 2022. - V. 12. - N 2. - P. 2160006-1 – 2160006-4.
3. Shvetsov I.A. Dispersion characteristics of complex electromechanical parameters of porous piezoceramics / I.A. Shvetsov, M.A. Lugovaya, M.G. Konstantinova, P.A. Abramov, E.I. Petrova, N.A. Shvetsova, and A.N. Rybyanets // *Journal of Advanced Dielectrics*. - 2022. - V. 12. - N 2. - P. 2160004-1 - 2160004-5.

## STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ COMPOSITIONS

Z. Li<sup>1</sup>, K.G. Abdulvakhidov<sup>2</sup>, I.V. Mardasova<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ph.D. student, chl@sfedu.ru

<sup>2</sup>Professor, Doctor of Sciences in Physics and Mathematics, phys.kam@mail.ru

<sup>3</sup>Associate Professor, Candidate of Sciences in Physics and Mathematics,

irina.mardasowa@yandex.ru

<sup>1,2</sup>Southern Federal University

<sup>3</sup>Don State Technical University

In this work, the structure and physical properties of  $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  compositions, synthesized by solid-phase reaction method, were study using complex methods. These complex methods include: X-ray structure analysis, optical absorption spectroscopy, vibrating sample magnetometer analysis, FTIR, dielectric and impedance spectroscopy.

Keywords: manganese, orthoferrite, phase transition, bandgap.

The X-ray structure analysis showed that the structure of  $\text{YbMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  changes with the Fe concentration (see Fig.1). In the concentration range ( $x=0.0-0.5$ ) it has only hexagonal structures, the unit cell parameter  $a_h$  decrease and  $c_h$  increase as the mole fraction  $x$  increases. In the concentration range ( $x=0.6-0.8$ ), the hexagonal and orthorhombic structure coexist, almost all unit cell parameters (hexagonal and orthorhombic) increase as the mole fraction  $x$  increases. In the concentration range ( $x=0.9-1.0$ ), it has only orthorhombic structures, the unit cell parameter  $a_o$  increase then decrease,  $b_o$  decrease and  $c_o$  increase as the mole fraction  $x$  increases. Complex quantities such as dielectric permittivity  $\varepsilon^*(\omega)$ , electric modulus  $M^*(\omega)$  and impedance  $Z^*(\omega)$  were studied over a wide range of frequencies and temperatures using dielectric and impedance spectroscopy. Two distinct relaxation behaviors were observed for samples with the concentration  $x=0.2-0.5$  in the temperature range 150-350 °C. For the concentration  $x=0.4$  and  $x=0.6-0.8$  above 400 °C, a sharp decrease in the high-frequency part of  $\varepsilon'(T)$  is observed. This behavior of  $\varepsilon'(T)$  is the characteristic of ferrites and is due to their high conductivity at high frequencies. For the concentration  $x=0.0-0.6$ , the bandgap  $E_g$  was in the concentration range 1.39-1.49 eV, for the concentration range  $x=0.7-1.0$ ,  $E_g$  increases significantly with increasing Fe concentration. Magnetic hysteresis loops were fitted to the law of approach to magnetic saturation. As shown in Fig 2b, the coercive field  $H_c$ , the remanent magnetization  $M_r$ , have maximum values when the mole fraction  $x$  approaches 0.5.

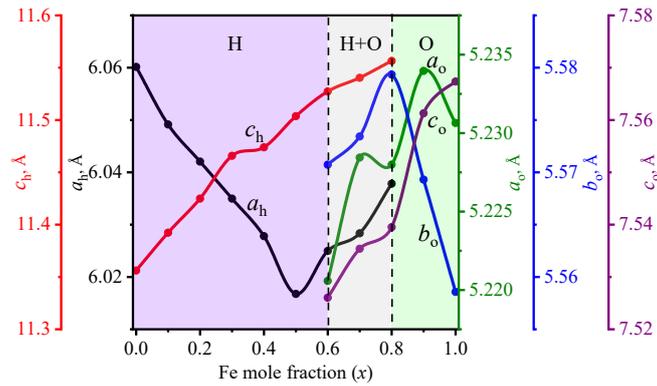


Fig. 1. Dependencies of unit cell parameters on the Fe mole fraction  $x$

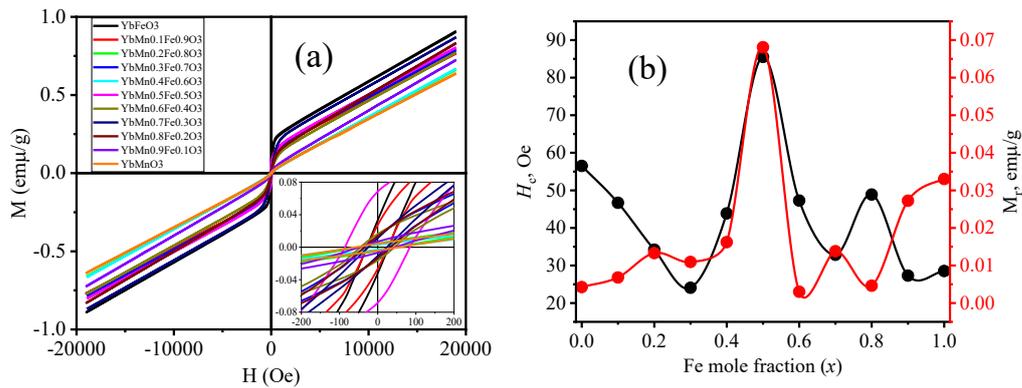


Fig. 2. Dependencies of magnetic hysteresis loops (a), coercive field  $H_c$  and remanent magnetization  $M_r$  (b) on the Fe mole fraction  $x$ .

УДК 537.9

## ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ СЕМЕЙСТВА ПЕРОВСКИТОВ

А.С.Сидоркин<sup>1</sup>, Л.П.Нестеренко<sup>2</sup>, Y.Gagou<sup>3</sup>, P.Saint-Gregoire<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Д-р физ.-мат. наук, профессор, sidorkin@phys.vsu.ru

<sup>2</sup>Канд. физ.-мат. наук, доцент, lolita122@mail.ru

<sup>1,2</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

<sup>3</sup>LPMC, Universite de Picardie Jules Verne, 33 rue Saint-Leu, 80039 Amiens Cedex, France

<sup>4</sup>ICGM, C2M, 34095 Montpellier Cedex, France, Laboratory MIPA, Department of Sciences and Arts, University of Nimes, 30021 NIMES Cedex 01, France

Экспериментально исследованы диэлектрические свойства слоистых структур на основе титаната свинца:  $\text{SrTiO}_3/\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ . В указанных структурах наблюдается значительное смещение точки фазового перехода в сторону высоких температур по сравнению с однокомпонентным  $\text{PbTiO}_3$ .

Ключевые слова: титанат свинца, титанат стронция, слоистые структуры, сегнетоэлектрический фазовый переход.

В настоящее время тонкие пленки и многослойные структуры на основе сегнетоэлектриков являются одними из перспективных материалов для развития электроники, включая создание энергонезависимой памяти с произвольной выборкой, микро электромеханических преобразователей, инфракрасных устройств, гибридных структур сегнетоэлектрик-феррит и т.д. [1,2]. Активный интерес к данным материалам обусловлен их уникальными диэлектрическими, пьезоэлектрическими, пироэлектрическими и электрооптическими свойствами. Среди указанных структур на сегодняшний момент, как наиболее интересные для практического применения, активно рассматриваются материалы со структурой перовскита.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование диэлектрических свойств трехслойных структур титанат стронция  $\text{SrTiO}_3$  - титанат свинца  $\text{PbTiO}_3$  - титанат стронция  $\text{SrTiO}_3$  на подложке  $\text{St-Nb}$  с подслоем из проводящего оксида  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$  (LSCO) в качестве нижнего электрода и платиновыми верхними электродами. Толщина слоя сегнетоэлектрического  $\text{PbTiO}_3$  в данных составах составила приблизительно 4 нм.

Результаты исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости рассматриваемой трехслойной структуры показывают наличие максимума при температуре  $544^\circ\text{C}$ , который проявляет все свойства сегнетоэлектрического фазового перехода. Указанная температура примерно на 50 градусов превышает температуру фазового перехода в чистом титанате свинца. При нагревании и охлаждении указанный фазовый переход демонстрирует температурный диэлектрический гистерезис шириной около 15 градусов, который характерен для фазовых переходов первого рода.

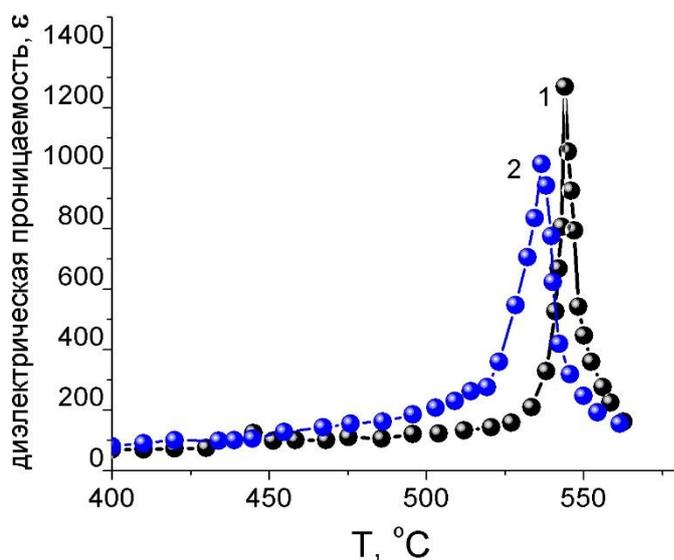


Рисунок. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости слоистой тонкопленочной структуры  $\text{SrTiO}_3/\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ : 1 – нагревание, 2 – охлаждение

Выше температуры фазового перехода диэлектрическая проницаемость следует закону Кюри - Вейсса с константой Кюри  $C = 4.7 \cdot 10^4$  К и температурой Кюри – Вейсса 530 °С. Зависимость обратной диэлектрической проницаемости от температуры ниже и выше температуры Кюри демонстрирует разницу наклонов примерно равную 4,5, что также является подтверждением того, что фазовый переход в исследуемой слоистой структуре является фазовым переходом первого рода.

#### Литература

1. Shimuta T. Enhancement of remanent polarization in epitaxial BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> superlattices with “asymmetric” structure / T. Shimuta, O. Nakagawara, T. Makino and S. Arai // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 91 – P. 2290–2294.

2. El Marssi M. Ferroelectric BaTiO<sub>3</sub>/BaZrO<sub>3</sub> superlattices: X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and polarization hysteresis loops / M. El Marssi, Y. Gagou, J. Belhadi, F. De Guerville, Y.I. Yuzyuk and I.P. Raevski // J. Appl. Phys. – 2010. - 108:084104.

**УДК 537.226**

## **ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЛОЕВ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА**

А.С. Сидоркин<sup>1</sup>, Б.М. Даринский<sup>2</sup>, У. Гагоу<sup>3</sup>, П. Сент-Грегуар<sup>4</sup>, Г.С. Григорян<sup>5</sup>

<sup>1, 2, 5</sup>Воронежский государственный университет, 394018, Воронеж, Россия

<sup>3</sup>Universite de Picardie Jules Verne, 80039 Amiens Cedex, France

<sup>4</sup>ICGM, C2M, 34095 Montpellier Cedex, France

Исследуется влияние механических напряжений, связанных с несовпадением размеров ячеек контактирующих слоев сегнетоэлектрических суперрешеток, на температуру и род перехода в них в полярную фазу. Показано, что фазовые переходы в большинстве рассматриваемых сверхрешеток демонстрируют признаки фазовых переходов второго рода по сравнению с переходами в составляющих их родительских материалах.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, многослойные структуры BaTiO<sub>3</sub>/BaZrO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> и SrTiO<sub>3</sub>/PbTiO<sub>3</sub>, фазовый переход,

Создание слоистых структур с близкими периодами сочленяемых элементарных ячеек является одним из наиболее продуктивных способов получения сегнетоэлектрических материалов в заданными параметрами [1,2]. Особый интерес среди них представляют структуры на основе титаната бария, благодаря характерным для них электрическим характеристикам, удобным для практического применения и отработанным технологиям получения как отдельных совершенных составляющих их слоев, так и самих суперрешеток в целом.

В настоящей работе проводится сравнительное исследование температур фазовых переходов в полярную фазу в многослойных структурах BaTiO<sub>3</sub>/BaZrO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> и SrTiO<sub>3</sub>/PbTiO<sub>3</sub> в виде последовательно

нанесенных с помощью импульсного лазерного напыления на подложку составляющих их эпитаксиальных слоев.

Результаты наблюдений обсуждаются в рамках концепции, учитывающей влияние на свойства синтезируемых материалов значительных механических напряжений, возникающих в исследуемых структурах из-за эффекта несовпадения размеров элементарных ячеек составляющих их материалов до сочленения: размер ячейки титаната бария вдоль плоскости сочленения в изолированном материале составляет величину  $a=4,011 \text{ \AA}$ , аналогичный размер у ячейки титаната свинца составляет  $a=3,899 \text{ \AA}$ , для титаната стронция соответствующий размер ячейки для изолированного материала  $a=3,905 \text{ \AA}$ . Анализируются температуры сегнетоэлектрических фазовых превращений в создаваемых структурах, род фазового превращения, поведение диэлектрической проницаемости, направление и температурная зависимость спонтанной поляризации в рассматриваемых материалах.

Проведенные исследования показали, что влияние связанных с несовпадением размеров ячеек механических напряжений существенно меняет температуру перехода в полярную фазу в синтезированных сегнетоэлектрических сверхрешетках. Большинство из рассматриваемых материалов ведут себя как материалы, обладающие фазовым переходом второго рода в отличие от родительских материалов (об этом говорят и наличие закона двойки для обратной диэлектрической проницаемости, и отсутствие температурного гистерезиса точки Кюри).

#### Литература

1. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд / под редакцией К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона; перевод с английского Б.А. Струкова, А.И. Лебедева. 2020, 443 с.
2. Boris M. Darinskii, Alexander S. Sidorkin, Alexander S. Sigov. Nanocomposites, 2021, Vol.7, No.1, P.154-159.

УДК 538.956, 538.953

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НИТРАТ КАЛИЯ – УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

А.Ю. Милинский<sup>1</sup>, И.А. Чернечкин<sup>2</sup>, С.В. Барышников<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Д-р. физ.-мат. наук, доцент, a.milinskiy@mail.ru

<sup>2</sup>Аспирант, ser\_nyb@mail.ru

<sup>3</sup>Д-р. физ.-мат. наук, профессор, svbar2003@list.ru

ФГБОУ ВО «Благовещенский государственный педагогический университет»

В работе представлены результаты исследования композитов, полученных путем смешивания сегнетоэлектрика нитрата калия ( $\text{KNO}_3$ ) и углеродных нанотрубок (УНТ). Установлено, что эффекты взаимодействия компонентов композита приводят к расширению температурной области существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия от 22 для чистого  $\text{KNO}_3$  до 37 К для композита с содержанием УНТ 2 об. %. Диэлектрическая проницаемость композита на частоте 1 МГц с содержанием УНТ 2 об. % в

сегнетоэлектрической фазе увеличивается в 1,4 раза, а в высокотемпературной параэлектрической фазе в 1,6 раза.

Ключевые слова: композиты, нитрат калия, углеродные нанотрубки.

Включения наноразмерных частиц в веществе могут привести к существенному изменению некоторых физических свойств по сравнению с объемным материалом. Изменения могут проявляться даже при относительно низкой концентрации частиц включений из-за их высокой площади поверхности. Использование в качестве наполнителя углеродных нанотрубок (УНТ) особенно интересно благодаря большой анизотропии формы и уникальным механическим, тепловым и электрическим свойствам [1, 2]. Из-за большой диэлектрической проницаемости электропроводящие углеродные нанотрубки привлекательны в качестве наполнителей для создания композитов с высокой диэлектрической проницаемостью. В данной работе исследуются диэлектрические и тепловые свойства композитов  $(\text{KNO}_3)_x/(\text{УНТ})_{1-x}$ , полученных путем смешивания сегнетоэлектрика  $\text{KNO}_3$  с углеродными нанотрубками

Нитрат калия обладает спонтанной поляризацией  $\sim 10$  мкКл/см<sup>2</sup> только в режиме охлаждения в интервале температур 124-100 °С [3]. В эксперименте для создания композитов  $(\text{KNO}_3)_x/(\text{УНТ})_{1-x}$  были использованы многослойные нанотрубки, полученные методом химического осаждения из газовой фазы. Объемное содержание нанотрубок в композитах составляло 0,5, 1 и 2 %. По данным производителя (см. [4]), трубки имели внешний диаметр 8–15 нм, внутренний – 3–5 нм, удельную поверхность – 233 м<sup>2</sup>/г, длину – 3–12 мкм, удельную электропроводность – 1000–1500 Ом<sup>-1</sup> · м<sup>-1</sup>.

Для определения температурных зависимостей сигнала дифференциального термического анализа (ДТА) применялся дериватограф Linseis STA PT 1600. Определение зависимостей  $\varepsilon'(T)$  проводилось с помощью измерителя иммитанса E7-25. Исследования проводились в режиме нагрев–охлаждение со скоростью 2 К/мин в интервале от 300 К до 455 К.

На рисунке показаны температурные зависимости сигнала ДТА для  $\text{KNO}_3$  и композитов  $(\text{KNO}_3)_x/(\text{УНТ})_{1-x}$  с содержанием УНТ 0,5, 1, и 2%.

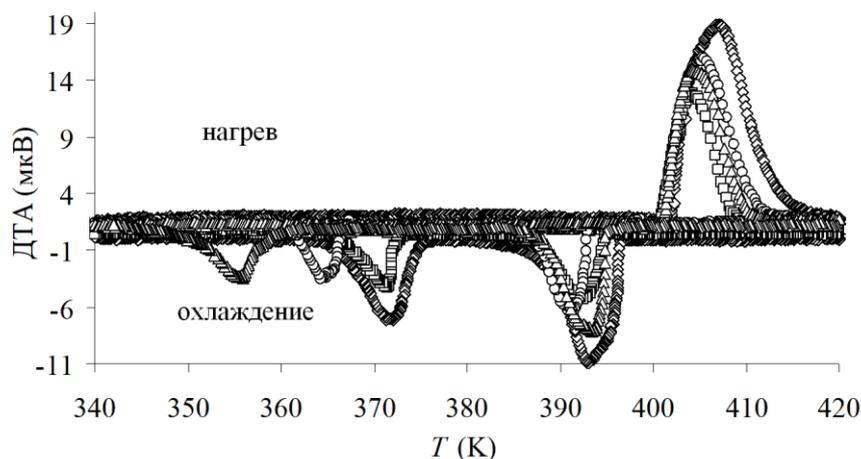


Рисунок. Температурные зависимости сигнала ДТА для композитов  $(\text{KNO}_3)_x/(\text{УНТ})_{1-x}$  для  $x = 0,5\%$  (квадраты), 1% (круги) и 2% (треугольники) в сравнении с чистым  $\text{KNO}_3$  (ромбы)

Увеличение содержания УНТ в композитах до 2% приводит к расширению температурной области существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в основном за счет понижения температуры фазового перехода из сегнетоэлектрической в низкотемпературную параэлектрическую фазу. По данным ДТА интервал сегнетоэлектрической фазы  $\text{KNO}_3$  в композитах  $\text{KNO}_3/\text{УНТ}$  составляет 22, 27 и 38 К при содержании УНТ 0,5, 1 и 2% соответственно. Для чистого  $\text{KNO}_3$  этот интервал составляет 22 К.

Согласно результатам исследования диэлектрических свойств композитов на частоте 1 МГц увеличение содержания УНТ приводит к росту диэлектрической проницаемости. Величина  $\epsilon'$  для композитов  $(\text{KNO}_3)_x/(\text{УНТ})_{1-x}$  с содержанием УНТ 2% в полярной фазе увеличивается в 1,4 раза, а в высокотемпературной параэлектрической фазе в 1,6 раза.

#### Литература

1. Zhang, Q.M. An All-Organic Composite Actuator Material with a High Dielectric Constant / Q.M. Zhang, H.F. Li, M. Poh, F. Xia, Z.Y. Cheng, H.S. Xu and C. Huang // Nature. – 2002. – V. 419. - P. 284-287.
2. Huang, C. Poly(vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene) Based High Performance Electroactive Polymers / C. Huang, R. Klein, F. Xia, H. Li, Q.M. Zhang, F. Bauer and Z.Y. Cheng // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. – 2004. – V. 11. - No. 2. - P. 299-311.
3. Chen, A. Nature of ferroelectricity in  $\text{KNO}_3$  / A. Chen, F. Chernow // Phys. Rev. – 1967. – V.154. - Iss.2. - P. 493-505.
4. Милинский, А.Ю. Диэлектрические и тепловые свойства  $\text{KNO}_3$ , внедренного в углеродные нанотрубки / Милинский А.Ю., Барышников С.В., Стукова Е.В., Чарная Е.В., Чернечкин И.А., Ускова Н.И. // ФТТ. – 2021. – Т.63. - №6 - С.767-771.

UDC: 538.956+546.05

## STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF $(1 - x)(\text{CoFe}_2\text{O}_4) - x(\text{PbTiO}_3)$ COMPOSITIONS

B.K. Abdolvakhidov

Lecturer, babdolvakhidov@mail.ru

Dagestan State University, Faculty of Physics, Makhachkala,

The compositions  $(1 - x)(\text{CoFe}_2\text{O}_4) - x(\text{PbTiO}_3)$  were obtained by the solid-phase method, their structure and physical properties were studied. It was found by X-ray diffraction analysis that solid-state sintering of inverse spinel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) and ferroelectric  $\text{PbTiO}_3$  (PTO) is often accompanied by the formation of additional phases - hexaferrite  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  (PFO) and solid solutions.

Keywords: spinel, hexaferrite, solid solutions.

In this work, the compositions  $(1 - x)(\text{CoFe}_2\text{O}_4) - x(\text{PbTiO}_3)$  were obtained by the solid-phase method. Using X-ray diffraction and energy-dispersive analysis, it was found that the joint synthesis of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) and  $\text{PbTiO}_3$  (PTO) at different values of  $x$  is accompanied by the formation of a CFO/PTO composite, hexaferrite  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  (PFO), as well as an anion-cation of defective solid solutions

$\text{PbFe}_{0.42}\text{Ti}_{0.86}\text{O}_{3.35}$  –  $\text{PbFe}_{0.52}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_{3.68}$  and  $\text{PbCo}_{1.55}\text{Fe}_{9.46}\text{Ti}_{1.21}\text{O}_{19.16}$  –  $\text{PbCo}_{1.69}\text{Fe}_{8.24}\text{Ti}_{1.26}\text{O}_{17.57}$ .

The dependencies of the unit cell parameters of the main components and the PTO phase on  $x$  were studied at room temperature. A concentration interval ( $x = 0.3$ – $0.7$ ) with extreme values of structural parameters and non-monotonic changes in physical properties was established. The complex quantities  $\varepsilon^*(\omega)$  and the electric modulus  $M^*(\omega)$  were studied in a wide frequency and temperature range.

The polarization switching kinetics of the  $(1-x)(\text{CFO})-x(\text{PTO})$  compositions were studied, and saturated ferroelectric hysteresis loops  $P(E)$  with a maximum spontaneous polarization  $P_s$  of  $132 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  were obtained for the first time. The band gap  $E_g$  was determined by optical absorption spectroscopy at room temperature;  $E_g$  varies depending on the concentration of PTO in the range of  $2.11$ – $2.57$  eV. The dynamic properties of the compositions were studied by FTIR and Raman spectroscopy.

UDC 538.977

## EFFECT OF RESTRICTED GEOMETRY ON STRUCTURAL TRANSITION AND ATOMIC THERMAL VIBRATIONS IN THE NANOCOMPOSITE $\text{NaNO}_3$ +NANOPOROUS GLASS

O.A. Alekseeva<sup>1</sup>, A.A. Naberezhov<sup>2</sup>, A.V. Kudriavtseva<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Engineer, Peter the Great St.-Petersburg Polytechnic University, blackhole2010@yandex.ru

<sup>2</sup>Senior scientist, Ioffe Institute, St.-Petersburg, alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

<sup>3</sup>Student, Peter the Great St.-Petersburg Polytechnic University, kdrvtsva.a@gmail.com

The results of diffraction studies of synchrotron radiation of the temperature evolution of the crystal structure of  $\text{NaNO}_3$ , embedded in porous glasses with average pore diameter of 7 nm, over a wide temperature range of  $300$ – $515$  K are presented. A significant decrease in the structural (orientational) transition temperature by more than 50 K (up to 496 K) as compared to bulk  $\text{NaNO}_3$  was found. A crossover of the temperature dependence of the critical index  $\beta(T)$  at  $T^* = 455$  K was found. The parameters of the anisotropic temperature shift  $U_{ij}$  were obtained for all atoms in nanostructured  $\text{NaNO}_3$  and it was found that they are larger than for bulk material and increase sharply at temperatures above  $T^*$  and up to  $T_c$  (496 K). An analysis of the results allows us to state that in these nanocomposites, the atomic thermal vibrations play the principle role in the realization of the structural transition.

Keywords: porous glasses, phase transitions, nanocomposite materials, sodium nitrate, size effects.

Bulk sodium nitrate  $\text{NaNO}_3$  undergoes an orientational (structural) “order-disorder” phase transition at 549 K and melts at  $T \sim 580$  K. At room temperature it crystallizes in the calcite structure (space group R-3c) and upon heating gradual orientational disordering of the nitrate molecular groups of  $\text{NO}_3$  occurs around a threefold axis parallel to the crystallographic  $c$  axis. At 549 K a structural transition R-3c  $\rightarrow$  R-3m takes place. It is accompanied by the disappearance of superstructure reflections at the Z points of the reciprocal space. The intensity of these peaks obeys

the power law  $I = I_0\tau^{2\beta}$ , where  $\tau$  is the reduced temperature:  $\tau = (T_c - T) / T_c$ ,  $\beta$  is the critical index. In bulk  $\text{NaNO}_3$ , the  $\beta$  index exhibits complex behavior upon heating. In the wide temperature range (280–460 K) its value is  $\beta = 0.25$  [1], then in the temperature range 460–543 K the value of  $\beta$  decreases to 0.22, and then sharply increases to 0.41 in the vicinity of the orientational transition [2].

The nanocomposites (NCM) were produced by embedding of  $\text{NaNO}_3$  from the melt under pressure into the pore space of nanoporous silica glasses with the average pore diameter 7 nm, which was determined by nitrogen adsorption and mercury porosimetry. The total porosity of empty glasses was about 23%. The degree of filling was about 90%. The studies were carried out by synchrotron radiation diffraction (line BM01A, ESRF, France, wavelength  $\lambda = 0.703434 \text{ \AA}$ ).

From the temperature dependence of the intensity of the superstructural peak (113) the dependence of  $\beta(T)$  for nanostructured sodium nitrite upon heating was determined (Fig. 1) and a crossover on this dependence was observed at the temperature  $T^* \approx 455 \text{ K}$ . The values of the critical index  $\beta(T < T^*) = 0.25(2)$ , which coincides with the value for bulk  $\text{NaNO}_3$  in this temperature range and  $\beta(T > T^*) = 0.48(3)$  are obtained.

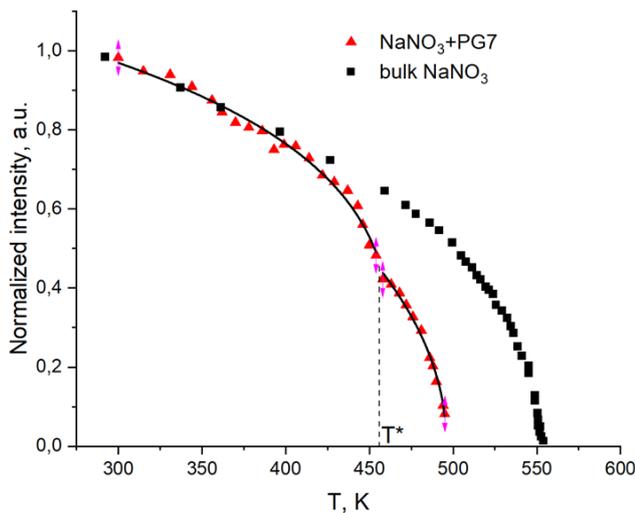


Fig.1. Temperature dependence of the normalized intensity of the superstructure peak (113) (points) and its approximation above and below  $T^* = 455 \text{ K}$  by the power function  $I = I_0\tau^{2\beta}$  (lines). The squares indicate the experimental points for the temperature dependence of the superstructural peak (-123) intensity of the bulk  $\text{NaNO}_3$ .

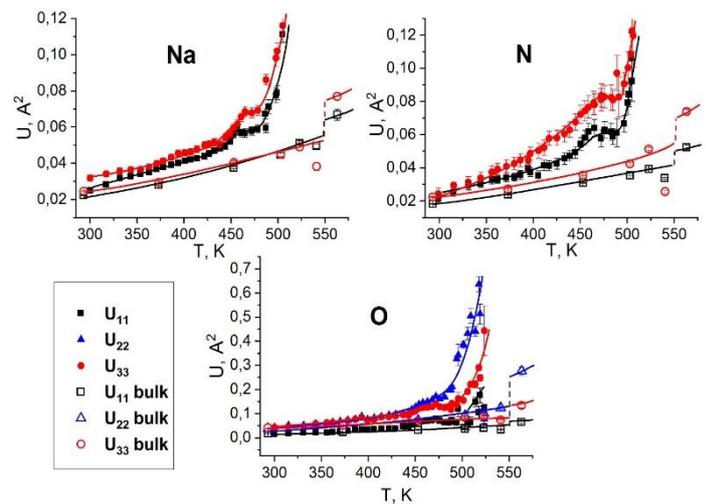


Fig.2. Temperature dependences of atomic mean-square displacements  $U_{11}$  (black squares),  $U_{22}$  (blue triangles) and  $U_{33}$  (red rounds) for Na, N and O atoms in NCM  $\text{NaNO}_3 + \text{PG7}$  (filled symbols) and bulk  $\text{NaNO}_3$  (empty symbols) upon heating.

The structural transition temperature  $T_C = 496(1) \text{ K}$  has been determined, which is significantly lower than  $T_C = 549 \text{ K}$  for bulk material. From Bragg peak broadening the average size of nanoparticles at room temperature is estimated 40(5) nm, but it increases sharply above the crossover temperature  $T^* \approx 455 \text{ K}$ . The linear temperature expansion coefficients along ( $\alpha_1$ ) and perpendicular ( $\alpha_2$ ) to the  $c$  axis are larger than for bulk in the entire temperature range, in addition, for  $\alpha_2$  a sharp increase is observed at  $T \approx 450 \text{ K}$ . It is shown, that the values of anisotropic temperature displacements  $U_{ij}$

for all atoms in nanostructured sodium nitrate sharply increase (compared to bulk  $\text{NaNO}_3$ ) near and above the crossover temperature  $T^*$  (Fig.2). Simultaneously, at the same temperature  $T^*$ , a noticeable increase of the rotation angle of  $\text{NO}_3$  groups around the  $c$  axis begins. The analysis of the results allows us to state that in this nanocomposite material, the atomic thermal vibrations play the principle role in realization of structural transition and the phase transition model associated with the rotation of  $\text{NO}_3$  groups around the  $c$  axis adequately describes the microscopic nature of this transition.

This work was supported by RFBR-BRICS grant 19-52-80019.

#### References

1. Schmahl W.W. X Ray Diffraction Study of the Orientational Order/Disorder Transition in  $\text{NaNO}_3$ : Evidence for Order Parameter Coupling. / W. W. Schmahl, E. Salje // Phys. Chem. Minerals. 1989. - Т. 16 – Вып. 8 - С. 790.
2. Poon W.C.-K. The excess optical birefringence and phase transition in sodium nitrate. / W.C.-K. Poon, E. Salje. // J. Phys. C. Solid State Phys. 1988. – Т. 21 – Вып. 4 - С. 715.

УДК 538.911, 538.913

### ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД МЕЖДУ ДВУМЯ ОРИЕНТАЦИЯМИ Q-ФАЗЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ $\text{NaNbO}_3$

Н.В. Тер-Оганесян<sup>1</sup>, И.П. Раевский<sup>2</sup>, А.В. Павленко<sup>3</sup>, Д.В. Стрюков<sup>4</sup>, А. Joseph<sup>5</sup>, J. Sunil<sup>6</sup>,  
С. Narayana<sup>7</sup>, М.В. Владимиров<sup>8</sup>, А.Е. Ганжа<sup>9</sup>, С.А. Удовенко<sup>10</sup>, Р.Г. Бурковский<sup>11</sup>

<sup>1</sup>Главный научный сотрудник, teroganesyan@sfnu.ru

<sup>2</sup>Главный научный сотрудник, igorraevsky@gmail.com

<sup>3</sup>Заведующий лабораторией, antvpr@mail.ru

<sup>4</sup>Старший научный сотрудник, strdl@mail.ru

<sup>5</sup>PhD student, anjana@jncasr.ac.in

<sup>6</sup>PhD student, janaky@jncasr.ac.in

<sup>7</sup>Professor, cbhas@jncasr.ac.in

<sup>8</sup>Студент, vladimirovmichail@gmail.com

<sup>9</sup>Аспирант, alexander.ganzha@gmail.com

<sup>10</sup>Аспирант, s\_udovenko@mail.ru

<sup>11</sup>Доцент, roman.burkovsky@gmail.com

<sup>1, 2</sup>НИИ физики, Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону

<sup>3, 4</sup>Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону

<sup>5-7</sup>Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, Bangalore, India

<sup>8-11</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург

Синтезированы эпитаксиальные тонкие плёнки ниобата натрия в гетероструктуре  $\text{NaNbO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{MgO}(001)$ . Диэлектрические и рентгенодифракционные исследования и спектроскопия комбинационного рассеяния свидетельствуют о наличии размытого фазового перехода в плёнке  $\text{NaNbO}_3$  при  $T = 440 - 500$  К, который интерпретирован как фазовый переход между различными ориентациями Q-фазы ниобата натрия.

Ключевые слова: ниобат натрия, тонкие пленки, Q-фаза, фазовый переход.

Ниобат натрия,  $\text{NaNbO}_3$  (NNO), является одним из самых сложных перовскитов с точки зрения происходящих в нём фазовых переходов. Конкуренция испытываемых им сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрических неустойчивостей перспективна для практических приложений и привлекает внимание исследователей. В тонкопленочном исполнении за счёт деформации несоответствия появляется возможность влияния на имеющиеся в  $\text{NaNbO}_3$  неустойчивости, однако такое влияние остаётся плохо изученным как экспериментально, так и теоретически. Нами методом ВЧ-катодного распыления в атмосфере кислорода получены эпитаксиальные тонкие плёнки ниобата натрия в гетероструктуре  $\text{NaNbO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{MgO}(001)$  с различными толщинами  $\text{NaNbO}_3$  и используемого в качестве нижнего электрода  $\text{SrRuO}_3$  (SRO).

Диэлектрические измерения показывают наличие независящего от частоты размытого максимума диэлектрической проницаемости в области температур 440 – 500 К (рис. 1). Согласно рентгендифракционному сканированию обратного пространства при комнатной температуре имеются отражения в R [ $\mathbf{k}=(1/2,1/2,1/2)$ ] и M [ $\mathbf{k}=(1/2,0,1/2)$  и  $\mathbf{k}=(0,1/2,1/2)$ ] точках зоны Бриллюэна, что говорит о наличии сверхструктуры в тонкой плёнке  $\text{NaNbO}_3$ . С повышением температуры указанные M-точки теряют интенсивность, тогда как интенсивность рентгеновского пика в точке  $\mathbf{k}=(1/2,1/2,0)$  растёт (рис. 2).

Температурные измерения по комбинационному рассеянию света также показывают наличие изменений при 400 и 500 К, состоящих в исчезновении некоторых линий с повышением температуры и изменении температурного поведения положения линий.

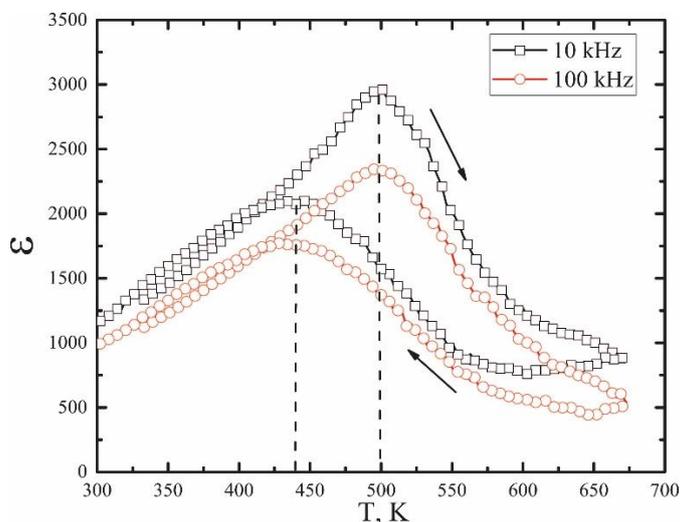


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости гетероструктуры  $\text{NaNbO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{MgO}(001)$

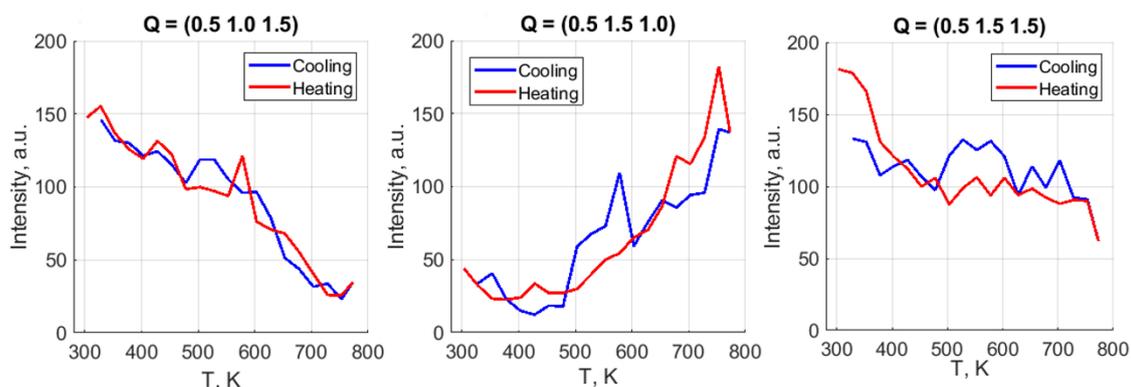


Рис. 2. Температурные зависимости дифракционных рефлексов в различных точках зоны Бриллюэна

Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что полученные плёнки ниобата натрия испытывают размытый фазовый переход между различными ориентациями сегнетоэлектрической Q-фазы, отличающимися сопряжением с  $\text{SrRuO}_3/\text{MgO}(001)$ . При комнатной температуре  $\text{NaNbO}_3$  находится в Q-фазе с сегнетоэлектрической поляризацией, направленной под углом к подложке, тогда как выше перехода Q-фаза переориентируется таким образом, что поляризация становится параллельной подложке.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-12-00205).

УДК 537.1

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

Ф. Д. Аль Джаафари<sup>1</sup>, Л.Н. Коротков<sup>2</sup>, Н.А. Толстых<sup>2</sup>, Н.А. Емельянов<sup>3</sup>, М.А. Панкова<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, College of Science, Wasit University, Al Kut, 52001. Iraq

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», Воронеж, Российская Федерация

<sup>3</sup> ФГБОУ ВО «Курский государственный университет», Курск, Российская Федерация

<sup>4</sup> Воронежский институт МВД РФ, Воронеж, Российская Федерация

В интервале температур 100 – 500 К изучены диэлектрические свойства смешанных наноконкомпозитов  $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{SrTiO}_3$  с  $x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75$  и  $1,00$ , где  $x$  – концентрация титаната стронция в весовых долях. Рентгенофазный анализ показал, что при спекании образцов композитов при температуре 1000 °С в течение 5 часов не происходит образование твердых растворов в различимом в эксперименте объеме. Обнаружено снижение температур всех структурных фазовых переходов в частицах титаната бария с увеличением концентрации  $\text{SrTiO}_3$  в композите.

Ключевые слова: наноконкомпозит, титанат стронция, титанат бария, структурный фазовый переход, диэлектрическая проницаемость.

Известно, что компоненты смесового композита оказывают взаимное влияние друг на друга. Наиболее сильным оно является в случае нанокompозитов, благодаря малым размерам составляющих их частиц. Цель данной работы изучить влияние частиц титаната стронция на структурные фазовые переходы в компонентах смесового нанокompозита  $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{SrTiO}_3$ .

Для эксперимента использовали титанат бария, синтезированный по керамической технологии. Помол в планетарной мельнице позволил получить ультрадисперсные порошки со средним размером частиц  $\approx 100 - 600$  нм. Второй компонент композита – коммерческий порошок титаната стронция с размерами частиц около 100 нм. Порошки тщательно перемешивали, затем их спрессовывали и спекали при температуре 1000 °С в течение 5 часов. Таким образом, были получены составы с  $x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75$  и  $1,00$ , где  $x$  – концентрация титаната стронция в весовых долях.

Рентгенофазный анализ, проведенный при температуре 27 - 32 °С показал формирование кубической фазы  $m3m$  в образцах титаната стронция и тетрагональной фазы  $4mm$  в образцах титаната бария. При этом рентгенодифракционный эксперимент не выявил образование твердого раствора  $\text{BaSrTiO}_3$ .

В ходе эксперимента в интервале температур 100 – 500 К была изучена диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) композитов (рис.).

На зависимости  $\epsilon(T)$  для нанокристаллического  $\text{BaTiO}_3$  (рис.) присутствуют два характерных максимума. Один - вблизи  $T_C \approx 408$  К соответствует фазовому переходу между параэлектрической кубической ( $m3m$ ) и тетрагональной сегнетоэлектрической ( $4mm$ ) фазами. Второй, около температуры  $T_I \approx 306$  К, связан с переходом между сегнетоэлектрическими ( $4mm$ ) и ромбической ( $mm2$ ) фазами.

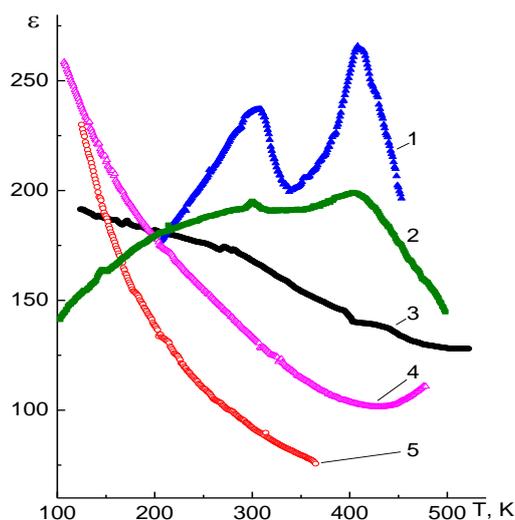


Рисунок. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости нанокристаллических образцов смесовых композитов  $(1-x)\text{BaTiO}_3 - x\text{SrTiO}_3$  с  $x = 0,0$  (1);  $0,25$  (2);  $0,50$  (3);  $0,75$  (4) и  $1,00$  (5), полученные в ходе нагрева на частоте 10 кГц

В композиционных материалах по мере возрастания концентрации титаната стронция  $x$  величина максимумов  $\varepsilon$ , соответствующих фазовым переходам в  $\text{BaTiO}_3$  существенно уменьшается, а сами они смещаются в низкотемпературном направлении (рис.).

Анализ полученных результатов показал, что в частицах  $\text{BaTiO}_3$ , входящих в состав композиционного материала, реализуется та же последовательность структурных фазовых переходов, что и в монокристаллическом титанате бария.

Обнаружено снижение температур всех структурных фазовых переходов в частицах титаната бария с увеличением концентрации титаната стронция  $x$  в композите. Показано, что наблюдаемое понижение температур обоих структурных фазовых переходов не может быть связано с образованием твердого раствора  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  в процессе спекания образцов.

Причины, обуславливающие влияние частиц  $\text{SrTiO}_3$  на фазовые состояния в наночастицах титаната бария, входящих в состав композитов, обсуждаются.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FZGM-2020-0007.

Емельянов Н.А. поддержан грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук и докторов наук Российской Федерации МК-3916.2021.1.2

УДК: 537.228.1

## **DIELECTRIC AND ELECTRIC PROPERTIES OF $\text{BaTiO}_3$ - $\text{SiO}_2$ NANOCOMPOSITES**

Firas Mohammed Dashoor Al-jaafari<sup>1</sup>, Mahdi A. Mohammed<sup>2</sup>, Shaimaa Hussien Shahad<sup>3</sup>,  
L. N. Korotkov<sup>4</sup>, N. A. Tolstykh<sup>5</sup>

<sup>1-3</sup>Department of Physics, College of Science, Wasit University, Al Kut, 52001Iraq.

<sup>4,5</sup>Voronezh State Technical University, Voronezh, 394026 Russia.

The dielectric properties of nanocrystalline barium titanate and  $\text{BaTiO}_3$  -  $\text{SiO}_2$  composite were studied in the temperature range 25–190 °C. The samples for experiment were prepared by conventional ceramic technology with following grinding in a planetary mill. The obtained particles of the powder were sizes of  $d \approx 100 - 600$  nm. The 10%  $\text{SiO}_2$  was added to  $\text{BaTiO}_3$  for synthesizing of  $\text{BaTiO}_3$  -  $\text{SiO}_2$  composite material. The disc-shaped samples 10 mm in diameter and 1 mm thick were pressed from the both pure  $\text{BaTiO}_3$  and the of  $\text{BaTiO}_3$  -  $\text{SiO}_2$  composite and then sintered at 1000 °C for 2 h. X-ray diffraction analysis ( $\text{CuK}\alpha$  radiation) carried out after sintered showed a formation of the tetragonal perovskite phase at room temperature.

The analysis of experimental results revealed that  $\text{SiO}_2$  dopant leads to reduce of dielectric permittivity, decrease of Curie temperature and diffuseness of ferroelectric phase transition in  $\text{BaTiO}_3$  -  $\text{SiO}_2$  composite. It means that silicon atoms partially penetrate the barium titanate lattice during the sintering of the composite material.

Keywords:  $\text{BaTiO}_3$ ;  $\text{BaTiO}_3$  -  $\text{SiO}_2$ ; Composite; Dielectric permittivity; Tangent of dielectric losses.

It is known that the  $\text{ABO}_3$  perovskite materials have a high influence on the development of electronic technology. For example, barium titanate  $\text{BaTiO}_3$  (BT) is

one of the perovskite materials that uses in many applications because it has a high dielectric constant, piezoelectric, and ferroelectric, but it has a lower breakdown field [1, 2]. Moreover, the crystal structure of bulk BT is affected by the temperature of the surrounding environment. It transforms from rhombohedral ( $R3m$ ) to orthorhombic ( $Amm2$ ) at around  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , from orthorhombic to tetragonal ( $P4mm$ ) at  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , and from tetragonal to cubic ( $Pm\bar{3}m$ ) at Curie temperature  $T_C = 120\text{-}130\text{ }^{\circ}\text{C}$  [3]. Besides that, the particle size and preparation methods of the BT directly influence the dielectric properties [4]. As nanomaterials were studied in many fields, the dielectric properties of the BT in nanoscale size were investigated and were shown to have different values than the larger particles or bulk material.

To improve the breakdown strength of high storage ceramic capacitors, the glass materials, such as  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{B}_2\text{O}_3$  have been used with ceramic materials as a sintering agent. The result of adding the glass to the BT is either core-shell particles or a mixture of the two materials [5]. This addition of the glass material shows to fill pores and forms small uniform grains, however the glass with a high dielectric permittivity constant has low breakdown strength [6].

The purpose of present work is the study of the dielectric properties of  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles (NPs) with a small amount of  $\text{SiO}_2$ , sintering at  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

The samples for experiment were prepared by conventional ceramic technology with following grinding in a planetary mill. The obtained particles of the powder were sizes of  $d \approx 100 - 600\text{ nm}$ . The 10%  $\text{SiO}_2$  was added to  $\text{BaTiO}_3$  for synthesizing of  $\text{BaTiO}_3 - \text{SiO}_2$  composite material. The disc-shaped samples 10 mm in diameter and 1 mm thick were pressed from the both pure  $\text{BaTiO}_3$  and the of  $\text{BaTiO}_3 - \text{SiO}_2$  composite and then sintered at  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 2 h.

X-ray diffraction analysis ( $\text{CuK}\alpha$  radiation) carried out after sintered showed a formation of the tetragonal perovskite phase at room temperature.

The temperature dependences of the dielectric permittivity ( $\epsilon$ ) of samples were studied within the temperature range  $25 - 190\text{ }^{\circ}\text{C}$  using a capacity bridge at a frequencies of 10 - 1000 kHz at heating/cooling regimes.

Obtained dependences of dielectric permittivity for nanocrystalline and composite samples are showed in figure.

The analysis of experimental results revealed that  $\text{SiO}_2$  dopant leads to reduce of dielectric permittivity, decrease of Curie temperature and diffuseness of ferroelectric phase transition. It means that silicon atoms are partially embed in to barium titanate lattice during the sintering of the composite material.

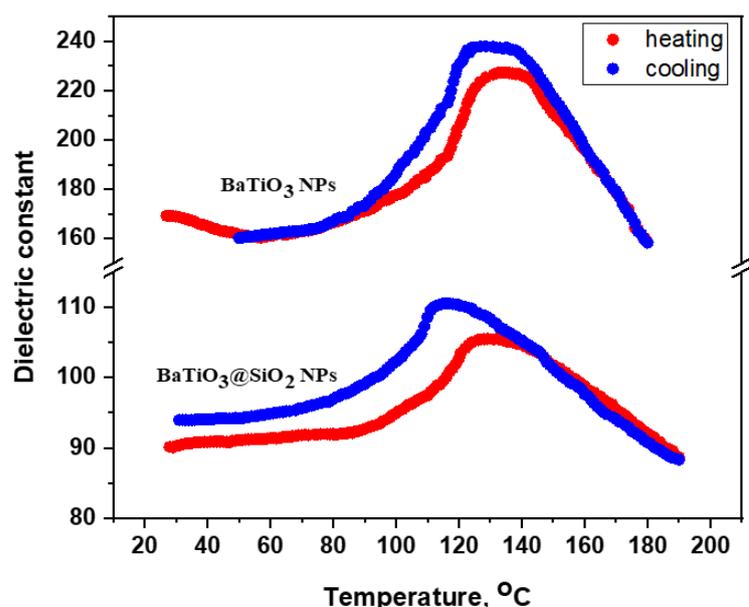


Figure. Temperature dependences of dielectric permittivity for nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> composite

#### References

1. Liu, X., et al. Journal of Electronic Materials, 2018. 47(2): p. 1099-1106.
2. Zhang, M., et al. Materials Chemistry and Physics, 2017. 197: p. 36-46.
3. Khedhri, M.H., et al. Applied Physics A, 2019. 125(3): p. 1-13.
4. Paletto, J., et al. Journal of Physics D: Applied Physics, 1974. 7(1): p. 78.
5. Zhang, Y., et al. Materials Research Bulletin, 2015. 67: p. 70-76.
6. McPherson, J., et al. Applied Physics Letters, 2003. 82(13): p. 2121-2123.

UDC 537.1

## ORIENTATION EFFECTS AND FIGURES OF MERIT IN 2–2-TYPE COMPOSITES BASED ON [001]-POLED RELAXOR-FERROELECTRIC SINGLE CRYSTALS

V. Yu. Topolov<sup>1</sup>, A. V. Krivoruchko<sup>2</sup>, C. R. Bowen<sup>3</sup>, A. N. Isaeva<sup>4</sup>, and N. V. Prutsakova<sup>5</sup>

<sup>1,4</sup>Department of Physics, Southern Federal University, 344090 Rostov-on-Don, Russia

<sup>2,5</sup>Don State Technical University, 344000 Rostov-on-Don, Russia

<sup>3</sup>Department of Mechanical Engineering, University of Bath, Bath BA2 7AY, UK

An interest in the 2–2-type composites based on relaxor-ferroelectric single crystals (SCs) is associated not only with a high piezoelectric performance of these composites and their SC components, but also with orientation effects [1]. The orientation effects caused by rotations of the main crystallographic axes in the single-crystal (SC) component with a specific non-180° domain structure are of value to improve some effective parameters of the composites [2]. In the present study we analyse orientation dependences of effective piezoelectric coefficients  $d_{3j}^*$  and  $g_{3j}^*$ , traditional energy-harvesting figures of merit  $(Q_{3j}^*)^2 = d_{3j}^* g_{3j}^*$  and modified energy-harvesting figures of

merit  $F_{3j}^{*\sigma}$  of 2–2 and 2–0–2 composites based on [011]-poled domain-engineered  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  SCs with compositions near the morphotropic phase boundary. Hereby we consider the rotation of the main  $X$  and  $Y$  crystallographic axes around the  $Z$  axis in each SC layer of the 2–2-type composite (Figure)

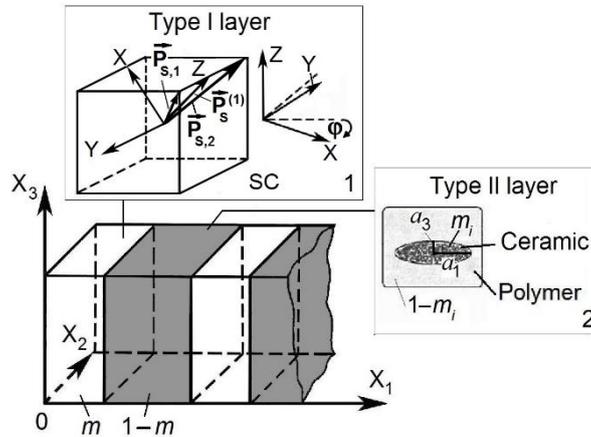


Figure. A schematic of a 2–0–2 composite based on domain-engineered SC.  $(X_1X_2X_3)$  is the rectangular co-ordinate system.  $m$  and  $1 - m$  are volume fractions of the Type I (or SC) and Type II layers, respectively. In inset 1, orientations of domains with spontaneous polarisations  $\mathbf{P}_{s,j}$  and mode of the rotation of the main crystallographic axes  $X$  and  $Y$  in the SC component are shown.  $\varphi$  is the rotation angle. The Type II layer is a ceramic / polymer medium (inset 2), and  $m_i$  is the volume fraction of ceramic therein

and observe a non-monotonic behaviour of the aforementioned figures of merit. We also vary the volume fractions  $m$  of the SC layers and  $m$  of ceramic inclusions. Of particular interest are

- (i) large values of  $(Q_{33}^*)^2 \sim 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$  and  $F_{33}^{*\sigma} \sim 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ , and
- (ii) a large anisotropy of  $(Q_{3j}^*)^2$  and  $F_{3j}^{*\sigma}$  in the 2–0–2 composite [2] where the Type II layer consists of corundum ceramic inclusions and polyethylene matrix, i.e., piezo-passive components with a large difference of their elastic moduli.

The figures of merit are compared to those known from literature data. Due to large values of the figures of merit, the studied 2–2-type composites are suitable as active elements of piezoelectric sensors and energy-harvesting systems.

Research was financially supported by Southern Federal University, grant No. VnGr-07/2020-04-IM (Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation).

### References

1. V. Yu. Topolov, P. Bisegna and C.R. Bowen. Piezo-active Composites. Orientation Effects and Anisotropy Factors (Berlin, Heidelberg: Springer, 2014).
2. V.Yu. Topolov, C.R. Bowen, A. V. Krivoruchko, and A.N. Isaeva. CrystEngComm **24**, 1177 (2022).

## SYNTHESIS AND PHYSICAL PROPERTIES OF COMPOSITES (1 - x)(PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) - x(PbTiO<sub>3</sub>)

K.G. Abdulvakhidov<sup>1</sup>, Pavel Plyaka<sup>2</sup>, Marina Sirota<sup>3</sup>,  
Marina Vitchenko<sup>4</sup>, Irina Mardasova<sup>5</sup>, E.N. Ubushaeva<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Professor, Doctor of Sciences in Physics and Mathematics, phys.kam@mail.ru

<sup>2</sup>Associate Professor, Candidate of Sciences, pavstef@mail.ru

<sup>3</sup>Associate Professor, Candidate of Sciences in Physics and Mathematics, mari.sirota@ya.ru

<sup>4</sup>Associate Professor, Candidate of Sciences in Physics and Mathematics, phys.mar@mail.ru

<sup>5</sup>Associate Professor, Candidate of Sciences in Physics and Mathematics,  
irina.mardasowa@yandex.ru

<sup>6</sup>Associate Professor, Candidate of Sciences in Physics and Mathematics, elzza@inbox.ru

<sup>1,3</sup>Southern Federal University

<sup>2</sup>Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences

<sup>4,5</sup>Don State Technical University

<sup>6</sup>Moscow Aviation Institute, Faculty of Physics

The compositions (1 - x)(PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) - x(PbTiO<sub>3</sub>) (x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8) were synthesized through solid-phase reaction method, their structure and magnetic properties were studied by X-ray structure analysis, vibrating sample magnetometer analysis, optical absorption spectroscopy, dielectric and impedance spectroscopy.

Keywords: Hexferrites; hysteresis loops; bandgap; impedance.

To obtain PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (PFO), we took oxides 30% more PbO than the stoichiometry mixed with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, then ground in an agate mortar for 2 h in the present of ethanol. The mixture was then pressed into a tablet and dipped into PZT powder to reduce the PbO sublimation during sintering. The mixture was sintered at 1250 °C for 8 h until all excess PbO had sublimated. After synthesis, the sample was checked by XRD. Then the resulting PFO was ground with different concentration of PbTiO<sub>3</sub> (PTO) for 2 h, after which the mixture was pressed into cylinders, dipped into PZT powder, and sintered at 1150 °C for 2 h. The composites were obtained.

The bandgap of the pure PFO is 1.72 eV, but decrease to 1.54 eV (for 0.2PFO-0.8PTO) with increasing PTO concentration. The impedance spectroscopy was studied on a PASTAT 4000 instrument. As shown in Fig. 1(a), the peak value  $Z''_{max}$  of each sample is suppressed with increasing temperature and shifted to higher frequencies. Cole-Cole diagrams in Fig. 1(b) show that the diameter of the semicircle decreases with increasing temperature. The magnetic properties were studied on a Lake Shore 7404 vibrating magnetometer. As shown in Fig. 2(a), the magnetic hysteresis loops are not completely saturated, the  $M_s$  was estimated by the law of approach to saturation. As shown in Fig. 2(b), coercive field  $H_c$ , saturation magnetization  $M_s$  and remanent magnetization  $M_r$  reaches their maximum then decrease as the mole fraction of PTO increase.

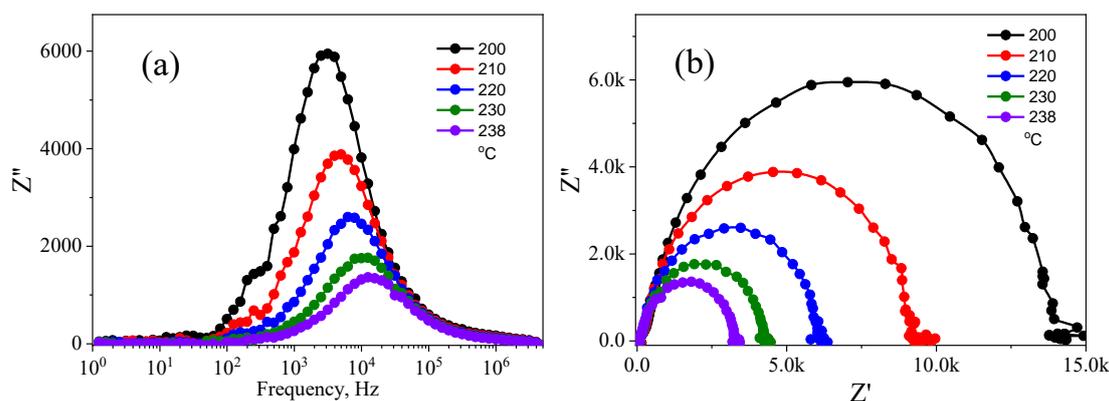


Fig. 1. The impedance spectroscopy for pure PFO

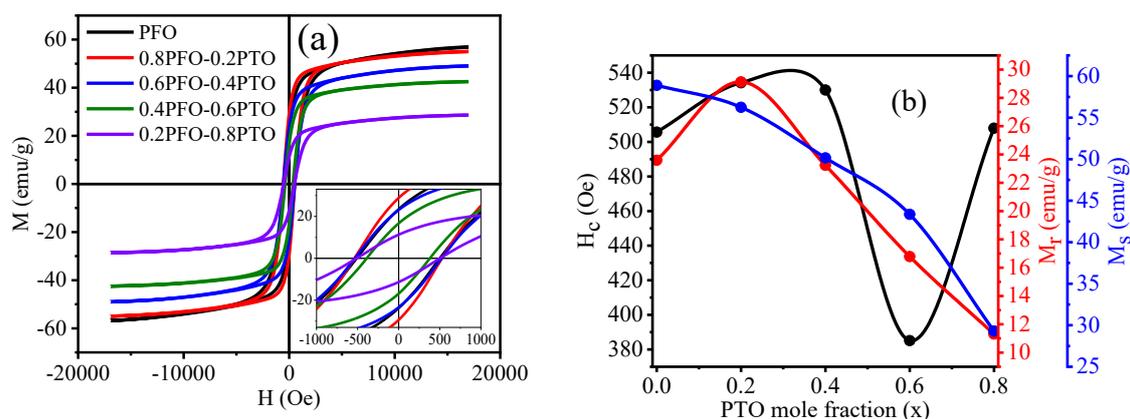


Fig. 2. Dependencies magnetic hysteresis loops (a), coercive field  $H_c$ , saturation magnetization  $M_s$  and remanent magnetization  $M_r$  (b) on the PTO mole fraction  $x$

УДК 537.226

## ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.С. Сидоркин<sup>1</sup>, Л.Н. Коротков<sup>2</sup>, Н.А. Толстых<sup>3</sup>, Г.С. Григорян<sup>4</sup>

<sup>1,4</sup>Воронежский государственный университет, 394018, Воронеж, Россия

<sup>2,3</sup>Воронежский государственный технический университет, 394026, Воронеж, Россия

Исследуются особенности переключения поляризации в смесевых сегнетоэлектрических композитах триглицинсульфат - наноцеллюлоза. Показано, что полевая зависимость тока переключения в композитах имеет две стадии: активационную экспоненциальную стадию, связанную с образованием зародышей новой фазы, и последующую линейную зависимость, обусловленную их разрастанием за счет движения доменных стенок. Граница между указанными стадиями совпадает с коэрцитивным полем материала.

Ключевые слова: нанокompозит, триглицинсульфат, нанокристаллическая целлюлоза, ток переключения.

Получение новых мультифункциональных материалов является одной из наиболее актуальных задач современного физического материаловедения. Один из эффективных методов создания таких материалов связан с получением нанокомпозитов, в которых благодаря размерному эффекту, химическому и механическому взаимодействию компонент материал приобретает уникальные физические свойства. Целью настоящей работы явилось получение смесевых композитов на основе сегнетоэлектрика триглицинсульфата (TGS) и нанокристаллической целлюлозы (nCell) и исследование их переключательных свойств.

Для приготовления рассматриваемых композиционных материалов использовали готовую соль триглицинсульфата марки ОСЧ и коммерческую нанокристаллическую целлюлозу в виде порошка, состоящего из частиц с диаметром 10-20 nm и длиной 300 – 900 nm, кристалличность которой составила около 92 %.

Были синтезированы композиты следующих составов:  $x = 0; 0,2; 0,7$  и  $0,9$ , полученные добавлением nCell в соответствующей пропорции в водный раствор триглицинсульфата с последующим тщательным перемешиванием и высушиванием образовавшегося коллоидного раствора.

Измерения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь проводили в условиях медленного нагрева/охлаждения образца проводили с помощью автоматического измерителя иммитанса E7-20 на частотах 1 – 500 кГц.

Для выявления закономерностей переключения синтезированных сверхрешеток использовались модифицированная схема Соьера – Тауэра исследования петель диэлектрического гистерезиса с компенсацией проводимости, а также методика Мерца, заключающаяся в регистрации токов переключения под действием биполярных прямоугольных импульсов электрического поля. При изучении процессов переполяризации образцов с помощью токов переключения на образцы подавались равноотстоящие биполярные прямоугольные периодические импульсы напряжения одинаковой длительности, для чего использовался генератор сигналов произвольной формы Waveform Generator 2571, генерирующий импульсы с временем нарастания переключающего напряжения не более 10 ns.

Проведенные исследования показали, что полевая зависимость тока переключения в исследуемых материалах имеет две стадии: активационную стадию, связанную с образованием зародышей новой фазы, и линейную зависимость, обусловленную разрастанием зародышей путем движения доменных границ. Граница между указанными стадиями совпадает с коэрцитивным полем материала, определяемого по петлям диэлектрического гистерезиса, и меняется в зависимости от концентрации компонент в исследуемом материале. Исследование токов переключения на линейной стадии выявили температурную зависимость подвижности доменных границ в исследуемых материалах.

## **ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ТРИФТОРЭТИЛЕНОМ И ДЕЙТЕРИРОВАННОГО ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА**

И.М. Морсаков<sup>1</sup>, А.В. Солнышкин<sup>1</sup>, Н.В. Востров<sup>1</sup>, А.Н. Белов<sup>2</sup>, Д.А. Киселев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственный университет (ТвГУ), 170100, Тверь

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 124498, Зеленоград

<sup>3</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

В работе получены композиционные пленки сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом P(VDF-TrFE), содержащего микрокристаллы дейтерированного триглицинсульфата (DTGS). Методом атомно силовой микроскопии исследована топография полученных образцов. С помощью силовой микроскопии пьезоотклика проведена характеристика пьезоэлектрических свойств на локальном уровне. Пироэлектрические измерения свидетельствуют об экстремальной зависимости пирокоэффициента от концентрации DTGS в композите. Измеренные пьезоэлектрические модули  $d_{31}$  и  $d_{33}$  показывают неоднозначные зависимости от объемной доли включений DTGS.

Ключевые слова: сополимер винилиденфторида с трифторэтиленом, дейтерированный триглицинсульфат, сканирующая зондовая микроскопия, пироэлектрический и пьезоэлектрический эффекты

Технологическое развитие полярных материалов имеет решающее значение для разработки гибких элементов для электромеханических и сенсорных устройств. Существует достаточно большое количество кристаллических и керамических материалов, обладающих пиро- и пьезоэлектрическим эффектами. Все они имеют высокие значения пиро- и пьезоэлектрических коэффициентов, варьируемые в широком диапазоне. Высокая жесткость и относительно низкая прочность делают такие материалы непригодными для гибких устройств, требующих частых изгибных воздействий. Поливинилиденфторид (PVDF) и его сополимеры являются наиболее популярными материалами, используемыми в гибких сенсорных и электромеханических устройствах в последние годы. Они обладают высокой гибкостью, достаточно высокой чувствительностью, высокой эластичностью, однако небольшими пиро- и пьезоэлектрическими коэффициентами. Для увеличения последних параметров исследователи стремятся оптимизировать материалы на основе PVDF и улучшить их свойства с помощью различных средств для повышения эффективности механического и электрического преобразования, в частности, пиро- и пьезоэлектрические коэффициенты PVDF и его сополимеров можно эффективно улучшить путем введения включений керамических или кристаллических сегнетоэлектриков.

В настоящей работе выполнено комплексное исследование полярных свойств композиционных пленочных структур на основе полимерного сегнетоэлектрика P(VDF-TrFE) и кристаллов DTGS, а именно, пьезоэлектрических свойств на локальном и макроскопическом уровне.

Методом кристаллизации из раствора получены образцы, содержащие 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 и 10 объемных процентов кристаллических включений DTGS. Образцы исследовались методом силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) и в режиме Кельвин моды на сканирующей зондовой нанолаборатории Ntegra Prima (NT-MDT, Россия). Пироэлектрическая активность пленочных образцов композита изучена динамическим методом исследования пироэффекта. Измерение пьезоэлектрических характеристик на макроскопическом уровне выполнялось статическим методом на основе определения накапливаемого заряда в процессе механического воздействия на образец при прямом пьезоэффекте.

Методом СМП установлено, что все исследуемые композиционные пленочные структуры, содержащие DTGS и не подвергавшиеся предварительной поляризации, локально обладают естественной униполярностью, которая проявляется в наличии пьезоотклика на микромасштабном уровне. Максимальная величина остаточной поляризации и наибольшие значения эффективного пьезоэлектрического модуля  $d_{33} = 12.6$  пм/В характерны для пленки композита P(VDF-TrFE) + 0.5%DTGS.

Несмотря на наличие локальной униполярности, исходные композиционные пленки не проявляют пьезоэлектрических свойств макроскопически, а, следовательно, и пироэлектрический эффект не обнаруживается. Для придания униполярности на макроскопическом уровне композиционные пленки поляризованы в полях  $\sim 0.2$  МВ/см.

На основе амплитудных значений пироэлектрического тока для области частот  $\sim 100$  Гц рассчитаны значения пирокоэффициента. Результаты расчета для композиционных пленок свидетельствуют о неоднозначном влиянии включений DTGS на пироэлектрические свойства композиционных материалов. При повышении содержания DTGS в исследуемом материале до 2 % происходит увеличение пироэлектрического коэффициента для любых значений поляризующих полей, при максимальном значении поляризующего поля пирокоэффициент достигает значения  $\sim 10^{-5}$  Кл/(м<sup>2</sup>К). Дальнейшее повышение концентрации вызывает уменьшение величины пироэлектрического коэффициента.

Как показали результаты исследований пьезоэлектрического эффекта на макроскопическом уровне, зависимость пьезоэлектрического модуля  $d_{33}$  является экстремальной, как и для пироэлектрического коэффициента, однако максимум его величины  $\sim 28$  пКл/Н приходится на образцы композита, содержащие 5% кристаллических включений DTGS при максимальном значении поляризующего поля. Иначе ведет себя зависимость пьезомодуля  $d_{31}$  от объемной доли включений кристалла DTGS в матрице P(VDF-TrFE) – при увеличении концентрации DTGS наблюдается монотонное уменьшение пьезомодуля. В случае максимальных поляризующих полей он падает от  $\sim 12$  пКл/Н для чистого P(VDF-TrFE) до 7 пКл/Н для P(VDF-TrFE) + 10%DTGS.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНОГО И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА ВИСМУТА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСОКАРБОНАТОВ

А.В. Будаев<sup>1</sup>, Н.А. Емельянов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Младший научный сотрудник, budartem@mail.ru

<sup>2</sup>Доцент кафедры физики и нанотехнологий, emelianov@kursksu.ru  
ФГБОУ ВО «Курский государственный университет»

В работе представлены результаты исследования пьезоэлектрического и магнитного отклика наночастиц  $\text{BiFeO}_3$ , размерами 30-80 нм, полученных методом соосаждения гидроксокарбонатов. Методом магнитно-силовой микроскопии продемонстрировано наличие слабого ферромагнитного отклика. Измерения пьезотклика отдельных наночастиц демонстрируют отсутствие выраженных петель гистерезиса, которые свидетельствовали бы в пользу наличия у них сегнетоэлектрического отклика. В то же время, изменение размеров частиц в зависимости от приложенного напряжения смещения подтверждает их электрострикцию.

Ключевые слова: феррит висмута, наночастицы, силовая микроскопия пьезоотклика, магнитно-силовая микроскопия.

Наночастицы феррита висмута получены методом соосаждения гидроксокарбонатов. Для этого растворы азотнокислого висмута, азотнокислого железа и углекислого аммония смешивались при комнатной температуре, полученный осадок выдерживался в растворе в течение 48 часов, а затем высушивался и подвергался термической обработке при температуре 550 °С в течение 9 часов в воздушной атмосфере. Результаты рентгеноструктурного фазового анализа показали, что содержание феррита висмута в полученных образцах составляет 86 %, наряду с формированием промежуточной фазы  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  [1].

Пробоподготовку наночастиц осуществляли ультразвуковым диспергированием в растворе изопропилового спирта, полученную суспензию затем осаждали на стеклянные подложки с нанесенным в качестве электрода методом магнетронного распыления подслоем золота толщиной ~ 40 нм и высушивали в сушильном шкафу при температуре 100 °С. Исследование магнитного и пьезоэлектрического отклика полученных образцов было выполнено на сканирующем зондовом микроскопе СОЛВЕР НЕКСТ (НТ-МДТ, Россия). Магнитно-силовая микроскопия выполнялась с использованием кантилеверов MFM\_LM с магнитным покрытием  $\text{CoCr}$  толщиной 15 нм и типичной резонансной частотой около 70 кГц. Силовая микроскопия и спектроскопия пьезоотклика в зависимости от внешнего смещающего напряжения в диапазоне от -10 до 10 В выполнялась с использованием кантилеверов серии FMG 01/Pt с типичным радиусом закругления зонда 25 нм.

Сканирование образцов в режиме магнитно-силовой микроскопии

позволило визуализировать распределение градиента магнитного поля по поверхности исследуемых образцов, как следствие наличия у образцов слабого ферромагнитного отклика, что подтвердило данные, полученные ранее методом вибрационной магнитометрии.

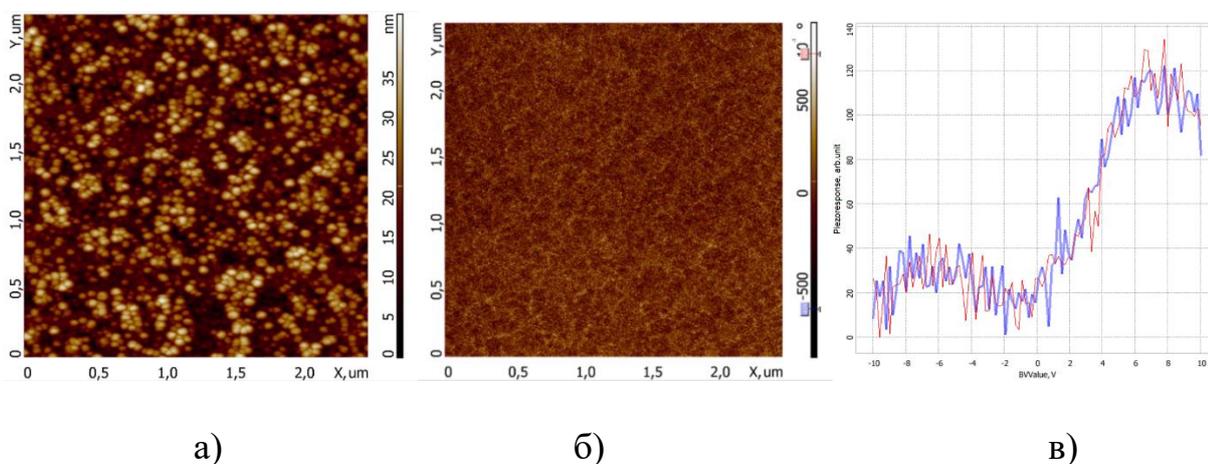


Рисунок. Рельефа поверхности (а), градиент магнитного поля (б) и пьезоотклик отдельной наночастицы  $\text{BiFeO}_3$

Измеренные зависимости пьезоотклика наночастиц от внешнего напряжения смещения не демонстрируют петли гистерезиса, характерной для сегнетоэлектрических наночастиц [3] и свидетельствуют об их электрострикционном отклике, что вероятно, обусловлено размерным эффектом.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК 3916.2021.1.2).

#### Литература

1. Н.А. Емельянов Диэлектрические свойства наночастиц феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$ , полученных методом соосаждения гидроксокарбонатов / Н. А. Емельянов, Т. О. Лунева, М. А. Каширин, И.Н. Лосенков, Н.А. Толстых // Нанотехнологии: образование, наука, инновации : Сборник статей X Всероссийской научно-практической конференции, Курск, 10–11 октября 2019 года / Ответственный редактор: П.А. Белов. – Курск: Курский государственный университет, 2019. – С. 57-58.

2. Emelianov N. Piezoelectric properties of  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles with surfaces modified by hydroxyl groups / Emelianov N., Belov P., Sizov A., Yacovlev O. // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2014. – Vol. 6. – N.3 - P. 03017 (2p).

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛЯРНОГО СОПОЛИМЕРА (VDF<sub>70</sub>/Tr<sub>30</sub>) И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Н.А. Толстых<sup>1</sup>, А.С. Сидоркин<sup>2</sup>, Т.Н. Короткова<sup>3</sup>, С.В. Попов<sup>4</sup>,  
К.А. Верховская<sup>5</sup>, Л.Н. Коротков<sup>5</sup>

<sup>1,5</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», Воронеж,  
Российская Федерация

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

<sup>3</sup>ВИ МВД РФ, Воронеж, Российская Федерация

<sup>4</sup>ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж, Российская Федерация

<sup>5</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Российская Федерация

В интервале температур 20 – 150 °С изучены температурные зависимости диэлектрической проницаемости смесового композита основе полярного сополимера (VDF<sub>70</sub>/Tr<sub>30</sub>) и нанокристаллической целлюлозы (nC). Результаты проведенных экспериментов показали, что в кристаллитах VDF<sub>70</sub>/Tr<sub>30</sub>, входящих в состав нанокompозита (1-x)VDF<sub>70</sub>/Tr<sub>30</sub>-xnC, температура сегнетоэлектрического фазового перехода понижается, а сам переход размывается с ростом концентрации нанокристаллической целлюлозы в композиционном материале. Наблюдаемый широкий температурный гистерезис диэлектрической проницаемости указывает на крайне медленное установление состояния термодинамического равновесия в исследуемых композитах.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, полярный сополимер, нанокристаллическая целлюлоза, смесовой композит, сегнетоэлектрический фазовый переход.

Синтез новых многофункциональных материалов является одной из актуальнейших задач современного материаловедения. Один из способов ее решения связан с приготовлением нанокompозитов. Благодаря размерному эффекту, химическому, электростатическому и механическому взаимодействию между ультрадисперсными частицами нанокompозиционного материала последний приобретает уникальные физические свойства.

Целью данной работы стало получение композиционных материалов на основе полярного сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом и нанокристаллической целлюлозой (1-x)VDF<sub>70</sub>/Tr<sub>30</sub> – xnC и изучение их диэлектрических свойств в интервале температур 20 – 150 °С.

Можно ожидать, что благодаря размерному эффекту и эффекту взаимодействия полярных молекул сополимера с полярными молекулами нанокристаллической целлюлозы электрофизические свойства сегнетоэлектрического материала существенно изменятся.

Для проведения эксперимента были синтезированы композиты следующих составов: x = 0; 0,25; 0,5 и 0,75, полученные добавлением nC в соответствующей пропорции в раствор сополимера VDF<sub>70</sub>/Tr<sub>30</sub> в ацетоне с последующим

тщательным перемешиванием и высушиванием образовавшегося коллоидного раствора.

Измерения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь проводили в условиях медленного нагрева/охлаждения образца проводили с помощью автоматического измерителя иммитанса E7-20 на частотах 1 – 500 кГц.

Полученные для состава  $0,5\text{VDF}_{70}/\text{Tr}_{30}$  —  $0,5\text{nC}$  на частоте 10 кГц температурные зависимости  $\epsilon$  показаны на рисунке.

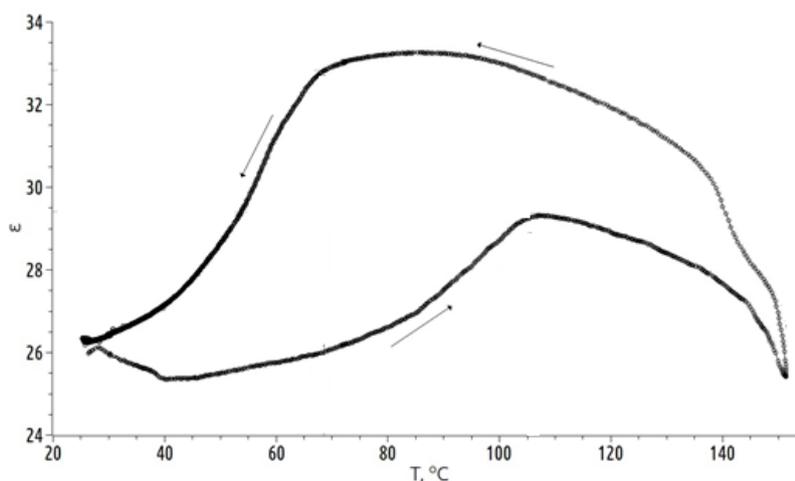


Рисунок. Зависимости диэлектрической проницаемости от температуры для композита  $0,5\text{VDF}_{70}/\text{Tr}_{30}$  —  $0,5\text{nC}$ , полученные в ходе нагрева и охлаждения

Результаты проведенных экспериментов показали, что в кристаллитах  $\text{VDF}_{70}/\text{Tr}_{30}$ , входящих в состав нанокompозита  $(1-x)\text{VDF}_{70}/\text{Tr}_{30}$ -  $x\text{nC}$ , температура сегнетоэлектрического фазового перехода понижается, а сам переход размывается с ростом концентрации нанокристаллической целлюлозы в композиционном материале.

Можно предположить, что снижение температуры фазового перехода вызвано взаимодействием молекул сополимера  $\text{VDF}_{70}/\text{Tr}_{30}$  и молекул нанокристаллической целлюлозы.

Выявлено наличие широкого гистерезиса диэлектрической проницаемости в композиционных материалах во всем интервале доступных в эксперименте температур. Данное обстоятельство указывает, на крайне медленное установление в исследуемых композитах состояния термодинамического равновесия.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FZGM-2020-0007.

## PHYSICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF MECHANICALLY ACTIVATED SOLID SOLUTION $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3})\text{O}_3$

Ivan Dmitrenko<sup>1</sup>, Kamaludin Abdulvakhidov<sup>2</sup>, Zhengyou Li<sup>3</sup>, Marina Sirota<sup>4</sup>  
<sup>1</sup>vanekdmitrenko@gmail.com

<sup>2</sup>Professor, Doctor of Sciences in Physics and Mathematics, phys.kam@mail.ru  
<sup>3</sup>chl@sfnu.ru

<sup>4</sup> Professor, Candidate of Sciences in Physics and Mathematics, mari.sirota@ya.ru  
 Southern Federal University

In this work, the structure and physical properties of  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  compositions, synthesized by solid-phase reaction method, were study using complex methods. These complex methods include: X-ray structure analysis, optical absorption spectroscopy, FTIR, dielectric and impedance spectroscopy.

Keywords: PZT, mechanical activation, phase transition, bandgap.

In this work, the solid solution  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  were obtained by the solid-phase method. Bridgman's anvils were used to generate structural defects under a force action combined with shear deformation (Mechanical activation). Using X-ray diffraction analysis, it was found that  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  is characterized by a non-monotonic change in the unit cell parameters ( $a$  and  $\alpha$ ) of the dislocation density ( $\rho_D$ ) with an increase in the mechanical activation pressure. By measuring the sizes of coherent scattering regions ( $D$ ) and microstrains ( $\Delta d/d$ ), it was found that at a mechanical activation pressure of 120 MPa, a recrystallization process develops in mechanically activated powders, leading to the "healing" of the crystal structure.

It is shown that by choosing the mechanical activation pressure, one can control the temperature  $T_m$  of the maximum of the dielectric permittivity  $\epsilon_m$ , the Weiss constant  $C_w$ , and the degree of change in the first-order phase transition.

The microstructure of the compositions was studied using SEM, the dynamics of the crystal lattice were studied by X-ray diffraction analysis, optical absorption and FTIR - spectroscopy, where the controlled parameters were the root-mean-square static displacements  $\sqrt{\overline{U_s^2}}$ , the bandgap  $E_g$  and the force constants  $k$ .

It was found that with a change in the pressure of mechanical activation,  $E_g$  changes nonmonotonically within the range of 3.21-3.37 eV.

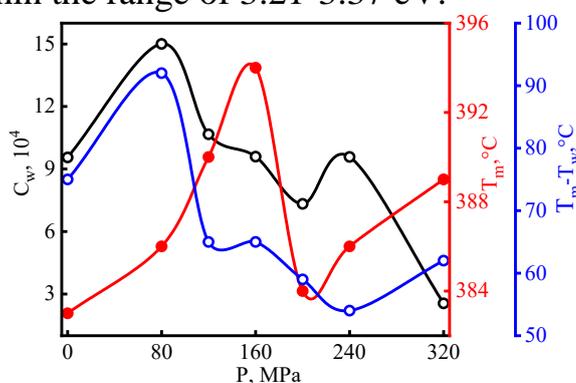


Figure. The Weiss constant  $C_w$  and the temperature difference  $T_m - T_w$  of  $\text{PbZr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  ceramics dependencies on the mechanical activation pressures

## Session 6. Multiferroics

УДК 538.955, 538.956

### АРГУМЕНТЫ В ПОЛЬЗУ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В $\text{SrTiO}_3(\text{Mn})$

И.А. Случинская<sup>1</sup>, А.И. Лебедев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Доцент, irinasluch@gmail.com

<sup>2</sup>Профессор, swan@scon155.phys.msu.ru

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Методом XAFS-спектроскопии с использованием современных методик обработки спектров EXAFS найдено структурное положение атомов Mn в образцах  $\text{SrTiO}_3$  с различным отклонением от стехиометрии, отожженных при различных температурах. С помощью расчетов из первых принципов установлена роль одноионной магнитной анизотропии нецентральных атомов марганца в узлах A структуры перовскита в формировании мультиферроидных свойств в образцах  $\text{SrTiO}_3(\text{Mn})$ .

Ключевые слова: мультиферроики, нецентральные атомы, XAFS-спектроскопия, расчеты из первых принципов, одноионная магнитная анизотропия.

Нецентральность примесных атомов марганца в узле A титаната стронция со структурой перовскита была доказана прямыми методами с помощью XAFS-спектроскопии в работах [1,2]. В последние годы в литературе разгорелась дискуссия о мультиферроидных свойствах  $\text{SrTiO}_3(\text{Mn})$ . Авторы [3] считают, что этот материал обладает свойствами мультистекла, тогда как авторы [4] полагают, что наблюдавшиеся в нем магнитоэлектрические эффекты связаны с выделениями второй фазы  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Таким образом, вопрос о том, является ли однофазный  $\text{SrTiO}_3(\text{Mn})$  мультиферроиком, остался открытым.

В настоящей работе методом XAFS-спектроскопии с использованием современных методик обработки спектров EXAFS уточнено структурное положение атомов Mn в образцах  $\text{SrTiO}_3$  и с помощью расчетов из первых принципов установлена роль одноионной магнитной анизотропии в формировании мультиферроидных свойств в образцах  $\text{SrTiO}_3(\text{Mn})$ .

Образцы  $\text{SrTiO}_3(\text{Mn})$  с концентрацией примесей 2–3% и различным отклонением от стехиометрии получались методом твердофазного синтеза при 1100°C. Ряд образцов дополнительно отжигался при более высоких температурах (до 1500°C). Для введения примесей в узлы A или B структуры перовскита состав образцов преднамеренно отклонялся от стехиометрии соответственно в сторону избытка титана или стронция. Спектры EXAFS записывались путем регистрации рентгеновской флуоресценции на K-крае поглощения Mn при 300 K на станции КМС-2 источника синхротронного излучения BESSY. Обработка спектров осуществлялась с помощью пакета программ IFEFFIT. Расчеты геометрии и магнитных свойств различных примесных центров Mn в  $\text{SrTiO}_3$  из первых принципов проводились с помощью программы ABINIT в приближении LDA+U на 80-атомных ГЦК сверхъядерках.

Для описания атомов Mn с частично заполненной *d*-оболочкой использовались псевдопотенциалы PAW.

Исследования рентгеновской дифракции SrTiO<sub>3</sub>(Mn) показали, что все образцы имеют кубическую структуру перовскита при 300 К, однако только один из образцов (SrTi<sub>0.97</sub>Mn<sub>0.03</sub>O<sub>3</sub>, отожженный при 1100°C) являлся однофазным. Остальные образцы содержали небольшие количества второй фазы (TiO<sub>2</sub> или MnTiO<sub>3</sub>). Выделений второй фазы Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> не было обнаружено.

Анализ спектров XANES показал, что Mn в SrTiO<sub>3</sub> может находиться в двух зарядовых состояниях (+2 или +4). В образцах SrTi<sub>0.97</sub>Mn<sub>0.03</sub>O<sub>3</sub>, отожженных при 1100°C и 1500°C, большая часть атомов Mn находилась в состоянии +4, а в Sr<sub>0.97</sub>Mn<sub>0.03</sub>TiO<sub>3</sub>, отожженном при 1500°C, – в состоянии +2. В остальных образцах Mn присутствует одновременно в обоих зарядовых состояниях.

Анализ спектров EXAFS для однофазного образца Sr(Ti<sub>0.97</sub>Mn<sub>0.03</sub>)O<sub>3</sub>, отожженного при 1100°C, показал, что полученные спектры хорошо согласуются с моделью, в которой атомы Mn замещают атомы Ti и находятся в узловом положении. Найденные расстояния до ближайших атомов хорошо согласуются с результатами расчетов из первых принципов.

Для образцов (Sr<sub>0.97</sub>Mn<sub>0.03</sub>)TiO<sub>3</sub>, отожженных при высоких температурах (1500°C и 1350°C), наилучшее согласие расчетных и экспериментальных спектров EXAFS получалось в модели, в которой атомы Mn одновременно замещают атомы Sr, будучи смещенными из узлов А структуры перовскита в направлении [100], и атомы Ti в узлах В. Атомы в этих кристаллографических положениях находятся в разных зарядовых состояниях. Несколько завышенные по сравнению с расчетными расстояния до ближайших атомов кислорода и завышенные значения их дебай-уоллеровских факторов объяснялись проявлением ангармонизма. Согласно полученным данным, ионы Mn<sup>2+</sup>, замещающие ионы Sr<sup>2+</sup>, смещены из узлового положения на 0.8 Å.

Расчеты одноионной магнитной анизотропии для смещенного в направлении [001] нецентрального атома Mn в узле А обнаружили сильную анизотропию, при которой спин преимущественно ориентирован в плоскости [xOz], а характер его энергетика соответствует магнитоэлектрическому взаимодействию *M<sup>2</sup>P*, экспериментально обнаруженному в работе [3].

#### Литература

1. Лебедев А.И. Прямое доказательство нецентральности примеси Mn в SrTiO<sub>3</sub> / Лебедев А.И., Случинская И.А., Ерко А., Козловский В.Ф. // Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2009. – Т. 89. – Вып. 9. – С. 545.
2. Levin I. X-ray absorption fine structure studies of Mn coordination in doped perovskite SrTiO<sub>3</sub> / Levin I., Krayzman V., Woicik J.C., Tkach A., Vilarinho P.M. // Applied Physics Letters. – 2010. – Т. 96. – Вып. 5. – С. 052904.
3. Kleemann W. (Sr,Mn)TiO<sub>3</sub>—a magnetoelectrically coupled multiglass / Kleemann W., Shvartsman V.V., Bedanta S., Borisov P., Tkach A., Vilarinho P.M. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2008. Т. 20. Вып. 43. С. 434216.
4. Valant M. The origin of magnetism in Mn-doped SrTiO<sub>3</sub> / Valant M., Kolodiaznyi T., Arçon I., Aguesse F., Axelsson A.-K., Alford N.M. // Advanced Functional Materials. – 2012. – Т. 22. – Вып. 10. – С. 2114.

## МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИКИ $\text{BiFeO}_3$ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА

Н.М.-Р. Алиханов<sup>1</sup>, С.Х. Гаджимагомедов<sup>2</sup>, М.Х. Рабаданов<sup>3</sup>,  
М.В. Ильичев<sup>4</sup>, А.Э. Рабаданова<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Научный сотрудник, alihanov.nariman@mail.ru

<sup>2</sup>Старший научный сотрудник, darkusch@mail.ru

<sup>3</sup>Зав. каф. ФКСиН ФФ ДГУ, rab\_mur@mail.ru@mail.ru

<sup>4</sup>Научный сотрудник, imvpl@mail.ru

<sup>5</sup>Младший научный сотрудник, rabadanova.aida@mail.ru

<sup>1-3,5</sup>ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»

<sup>4</sup>Объединенный институт высоких температур РАН

В работе представлены результаты исследования структуры и свойств наноструктурированной керамики состава  $\text{BiFeO}_3$  до и после воздействия плазменным потоком аргона на расстоянии  $\sim 25$  мм в течение  $\sim 20$  сек. Установлено, что удельный тепловой поток, температура и концентрация электронов в приосевой плазме составляли  $\sim 0.05$  кВт/см<sup>2</sup>, примерно 4-5кК и  $10^{14}$  см<sup>-3</sup>соответственно. Показано, воздействие плазмой приводит к структурным трансформациям в приповерхностном слое, к образованию «оплавленных» зерен, имеющих монокристаллическое сопряжение. Установлено, что для керамики наблюдается дисперсия диэлектрических свойств в диапазоне частот от 1 кГц до 1МГц. Значения  $\epsilon'$  и  $\text{tg}\delta$  монотонно уменьшаются с увеличением частоты.

Ключевые слова: феррит висмута, синтез, структура, керамика, плазменная обработка.

Возросший в последнее время особый интерес к наноструктурированным мультиферроикам на основе  $\text{BiFeO}_3$  [1,2] обусловлен проявляющимися в пределах одной фазы при комнатной температуре упорядочениями: магнитным (G-типа) и сегнетоэлектрическим. Для практических применений особо перспективны градиентные материалы на основе мультиферроиков, в том числе и градиентные керамики [1]. Обеспечение такого градиента по структуре и свойствам в пределах одного образца является достаточно сложной задачей, поэтому для этого эффективно применяют плазменные технологии [2].

Наноструктурированные керамики изготовлены из нанопорошков состава  $\text{BiFeO}_3$ . Нанопорошки были синтезированы золь-гель методом, по рекомендациям [3]. Глицин - нитратный водный раствор при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке выпаривался до состояния геля. Этот осадок вспыхивал с образованием агломерированного порошка. Термическая обработка порошка осуществлялась при температуре  $\sim 500^\circ\text{C}$ , а спекание керамики – при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 30 мин соответственно.

Поверхность образцов подвергалась воздействию плазменным потоком аргона на расстоянии  $\sim 25$  мм в течение  $\sim 20$  сек. Удельный тепловой поток, температура и концентрация электронов в приосевой плазме составляли  $\sim 0.05$  кВт/см<sup>2</sup>, примерно 4-5кК и  $10^{14}$  см<sup>-3</sup>соответственно.

Проведены исследования структуры поверхности керамики до и после воздействия. Так как температура спекания была не высокая (не выше  $\sim 600^\circ\text{C}$ ), то на поверхности керамики присутствуют скопления из наночастиц, имеющие пористую структуру (рис. 1). На спектрах (рис. 1) элементного анализа присутствуют пики только от элементов Bi, Fe и O. Как видно (рис. 2), после воздействия потоком плазмы структура уже состоит из монолитно сопряженных, оплавленных зерен.

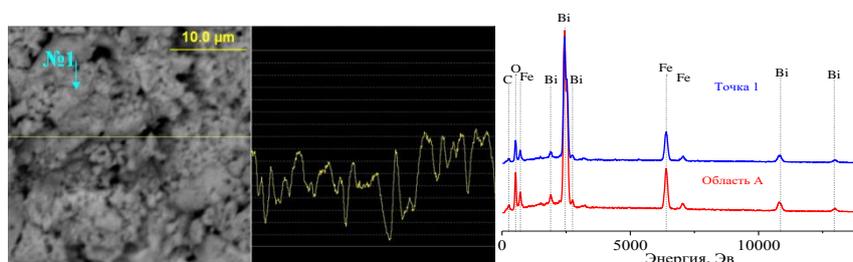


Рис. 1. Морфологии при различных увеличениях, профиль вдоль линии и элементный анализ керамики до воздействия («Область А» – это по всей поверхности)

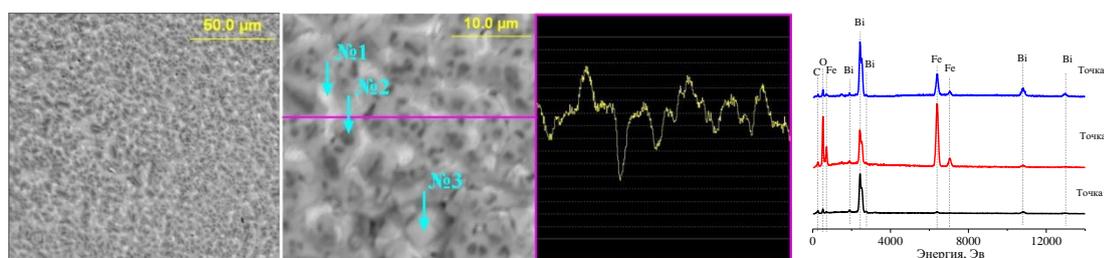


Рис. 2. Морфологии при различных увеличениях, профиль вдоль линии и элементный анализ керамики после воздействия

В большие зерна вкраплены более мелкие – включения темного цвета (рис. 2). Содержание элементов в этих включениях (рис. 2, точка №2) существенно отличается от всего объема, обнаружено там снижение количества Bi до  $\sim 72\%$ . Возможно, что воздействие, привело не только к перераспределению Bi по поверхности, но вероятнее всего и к улетучиванию его с образованием промежуточных соединений.

Проведены исследования комплексной диэлектрической проницаемости. Установлено, что для керамик (до и после) наблюдается дисперсия диэлектрических свойств в диапазоне частот от 1 кГц до 1 МГц. Значения  $\epsilon'$  и  $\text{tg}\delta$  монотонно уменьшаются с увеличением частоты.

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

#### Литература

1. He X. Dielectric performance controlled by magnetic field in PZT-BFO gradient multiferroic ceramics / X.He, B. Liu, Y. Wang, Y. Pan, J. Lin, F. Wang, Y.Tang, Xiyun He, P. Qiu, D. Sun //Ferroelectrics. – 2017. – 514. – №. 1. – С. 158-164.

2. Гаджимагомедов С.Х. Диэлектрические свойства наноструктурированной керамики на основе  $\text{BiFeO}_3$  до и после воздействия потоком плазмы аргона / С.Х. Гаджимагомедов, Н.М.-Р. Алиханов, Р.М. Эмиров, М.Х. Гаджиев, П.М. Сайпулаев, М.В. Ильичев // VIII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» ЛаПлаз-2022: Сборник научных трудов. М.: НИЯУ МИФИ. – 2022. – С. 205

3. Rabadanova A. E. Structure and dielectric properties of  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  nanostructured ceramics / A.E. Rabadanova, S.K. Gadzhimagomedov, N.M. Alikhanov, M.V. Plyichev, R.M. Emirov, F.F. Orudzhev, S.P. Faradzhev, P.M. Saipulaev // *Ferroelectrics*. – 2021. – 576(1). P.1-7.

УДК 538.95

## MICROWAVE ABSORPTION IN SAMPLES OF $\text{BiFeO}_3$ – $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ SOLID SOLUTIONS WITH DIFFERENT GEOMETRIC PARAMETERS ON A MICROSTRIP LINE

P.A. Astafev<sup>1</sup>, J.A. Reizenkind<sup>2</sup>, Yu.M. Noikin<sup>3</sup>, K.M. Zhidel<sup>4</sup>, L.A. Reznichenko<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Researcher, Research Institute of Physics, postgraduate, l.6.e.9.w.4.a.9.p@yandex.ru

<sup>2</sup>Senior Researcher, Research Institute of Physics, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, jar@sfnu.ru

<sup>3</sup>Associate professor, Physics Faculty, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, ymnoykin@sfnu.ru

<sup>4</sup>Researcher, Research Institute of Physics, postgraduate, zhidel@sfnu.ru

<sup>5</sup>Chief Researcher, department head, Research Institute of Physics, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, lareznichenko@sfnu.ru

FSAEI HE «Southern Federal University»

The paper presents the information about the influence of the cylindrical multiferroic materials samples height on their microwave absorbing properties using the method of measuring the absorption coefficient on a microstrip line using a network analyzer. It has been established that the error in the height of cylindrical samples of no more than 8% does not qualitatively affect the results obtained.

Keywords: microwave absorption, microwave absorbing properties, lead ferroniobate (PFN), bismuth ferrite (BFO), multiferroic.

Using conventional ceramic technology, two-component solid solutions (SS)  $(1-x)\text{BiFeO}_3$ – $x\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  were obtained in a wide range of  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  concentrations ( $0.15 < x < 0.95$ ) [1]. The materials were fabricated in the form of cylindrical samples with a diameter of 12 mm. 2 groups of samples were prepared. The average height of the samples of the first group was 0.76 mm with a height deviation of each sample from the average value of about 8%, and the second – 1.04 mm with a deviation from the average of about 3.75%.

Radio engineering measurements were performed in a measuring cell, which is a straight segment of a microstrip line (MSL) using a vector network analyzer (VNA) P9375A "Keysight" with an operating frequency range of 300 kHz – 26.5 GHz. During the measurements, the samples were located in the center of the cell, on the surface of the MSL, and the frequency dependences of the scattering matrix coefficients were

recorded.

The absorption coefficient of the material is calculated by the formula:

$$D_i = d_i - d_0,$$

where,  $d_i$  is the scattering coefficient of the MSL with the  $i$ -th sample,  $d_0$  is the scattering coefficient of the empty MSL. The scattering coefficient, in turn, is calculated by the following formula:

$$d = 1 - |S_{11}|^2 - |S_{12}|^2.$$

The features of the measurement technique are described in detail in [2–4].

The results of the study showed that in the samples of both the first group (Fig. a) and the second group (Fig. b), peaks of the absorption coefficient are observed in the frequency range of 5–7 GHz (rectangular regions highlighted by dotted line 1) for samples of materials with a mole fraction of  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  0.3-0.4 and 0.5-0.7.

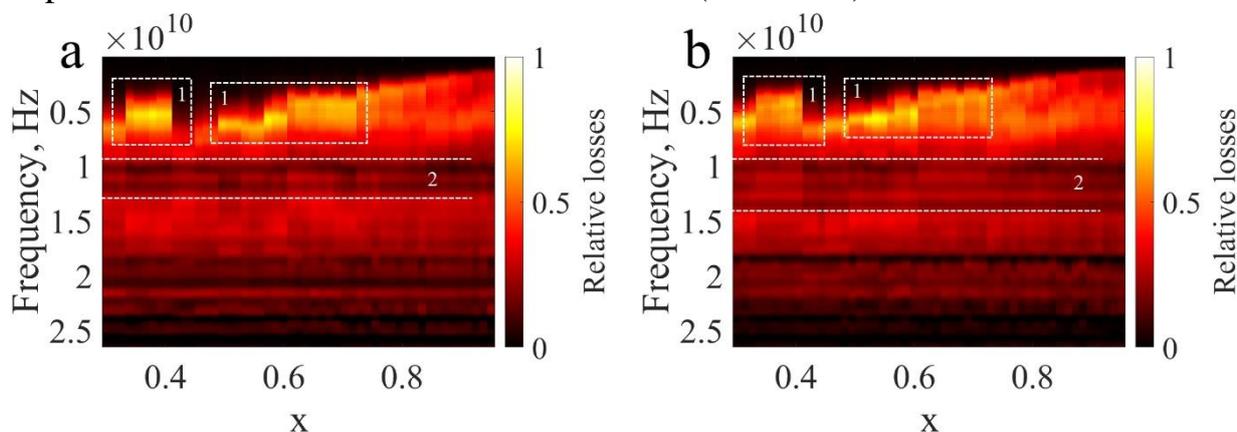


Figure. Dependence of the absorption coefficient on the frequency and composition of samples with a large spread in height (first group) (a) and a small one (second group) (b). Rectangular regions 1 - regions with high absorption associated with the occurrence of resonance in samples of material with a certain composition, regions 2 - absorption minima independent of the composition

The composition-independent absorption minima in the frequency range 10–13 GHz (dotted line 2) redistributed in the samples of the second group, which may be due to an increase in the average height of the samples within the second group. In general, both in the first group and in the second, all fluctuations in the spectrum features are insignificant and are within the error of the method used. This makes it possible to study the influence of the materials composition on their radio-absorbing properties using VNA and MSL without resorting to high-precision mechanical processing of samples.

The study was carried out on the equipment of the Shared Research Facility Center of SFedU, Research Institute of Physics with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State task in the field of scientific activity, scientific project No. (0852-2020-0032)/(BAZ0110/20-3-07IF)).

#### References

1. Determination of stoichiometric composition of the solid solution  $(1-x) \text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  by TXRF analysis / A. Golofastova, N. Novikovskiy, V. Raznomazov et al. //

Adv. Appl. Phys. – 2016. – V. 4. – P. 32.

2. A method for comparing active electromagnetic field energy losses in cylindrical samples of active materials placed on top of a microstrip line conductor / Ya.A. Reizenkind, A.B. Kleshchenkov, A.M. Lerer, Yu.M. Noikin // Proceedings of the international symposium «Physics of Lead-Free Piezoactive and Related Materials. Modeling of eco-systems (Analysis of Current State and Prospects of Development). – 2021. – V. 2. – P. 280-282.

3. Astafev P. A. Electrodynamic properties of solid solutions  $0.98(x\text{PbTiO}_3-y\text{PbZrO}_3-z\text{PbNb}_2/3\text{Mg}_1/3\text{O}_3)-0.02\text{PbGeO}_3$  in the microwave range / P. A. Astafev, A. A. Pavelko, Y. M. Noykin // Ferroelectrics. – 2022. – V. 591. – № 1. – P. 16-25.

4. Astafev P. et al. Microwave-Absorbing Properties of  $\text{PbMg}_1/3\text{Nb}_2/3\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbGeO}_3$  (PMN-PZT-PG) Solid Solutions on a Microstrip Line in the Microwave Range // Crystals. – 2022. – V. 12. – I. 4. – P. 551.

UDC 538.9

## PHASE FORMATION AND THE EFFECT OF PHASE FORMATION ON THE DIELECTRIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ MODIFIED WITH $\text{Nb}_2\text{O}_5$

D.V. Volkov<sup>1</sup>, A.V. Nazarenko<sup>2</sup>, L.A. Shilkina<sup>3</sup>, I.A. Verbenko<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Researcher, dvvolkov@sfnu.ru

<sup>2</sup>Researcher, Ph.D., nazarav@ssc-ras.ru

<sup>3</sup>Researcher, Ph.D., lashilkina@sfnu.ru

<sup>4</sup>Director of the Research Institute of Physics, Doctor Phys.-Math, iaverbenko@sfnu.ru

<sup>1,3,4</sup>FSAEIHE "Southern Federal University"

<sup>2</sup>FSBIS "Federal Research Centre The Southern Scientific Centre of The Russian Academy of Sciences"

The paper presents the results of a study of the effect of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  on the phase formation, electrical and magnetic properties of ceramics  $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ . It was found that the presence of  $\text{Nb}^{5+}$  cations leads to higher emissions the quality of sintering, namely the increase in the experimental and relative density of the studied solid solutions. It is shown that at room temperature the studied ceramics are paramagnetic, and at  $T = 80\text{K}$  it has a significant negative magnetoresistance. On the spectra of the dielectric constant obtained at  $T = (80\div 300)\text{K}$  anomalies were detected, the behavior of which is associated with interlayer polarization of the Maxwell-Wagner type and the presence of oxygen vacancies. The studied samples show no signs of ferroelectric phase transition in the temperature range  $T = (80\div 300)\text{K}$ .

Keywords: multiferroics, specific electrical resistance, heat treatment, dielectric constant, magnetoresistance.

In the physics of magnetoelectric phenomena, there is a search for various media that provide a close relationship between the charge and magnetic subsystems. In this regard, the most promising objects for research are multifunctional low-dimensional structures, composites and bulk materials that exhibit the properties of multiferroics. Examples of such media are ceramics  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ . These solid solutions (SS) exhibit magnetodielectric effects and magnetoresistance effects, which have a wide range of technical applications. However, the high electrical conductivity at room temperature and the strong relationship of physical characteristics with thermodynamic

prehistory significantly limits the scope of application of these SS. These problems could be partially or completely solved by optimizing the manufacturing conditions and introducing various modifiers that contribute to the achievement of the desired properties.

In the work by the method of two-stage solid-phase synthesis, modified SS were obtained based on  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ . Modification was carried out stoichiometrically - by the introduction of niobium oxide  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , in accordance with the formula  $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{3\pm\delta}$ . Sintering was carried out according to the usual ceramic technology. The structure of the ceramics was studied at the wavelength of  $\text{CoK}\alpha$  using the DRON 3 diffractometer. The study of the ceramic grain structure was carried out using the KEYENCE VK-9700 color laser scanning 3D microscope. The electrical resistance of the samples was determined using the Agilent 4339B high-resistance meter in the presence of constant magnetic induction  $H = 0.86$  T, at  $T = 80$  K. The study of other dielectric characteristics was carried out in the temperature range from  $T = (80\div 300)$  K and the frequency range from 100 Hz to 1 MHz using a precision meter Agilent E4980A.

The results of X-ray diffraction phase analysis showed that ceramic samples are single-phase and unadulterated, at room temperature they have a structure close to cubic. With the help of a microstructure study, it was established that the structure of the samples is porous and fine-grained. Grains have the shape of polyhedra, the boundaries of crystallites are mostly flat, and with small grain sizes, their topology is close to spherical.

On the spectra of the dielectric constant, the formation of maxima is observed, shifting to the region of higher temperatures with an increase in the frequency of the electric field. Experimental values of the tangent of the dielectric constant make it possible to associate the results obtained with the effects caused by the increase in the electrical conductivity of one of the types of layers of a multilayer structure formed by grains and the boundaries between them. Similar anomalies were previously described for oxygen-octahedral compounds containing ions of variable valence [1-5].

In the presence of an external magnetic field, negative magnetoresistance was detected, the magnitude and nature of which make it possible to attribute it to a colossal magnetoresistance. The magnetization study showed that the obtained SS at  $T = 300$  K are paramagnets.

The paper discusses the correlations of the real structure of modified ceramics with their granular structure, dielectric, and magnetic properties due to the qualitative originality of the interaction of the magnetic and charging subsystems in dielectric media with the jumping type of electrical conductivity.

The study was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State task in the field of scientific activity, scientific project No (0852-2020-0032)/(BAZ0110/20-3-07IF) using the equipment of the Collective Use Center "Electromagnetic, Electromechanical and Thermal Properties of Solids" of the Research Institute of Physics.

## References

1. Husain, Shahid & Bhat, Irshad & Khan, Wasi & Alkhtaby, Lila. Structural and dielectric properties of  $\text{La}_{0.8}\text{Te}_{0.2}\text{MnO}_3$ . 2013. Solid State Communications. 157. 29.
2. S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, L. H. Chen. 1994. Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films. Science 264, 413.
3. R. Mahesh, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri, and C. N. R. Rao, Giant magnetoresistance in bulk samples of  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (A= Sr or Ca). 1995. J. Solid State Chem., 114, 297.
4. A. Seffar, J. Fontcuberta, B. Martlnez, J.L. Garcla-Mufioz, S. Pifiol, X. Obradors Giant magnetoresistance in ceramic perovskites La-L-Ca-MnO (L = Y,ad). 1996. J. of Magnetism and Magnetic Materials, 157/158, 260-261.
5. A.V. Pavlenko, A.V. Turik, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, G.M. Konstantinov Magnetodielectric effect in ceramics  $\text{Bi}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{MnO}_3$ , 2013. Letters to JTF, V39(1).
6. A. V. Turik, A.V. Pavlenko, L.A. Reznichenko, Dielectric retardation and relaxation in ceramic  $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$  at 80 K, 2014. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 78, 8.

## УДК 538.9

### ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ 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<sup>1</sup>, Л.А. Шилкина<sup>2</sup>, И.А. Вербенко<sup>3</sup>, Л.А. Резниченко<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Научный сотрудник, kate93g@mail.ru

<sup>2</sup>Научный сотрудник, lid-shilkina@yandex.ru

<sup>3</sup>Главный научный сотрудник, директор, ilich001@yandex.ru

<sup>4</sup>Главный научный сотрудник, зав. ОИМНТ, lareznichenko@sfedu.ru

Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики

Получены твердые растворы системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  в интервале концентраций  $0.00 \leq x \leq 0.50$ . Выявлено отклонение структурных характеристик ГР 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 модели стехиометрического замещения. Показано различие в симметрии малоразмерных образцов и большого объема материала, полученных твердофазным синтезом и спеканием по обычной керамической технологии.

Ключевые слова: мультиферроики, фазообразование, твердофазный синтез.

Одним из наиболее важных направлений в материаловедении является физика мультиферроиков [1-2]. Однако синтез мультиферроиков сопряжен с рядом технологических трудностей, а также с критической зависимостью их свойств от термодинамической предыстории (условий получения) [3-4]. Кроме того, известные в настоящее время керамические однофазные мультиферроики имеют низкий уровень магнитоэлектрических взаимодействий при комнатной температуре, обусловленный особенностями магнитной и кристаллической структур. Еще более ослабевает магнитоэлектрическая связь благодаря большой разнице между температурами антиферромагнитного и сегнетоэлектрического фазовых переходов. С этой точки зрения наиболее интересны такие

мультиферроики, как  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  ( $T_C \sim 380$  К и  $T_N \sim 150$  К) [5] и  $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  ( $T_C \sim 180$  К и  $T_N \sim 350$  К) [6], твердые растворы (ТР) на основе которых могут обладать близкими температурами магнитного и сегнетоэлектрического упорядочений.

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

ТР системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  были получены методом двухстадийного твердофазного синтеза и спекания по обычной керамической технологии. В работе была проведена оптимизация условий фазообразования всех ТР. Оптимальные режимы синтеза и спекания составили  $T_1 = 800^\circ\text{C}$ ;  $T_2 = 850^\circ\text{C}$ ;  $\tau_1 = \tau_2 = 10$  часов,  $T_{\text{сп.}} = 870 - 890^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{\text{сп.}} = 10$  часов.

Рентгенографические исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3 на отфильтрованном  $\text{CoK}\alpha$ -излучения с фокусировкой по Брэггу - Brentano; стандартные методики расчёта структурных параметров (линейных -  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , угловых -  $\alpha$ ,  $\beta$ , объёма -  $V$  ячейки перовскита). Точность определения параметров перовскитной ячейки равна: линейных  $\Delta a = \Delta c = \Delta b = \pm 0.003$  Å; угловых  $\Delta\alpha = \Delta\beta = \pm 0.05^\circ$ ; объёма  $\Delta V = \pm 0.05$  Å<sup>3</sup>. Определение экспериментальной плотности ( $\rho_{\text{эксп.}}$ ) образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания в  $n$ -октане. Относительную плотность ( $\rho_{\text{отн.}}$ ) рассчитывали по формуле:  $\rho_{\text{отн.}} = \frac{\rho_{\text{эксп.}}}{\rho_{\text{рентг}}} * 100\%$ .

В работе были установлены корреляции между фазообразованием, формированием структуры и микроструктуры ТР системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ . Показано, что при увеличении концентрации компонентов  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  и  $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  происходит отклонение структурных характеристик от модели стехиометрического замещения. Одной из причин этого может быть образование дополнительных кислородных вакансий и изменение их подвижности, что способствует возникновению плоскостей кристаллографического сдвига и приводит к отклонению структурных характеристик от модели стехиометрического замещения. Рост разнообразия катионов и увеличение количества жидкой фазы в системе при добавке  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  и  $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  [7] способствует интенсификации процесса усадки и позволяет получить керамику с высокой относительной плотностью. Показано, что в ТР системы  $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x/2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x/2\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$  при масштабировании технологии получения наблюдается трансформация реальной структуры керамики, проявляющаяся в изменении 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 научной деятельности научный проект № 0852-2020-0032)/(БА30110/20-3-07ИФ), при использовании оборудования ЦКП НИИ физики ЮФУ.

## Литература

1. Fiebig M. The evolution of multiferroics / Fiebig M., Lottermoser T., Meier D. & Trassin M. // *Nat. Rev. Mater.* — 2016. — 1 №. — P.16046.
2. Spaldin N.A. Advances in magnetoelectric multiferroics / Spaldin, N.A., Ramesh, R. // *Nature Materials.* — 2019. — 18 (3). — PP. 203-212.
3. Zhu W.M. Effects of chemical modification on the electrical properties of  $0.67\text{BiFeO}_3-0.33\text{PbTiO}_3$  ferroelectric ceramics / Zhu W.M., Ye Z.-G. // *Ceram Int.* — 2004. — V.30. — P.1435–1442.
4. Садыков Х.А. Исследование возможностей повышения термической устойчивости мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  путём варьирования катионного состава / Садыков Х.А., Вербенко И.А., Резниченко Л.А., Абубакаров А.Г., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н., Дудкина С.И. // *Конструкции из композиционных материалов.* — 2013. — № 2. — С. 50-57.
5. Raevskii I.P., Kirillov S. Phase transitions and ferroelectric properties of lead ferroniobate / Raevskii I.P., Kirillov S.T., Malitskaya M.A. Filippenko V.P., Zaitsev S.M., Kolomin L.G. // *Inorganic materials.* — 1988. — V.24. — P. 217-220.
6. Ye Z.-G. Growth from high temperature solution and characterization of  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$  single crystals / Ye Z.-G., Schmid H. // *Journal of Crystal Growth.* — 1996. — V. 167. — P. 628-637.
7. Ф.Н. Галахов Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов // *Ин-т химии силикатов им. И.В. Гребенщикова.* — Л.: Наука. — 1988. — Вып.5. Ч.4. — 348с.

УДК 538.911, 538.955, 538.951

## СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ФЕРРОНИОБАТА БАРИЯ-НЕОДИМА

Я.Ю. Матяш<sup>1</sup>, Д.В. Стрюков<sup>2</sup>, А.В. Павленко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Инженер-исследователь, [matyash.ya.yu@gmail.com](mailto:matyash.ya.yu@gmail.com)

<sup>2</sup>Старший научный сотрудник, к.ф.-м.н., [strdl@mail.ru](mailto:strdl@mail.ru)

<sup>3</sup>Зав. лаб. ФГБУ ЮНЦ РАН «Наноразмерных активных сред и материалов», д.ф.-м.н.,  
[antvpr@mail.ru](mailto:antvpr@mail.ru)

Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН

В работе представлены результаты исследования пленок феррониобата бария-неодима толщиной 180 и 980 nm, полученных методом ВЧ-катодного распыления. Методами рентгеновской дифракции и магнитно-силовой микроскопии установлено, что пленки являются однофазными, эпитаксиальными и не содержат магнитных примесей. Данные атомно-силовой микроскопии свидетельствуют в пользу того, что пленки растут по механизму Вольмера-Вебера.

Ключевые слова: мультиферроик, сегнетоэлектрик, тетрагональная вольфрамовая бронза, BNFNO, атомно-силовая микроскопия.

Тонкие пленки  $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$  (BNFNO) относятся к материалам со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) и являются мультиферроиками, объединяющие в себе как сегнетоэлектрические (СЭ), так и магнитные свойства, что делает их перспективными для использования в элементах энергонезависимой памяти, датчиках и транзисторах [1, 2]. В [3] впервые сообщалось о сосуществовании СЭ и ферромагнитных (ФМ) свойств в системах  $(\text{Ba}_{6-2x}\text{R}_{2x})(\text{Nb}_{9-x}\text{Fe}_{1+x})\text{O}_{30}$ , где R – редкоземельный металл. Однако в дальнейшем было показано, что это может быть связано и с примесями

$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  или  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которые практически всегда присутствуют в пленках. В данной работе приведены результаты исследования пленок BNFNO, полученных методом ВЧ-катодного распыления в атмосфере кислорода в одну стадию. Пленки феррониобата бария-неодима толщиной  $\sim 180$  и  $980$  nm были выращены на подложках  $\text{MgO}(001)$ . Структура и морфология поверхности полученных тонких пленок были исследованы методами рентгеновской дифракции и атомно-силовой микроскопии.

На основе данных рентгенодифракционного анализа показано, что обе пленки являются эпитаксиальными, примесных фаз при напылении мультиферроика не возникает.

Из анализа АСМ-сканов поверхности (рис. а, с) установлено, что обе пленки BNFNO являются однофазными, пор и каверн не наблюдается, а напыление осуществляется по механизму Вольмера-Вебера. Среднеквадратичная шероховатость поверхности с фрагмента  $5 \mu\text{m}$  для пленки толщиной  $180$  nm составила  $1.5$  nm, а для  $980$  nm –  $21.2$  nm. Также для подтверждения данных рентгеновской дифракции об отсутствии примесных фаз сканирование пленок осуществлялось в режиме магнитно-силовой микроскопии (рис. b, d). В ходе исследования никаких локальных областей намагниченности для обеих пленок не выявлено, а перепад фаз не превышал  $0.7^\circ$  при толщине  $180$  nm и  $0.4^\circ$  при  $980$  nm, следовательно, магнитных примесных фаз в полученных пленках BNFNO не содержится.

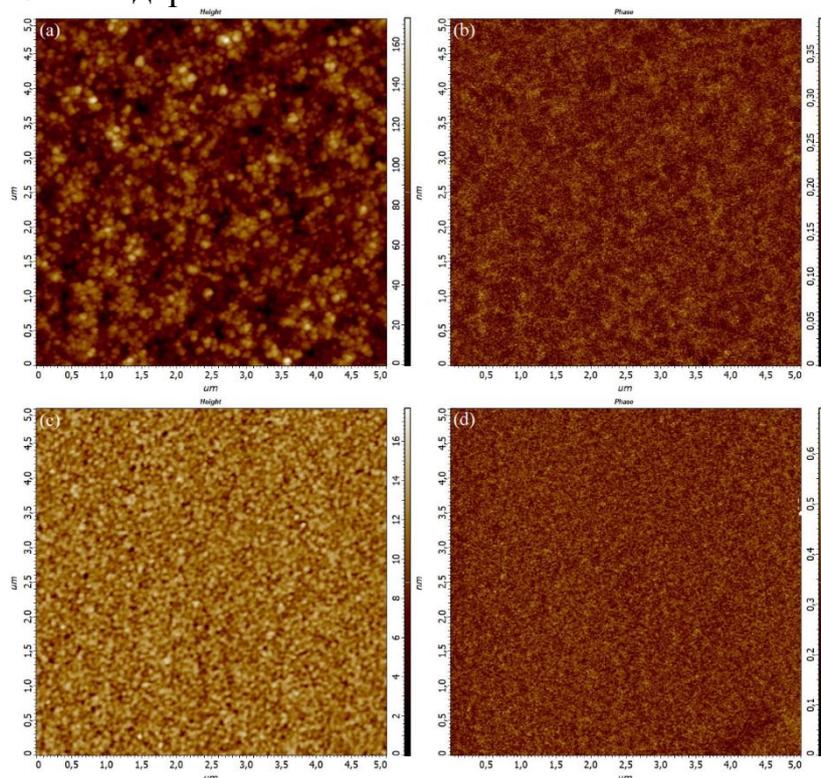


Рисунок. Топография поверхности (а) и распределение магнитного отклика (b) для пленки BNFNO толщиной  $980$  nm и пленки BNFNO толщиной  $180$  nm (с) и (d), соответственно

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (проект № 21-72-10180).

## Литература

1. Рабе К.М. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд / К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 440 с.
2. Вендик И.Б. Метаматериалы и их применение в технике сверхвысоких частот (Обзор) / И.Б. Вендик, О.Г. Вендик // ЖТФ. – 2013. – Т. 83. – № 1. – С. 3–28.
3. Fang P.H. Ferroelectric and Ferrimagnetic Properties of  $(\text{Ba}_{6-2x}\text{R}_{2x})(\text{Nb}_{9-x}\text{Fe}_{1+x})\text{O}_{30}$  / P.H. Fang, R.S. Roth // J. Appl. Phys. – 1960. – V. 5. – P. S278.

УДК 548.0, 544.228

## СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ с $x = 0.0 - 0.5$

К.Г. Москалев<sup>1</sup>, Д.В. Волков<sup>2</sup>, А.О. Галатова<sup>3</sup>, Д.И. Рудский<sup>4</sup>, А.В. Назаренко<sup>5</sup>,  
Ю.В. Кабилов<sup>6</sup>, И.А. Вербенко<sup>7</sup>, А.Г. Рудская<sup>8</sup>

<sup>1</sup>Студент, kirillmoskow4@gmail.com

<sup>2</sup>Аспирант, dvvolkov@sfedu.ru

<sup>3</sup>Аспирант, anastasia.galatova@mail.ru

<sup>4</sup>Аспирант, rudskiy@sfedu.ru

<sup>5</sup>Старший научный сотрудник, к.ф.-м.н., avnazarenko1@gmail.com,

<sup>6</sup>Доцент, к.ф.-м.н., uvkabirov@sfedu.ru

<sup>7</sup>Директор, д.ф.-м.н., iaverbenko@sfedu.ru

<sup>8</sup>Профессор, д.ф.-м.н., agrudskaya@sfedu.ru

<sup>1,3,6,8</sup>ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», физический факультет

<sup>2,4,7</sup>ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», физический факультет

<sup>5</sup>ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук»

Методом твердофазного синтеза приготовлены составы системы твердых растворов  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  с концентрациями  $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.3, 0.5$ . Проведены комплексные исследования состава, структуры, микроструктуры, электрических и магнитных свойств полученных образцов. Нелинейное изменение объема элементарной ячейки объяснено тем, что с ростом концентрации ионов Cu при  $x = 0.0 - 0.3$  увеличение объема связано с замещением ионов  $\text{Mn}^{3+}$  на ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , а при  $x = 0.3 - 0.5$  меняется характер замещения и увеличивается доля ионов  $\text{Mn}^{4+}$ .

Ключевые слова: синтез, перовскит,  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ , твердые растворы

Несмотря на то, что манганит лантана изучается с середины прошлого века [1], интерес к нему и твердым растворам на его основе не ослабевает и по настоящее время. Это связано с тем, что сложные модифицированные оксиды на основе  $\text{LaMnO}_3$  с достаточно простой структурой типа перовскита представляют практический интерес и могут использоваться как каталитически активные материалы, как материалы, обладающие уникальными магнитными свойствами, как катоды для твердооксидных топливных элементов [2–5]. При этом особый интерес представляет изучение изоморфного замещения одного  $3d$  элемента (Mn) на другой  $3d$  элемент (Cu) в  $B$  подрешетке  $\text{LaMnO}_3$ , так как подобное замещение приводит к резкому изменению каталитических и магнитных свойств манганита лантана [6–9].

В работе методом твердофазного синтеза при  $T = 1140$  °С и времени отжига  $\tau = 4$  часа приготовлены образцы  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  с концентрациями  $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.3, 0.5$  из стехиометрической смеси оксидов меди ( $\text{CuO}$ ), лантана ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) и карбоната марганца ( $\text{MnCO}_3$ ). Структурные параметры изучены на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni фильтр). Обработка рентгенограмм проведена с использованием программы Powder Cell 2.4. Установлено, что образцы имеют перовскитовую структуру и описываются ромбоэдрической фазой  $R\text{-}3c$ , характерной для нестехиометрического  $\text{LaMnO}_3$ . При увеличении концентрации ионов Cu объемы ячеек, приходящихся на одну формульную единицу  $\text{ABO}_3$  линейно увеличиваются вплоть до  $x = 0.3$ , а затем уменьшаются при  $x = 0.3 - 0.5$ . Такое изменение объемов может быть связано с встраиванием ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  с большим по сравнению с ионами марганца  $\text{Mn}^{3+}$  ионным радиусом в  $B$  подрешетку ( $r_{\text{Cu}} = 0.87 \text{ \AA} > r_{\text{Mn}} = 0.785 \text{ \AA}$ ) при  $x = 0.0 - 0.3$ , а при дальнейшем увеличении концентрации ионов меди, вполне возможно происходит увеличение концентрации ионов  $\text{Mn}^{4+}$  с меньшим ионным радиусом по сравнению с ионами  $\text{Mn}^{3+}$  ( $r(\text{Mn}^{4+}) = 0.67 \text{ \AA} < r(\text{Mn}^{3+}) = 0.785 \text{ \AA}$ ).

В докладе будут представлены результаты исследования состава, структуры, микроструктуры, электрических и магнитных свойств полученных образцов.

Работа выполнена при поддержке Научного проекта №ГЗ0110/22-01-ЭП «Разработка фундаментальных основ технологий синтеза функциональных наноматериалов для энергоэффективной элементной базы микро- и наноэлектроники, устройств сенсорики, преобразования энергии и нейроморфных систем» в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

#### Литература

1. Jonker, G.H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure / G.H. Jonker, J.H. Van Santen // *Physics*. – 1950. – V. 16. – P. 337–349.
2. Menzler, N.H. Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells / N.H. Menzler, F. Tietz, S. Uhlenbruck, H.P. Buchkremer, D. Stöver // *J. Mater. Sci.* – 2010. – V. 45. – P. 3109– 3135.
3. Van Santen J.H., Jonker G. H. Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure / J.H. Van Santen, G.H. Jonker // *Physics*. – 1950. – V. 16. – P. 599–600.
4. Atou, T. Structure determination of ferromagnetic perovskite  $\text{BiMnO}_3$  / T. Atou, H. Chiba, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, Y. Syono // *J. Solid State Chem.* – 1999. – V. 145. – P. 639–642.
5. Каймиева, О.С. Получение, структура и характеристики твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) / О.С. Каймиева, В.В. Данилова, М.В. Морозова, Е.С. Буянова, С.А. Петрова // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2016. – Т. 24. – С. 135–139.
6. Porta, P. I. Structural, Magnetic, and Morphological Properties of  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  and  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  Solid Solutions with Large Surface Area / P. Porta, S. de Rossi, M. Faticanti, G. Minelli, I. Pettiti, L. Lisi, M. Turco // *J. Solid State Chemistry*. – 1999. – V. 146. – P. 291–304.
7. Petrov A.N., Zuev A.Yu., Tikchonova I.L. Voronin V.I. Crystal and defect structure of the mixed oxides  $\text{LaMn}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_{3\pm y}$  ( $0 \leq z \leq 0.4$ ). / A.N. Petrov, A.Yu. Zuev, I.L. Tikchonova, V.I. Voronin // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 129. – P. 179–188.
8. Royer, S. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides / S. Royer,

D. Duprez // ChemCatChem. – 2011. – V. 3. – P. 24–65.

9. Chan, K.S. Catalytic carbon monoxide oxidation over strontium, cerium and copper-substituted lanthanum manganates and cobaltates / K.S. Chan, S. Jaenicke, G.K Chuah. and J.Y. Lee // Applied Catalysis A: General. – 1994. V. 107. – P. 201–207.

УДК 538.955, 537.622.5, 537.633.9

## ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $MnCr_2S_4$ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

А.В. Моцейко<sup>1</sup>, Н.В. Тер-Оганесян<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Аспирант, abc\_alexey@mail.ru

<sup>2</sup>Главный научный сотрудник, teroganesyan@sfn.edu.ru

НИИ физики, Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону

Для описания поведения мультиферроика  $MnCr_2S_4$  в магнитных полях предложен модельный гамильтониан с учётом одноионной анизотропии, который исследован с помощью метода Монте-Карло. Построены фазовые диаграммы в координатах магнитное поле – температура. Магнитоэлектрические свойства объяснены с использованием односпинового механизма магнитоэлектрического взаимодействия.

Ключевые слова: магнитоэлектрический эффект, магнитный фазовый переход, шпинели, спиновое упорядочение Яфета-Киттеля, метод Монте-Карло, фазовые диаграммы.

Кристаллический класс шпинели (общая химическая формула  $AB_2X_4$ ) допускает широкие возможности атомных замещений как в позициях  $A$  и  $B$ , так и в анионной подрешетке  $X$ , что приводит разнообразию магнитных свойств. Шпинель  $MnCr_2S_4$  является мультиферроиком и демонстрирует богатые фазовые диаграммы в координатах магнитное поле – температура, наличие плато намагниченности, аномалии скорости звука, а также сложную зависимость электрической поляризации от магнитного поля [1]. В литературе такое поведение объясняется введением в рассмотрение биквадратного обмена [2].

В данной работе предложен учитывающий одноионную анизотропию модельный гамильтониан для описания свойств  $MnCr_2S_4$  в магнитных полях, что согласуется с экспериментальными данными по наличию магнитной анизотропии [3, 4], в отличие от используемой в литературе модели с изотропным биквадратным обменом. С помощью метода Монте-Карло проведено статистическое моделирование и построены фазовые диаграммы в координатах магнитное поле – температура для различных направлений магнитного поля.

На рисунке 1 показаны рассчитанные фазовые диаграммы во внешнем магнитном поле вдоль лёгкой [001] и жёсткой [111] осей. Установлены все ранее известные фазы: ферримагнитная, типа Яфета-Киттеля, асимметричные состояния слабого и сильного полей, плато намагниченности и индуцированное ферромагнитное состояние. Взаимная ориентация магнитных моментов подрешёток изображена стрелками: красная – Cr (сонаправлена с приложенным полем), синяя и зелёная –  $Mn_1$  и  $Mn_2$ . Фиолетовым пунктиром выделена и

заштрихована область с ненулевой электрической поляризацией. Полученные результаты находятся в хорошем качественном согласии с литературными экспериментальными данными.

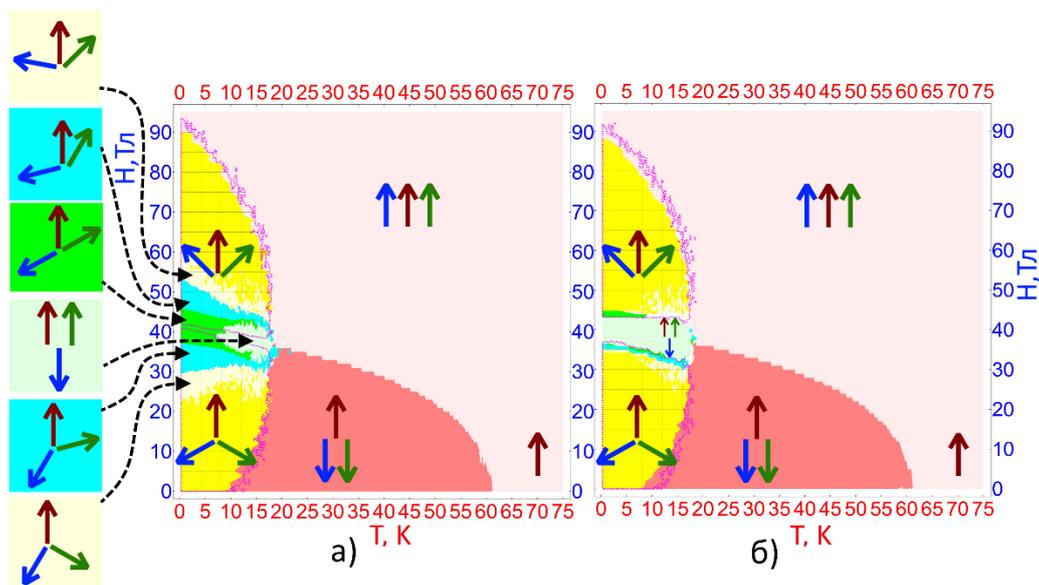


Рисунок. Расчётные фазовые диаграммы магнитное поле – температура для  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$  (а) поле направлено вдоль жёсткой оси [111] (б) поле направлено вдоль лёгкой оси [001]

В работе также найдены зависимости спин-индуцированной электрической поляризации и намагниченности от магнитного поля и температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № 0852-2020-0032 (БАЗ0110/20-3-08ИФ)).

#### Литература

1. Tsurkan, V. Ultra-robust high-field magnetization plateau and supersolidity in bond-frustrated  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$  / V. Tsurkan, S. Zherlitsyn, L. Prodan, V. Felea, P.T. Cong, Yu. Skourski, Zh. Wang, J. Deisenhofer, H.A.K. von Nidda, J. Wosnitza and A. Loidl // *Science Advances*. – 2017. – V. 3. – №. 3. – P. e1601982.
2. Miyata, A. Spin-lattice coupling in a ferrimagnetic spinel: Exotic H – T phase diagram of  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$  up to 110 T / A. Miyata, H. Suwa, T. Nomura, L. Prodan, V. Felea, Y. Skourski, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, O. Portugall, S. Zherlitsyn, V. Tsurkan, J. Wosnitza, and A. Loidl // *Phys. Rev. B*. – 2020. – V. 101. – №. 5. – P. 054432.
3. Tsurkan, V. Anomalous magneto-crystalline anisotropy of  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$  single crystals / V. Tsurkan, M. Mücksch, H.A.K. von Nidda, J. Hemberger, D. Samusi, A. Loidl, S. Horn, R. Tidecks // *Solid State Commun.* – 2002. – V. 123. – №. 8. – P. 327-331.
4. Tsurkan, V. Magnetic, heat capacity, and conductivity studies of ferrimagnetic  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$  single crystals / V. Tsurkan, M. Mücksch, V. Fritsch, J. Hemberger, M. Klemm, S. Klimm, S. Körner, H.-A. Krug von Nidda, D. Samusi, E.-W. Scheidt, A. Loidl, S. Horn, and R. Tidecks // *Phys. Rev. B*. – 2003. – V. 68. – №. 13. – P. 134434.

## CHEMICAL SOLUTION DEPOSITION OF BISMUTH FERRITE FILMS WITH LAYER-BY-LAYER CONTROL OF THE COVERAGE AND COMPOSITION

V.A. Safina<sup>1</sup>, A.S. Abramov<sup>2</sup>, A.G. Sobol<sup>3</sup>, V. Slabov<sup>4</sup>, L.A. Trusov<sup>5</sup>,  
A.V. Vasiliev<sup>6</sup>, V.Ya. Shur<sup>7</sup>, A.L. Kholkin<sup>8</sup>, D.O. Alikin<sup>9</sup>

<sup>1</sup>Junior Researcher, v.a.safina@urfu.ru

<sup>2</sup>Research Engineer, alexander.abramov@urfu.ru

<sup>3</sup>Senior Assistant, alexander.g.sobol@gmail.com

<sup>4</sup>Researcher, slabov.vladislav@gmail.com

<sup>5</sup>Junior Researcher, trusov@inorg.chem.msu.ru

<sup>6</sup>Docent, a.vasiliev@inorg.chem.msu.ru

<sup>7</sup>Chief Researcher, vladimir.shur@urfu.ru

<sup>8</sup>Head of Laboratory, kholkin@urfu.ru

<sup>9</sup>Senior Researcher, denis.alikin@urfu.ru

<sup>1, 2, 7, 8, 9</sup>School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University

<sup>3, 5, 6</sup>Faculty of Chemistry, Moscow State University

<sup>4, 8</sup>Department of Physics & CICECO—Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro

Chemical solution deposition of bismuth ferrite (BiFeO<sub>3</sub>) thin films is one of the most commercially available techniques to produce large-scale low-cost coatings for further application in memory devices. In this contribution, we implemented piezoresponse force and conductive atomic force microscopies to study the layer-by-layer sol-gel deposition of BiFeO<sub>3</sub> thin films focusing on the local phase distribution, morphology, piezoelectric response, and leakage current. The final properties of resulting thin films are found to be determined not only by the composition of the gel and crystallization step but by the gelation step as well. The drying temperature and treatment duration of the solution are shown to drastically influence the film coverage, which finally determines the morphology of the films and behavior of the crystallization process.

Keywords: sol-gel; bismuth ferrite; gelation; piezoresponse; PFM; C-AFM.

BiFeO<sub>3</sub> is a unique multiferroic material with high spontaneous polarization and anti-ferromagnetic properties at room temperature [1,2]. The coexistence of these properties allows to consider it in the applications to the different ferroelectric memory devices with combined electric-magnetic writing/readout and in the sensors and actuators compatible to the micro- and nanoelectronics. The most expensive part of the technological processing of the BiFeO<sub>3</sub> films is epitaxial growth demanding specific equipment and challenging to scale properties uniformly.

The chemical solution deposition makes it possible to cover large-scale wafers with thickness from a few to few hundred nanometers. To achieve the films with thicknesses larger than 100 nm, the layer-by-layer deposition method is usually used. It makes possible to increase the thickness of the film and keep the stoichiometry of the initial solution, which excludes aggregation of reagents in the initial solution. Nevertheless, the surface coverage and microstructure of the films are often imperfect. As a result, the pores and micro-breaks can act as leakage channels in the material.

In our work, we study the role of the deposition and gelation steps of the sol-gel process to the quality of the films' microstructure and leakage current in the material.

The local approach based on the piezoresponse force and conductive atomic force microscopies combination was used to evaluate the functional properties of BiFeO<sub>3</sub> thin films obtained by layer-by-layer deposition. The morphology, distribution of local piezoelectric properties, and leakage current were analyzed depending on the number of deposited film layers (Fig.). It was found that the final properties of the obtained thin films are determined not only by the heat-treatment conditions at the crystallization stage but also by the morphology of the film formed at the gelation stage. The film coverage quality was demonstrated to strongly affect further crystallization kinetics, the final morphology of the films, and their electromechanical properties.

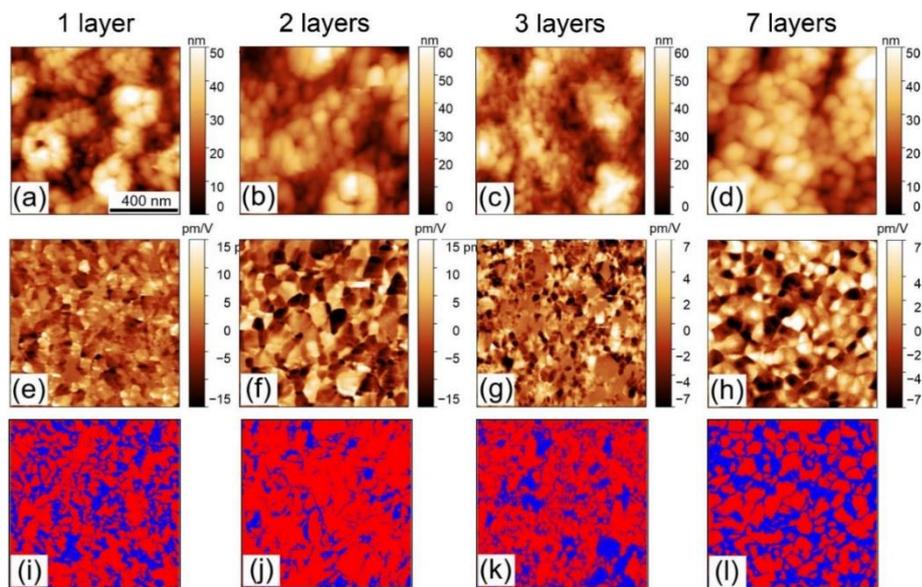


Figure. (a)-(d) Topography, (e)-(h) piezoelectric response and (i)-(l) distribution of the polar (red)/non-polar (blue) phase in polycrystalline BiFeO<sub>3</sub> films obtained by the sol-gel method with the various number of the layers

The research funding from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Ural Federal University Program of Development within the Priority-2030 Program) is gratefully acknowledged. The equipment of the Ural Center for Shared Use “Modern nanotechnology” UrFU was used.

#### References

1. Catalan G. Physics and Applications of Bismuth Ferrite / G. Catalan, J.F. Scott // *Advanced Materials*. 2009. – V. 21. - P. 2463-2485.
2. Fujino S. Combinatorial discovery of a lead-free morphotropic phase boundary in a thin-film piezoelectric perovskite / S. Fujino, M. Murakami, V. Anbusathaiah // *Applied Physics Letters*. 2008. – V. 92. - P. 202904.

## ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/LaMnO_3$ И ПЛЕНОЧНОЙ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/LaMnO_3/Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/MgO$

А.О. Чибирев<sup>1</sup>, А.В. Леонтьев<sup>2</sup>, Д.П. Павлов<sup>3</sup>, Н.Н. Гарифьянов<sup>4</sup>, Р.Ф. Мамин<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Младший научный сотрудник, chibirev12@mail.ru

<sup>2</sup>Научный сотрудник, mailscrew@gmail.com

<sup>3</sup>Младший научный сотрудник, [dmitry.p.pavlov@gmail.com](mailto:dmitry.p.pavlov@gmail.com)

<sup>4</sup>Ведущий научный сотрудник, nadir@kfti.knc.ru

<sup>5</sup>Зам. руководителя по научной работе, mamin@kfti.knc.ru

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН

В работе представлены результаты исследования влияния освещения на гетероструктуры  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/LaMnO_3$ , состоящей из сегнетоэлектрической пленки, нанесенной на монокристалл  $LaMnO_3$  и на гетероструктуры  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/LaMnO_3/Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ , на основе пленок сегнетоэлектрических и диэлектрических оксидов, на подложке  $MgO$ . Обнаружен эффект отрицательной фотопроводимости.

Впервые электронный газ высокой подвижности был обнаружен на интерфейсе между  $LaAlO_3$  и  $SrTiO_3$  [1]. В соединении  $LaAlO_3$  слои  $LaO$  и  $AlO_2$  являются разнозаряженными и с этим связан эффект возникновения квазидвумерного электронного газа. Нами были исследованы гетероструктуры на основе пленок сегнетоэлектрических оксидов со структурой  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/LaMnO_3$  на монокристаллах  $LaMnO_3$ . Показано, что они проявляют квазиметаллическое поведение проводимости интерфейса. В случае гетероструктур типа  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/LaMnO_3$  все слои нейтральны, и в  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$  сегнетоэлектрическая поляризация возникает из-за смещения атомов  $Ti$  из центра октаэдра в пленке  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ . Поэтому появляется возможность переключения такой поляризации внешним электрическим полем.

В гетероструктуре  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/LaMnO_3$  на основе монокристаллической подложки  $LaMnO_3$  электрическое сопротивление значительно уменьшается с температурой ниже температуры максимума около 165 К, демонстрируя высокую проводимость. Также были проведены исследования методом эффекта Холла. При исследовании гетероструктур  $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3/LaMnO_3$  был обнаружен своеобразный эффект отрицательной фотопроводимости гетероструктуры во время однородного освещения гетероструктуры со стороны сегнетоэлектрической пленки светом различного спектрального состава: при облучении инфракрасным, зеленым и ультрафиолетовым светом. В случае, когда применялось совместное воздействие зеленого и инфракрасного света, эффекты от воздействия складывались, и наблюдался кумулятивный эффект. Была обнаружена своеобразная неэргодичность этого эффекта в случае, когда вначале измерялось электросопротивление без света, потом включалось освещение зеленым светом, а через некоторое время включалось инфракрасное освещение без выключения зеленого света. При различной последовательности включения

и выключения зеленого и инфракрасного освещения картина изменения сопротивления практически не менялась при повторных циклах [2]. Наблюдаются изменения при другой последовательности включения зеленого и инфракрасного света. Общая величина эффекта зависела от последовательности включения зеленого и инфракрасного света.

Также аналогичные явления были исследованы в гетероструктурах  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ , на основе пленок сегнетоэлектрических и диэлектрических оксидов на подложке  $\text{MgO}$ . В такой гетероструктуре электрическое сопротивление значительно уменьшается с температурой ниже температуры максимума около 170 К, демонстрируя высокую проводимость. При исследовании пленочной гетероструктуры  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$  был также обнаружен своеобразный эффект отрицательной фотопроводимости гетероструктуры во время однородного освещения гетероструктуры со стороны сегнетоэлектрической пленки светом различного спектрального состава: при облучении инфракрасным, зеленым и ультрафиолетовым светом. В случае, когда применялось совместное воздействие зеленого и инфракрасного света, эффекты от воздействия складывались, и наблюдался кумулятивный эффект. Была обнаружена своеобразная неэргодичность этого эффект в случае, когда вначале измерялось электросопротивление без света, потом включалось освещение зеленым светом, а через некоторое время включалось инфракрасное освещение без выключения зеленого света. Величина эффекта зависела от последовательности включения зеленого и инфракрасного света.

Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 21-12-00179.

#### Литература

1. Ohtomo, A. A high-mobility electron gas at the  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  heterointerface / A. Ohtomo, H. Nwang // Nature. — 2004. — V. 427, no. 6973. — Pp. 423–426.
2. Отрицательная фотопроводимость гетероструктуры  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$  / А. В. Леонтьев, А. О. Чибирев, Н.Н. Гарифьянов, Р.Ф. Мамин. // Письма в ЖЭТФ, — 2021, т. 114, в. 12, с. 818 – 823.

УДК 538.956, 538.915

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СОПРОТИВЛЕНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{MgO}$ И $\text{LaMnO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3/\text{MgO}$

А.О. Чибирев<sup>1</sup>, А.В. Леонтьев<sup>2</sup>, Д.П. Павлов<sup>3</sup>, Р.Ф. Мамин<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Младший научный сотрудник, chibirev12@mail.ru@mail.ru

<sup>2</sup>Научный сотрудник, mailscrew@gmail.com

<sup>3</sup>Младший научный сотрудник, Dmitry.p.pavlov@gmail.com

<sup>4</sup>Зам. руководителя по научной работе, mamin@kfti.knc.ru

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН

В работе представлены результаты исследования температурного поведения сопротивления гетероструктур  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$ , состоящих из сегнетоэлектрической пленки, нанесенной на монокристалл  $\text{LaMnO}_3$ , а также температурного поведения сопротивления гетероструктур  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ , на основе пленок сегнетоэлектрических и диэлектрических оксидов, на подложке  $\text{MgO}$ . Показано возникновение металлического состояния на интерфейсе гетероструктур.

Электронный газ высокой подвижности впервые был обнаружен на интерфейсе между  $\text{LaAlO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$  [1]. Было показано, что эта гетероструктура обладает ферромагнитными свойствами [2] и переходит в сверхпроводящее состояние при температурах ниже 300 мК [3].

Были исследованы гетероструктуры на основе сегнетоэлектрических оксидов со структурой типа  $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$ . Были получены образцы гетероструктур  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$ . Экспериментально измерены сопротивление образцов и показано возникновение квазидвумерной проводимости на интерфейсе гетероструктуры. В образцах гетероструктуры  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3$  электрическое сопротивление значительно уменьшается с температурой при температурах ниже максимума при 160-230 К, указывая на металлический характер поведения проводимости интерфейса данной гетероструктуры. Температура максимума зависит от термоциклирования во внешнем магнитном поле, и она увеличивается с увеличением количества циклов. Сильное влияние внешнего магнитного поля на сопротивление гетероструктуры свидетельствует о том, что в области интерфейса существует неоднородный магнитный порядок, который постепенно переходит к однородному порядку при приложении магнитного поля при термоциклировании. Ведется экспериментальная работа по исследованию возможности переключения поляризации в сегнетоэлектрической пленке.

Также были исследованы гетероструктуры на основе плёнок сегнетоэлектрических и диэлектрических оксидов со структурой  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$  на подложке  $\text{MgO}$ . При исследовании плёночных гетероструктур  $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaMnO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{MgO}$  эффект аномальной проводимости, свидетельствующий о появлении металлической проводимости на интерфейсе, также был обнаружен, но только при определенных толщинах пленок. Исследования на плёночных гетероструктурах с различными толщинами плёнок будут продолжены.

Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 21-12-00179.

#### Литература

1. Ohtomo, A. A high-mobility electron gas at the  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  heterointerface / A. Ohtomo, H. Hwang // *Nature*. — 2004. — V. 427, no. 6973. — Pp. 423–426.
2. Tunable quasi-two-dimensional electron gases in oxide heterostructures / S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl et al. // *Science*. — 2006. — V. 313, no. 5795. — Pp. 1942–1945.
3. Superconducting interfaces between insulating oxides / N. Reyren, S. Thiel, A. Cavaglia et al. // *Science*. — 2007. — V. 317, no. 5842. — Pp. 1196–1199.

## ВЛИЯНИЕ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПРОВОДИМОСТЬ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА

В.А. Дыбов<sup>1</sup>, Ю.Е. Калинин<sup>2</sup>, А.А. Камынин<sup>3</sup>, М.А. Каширин<sup>4</sup>, В.А. Макагонов<sup>5</sup>,  
А.Е. Никонов<sup>6</sup>, Д.В. Сериков<sup>7</sup>, А.В. Ситников<sup>8</sup>  
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

В работе исследованы зависимости удельной электрической проводимости аморфных пленок  $\text{BiFeO}_3$  от величины напряженности электрического поля. Установлено, что для исследованных образцов электрическая проводимость не зависит от напряженности электрического поля до значения  $E = 2.1 \cdot 10^6$  В/м. Экспериментальные результаты обсуждаются в рамках модели инжекции носителей заряда из алюминиевого электрода в зону проводимости феррита висмута.

Ключевые слова: тонкие пленки, удельное электросопротивление, инжекция носителей заряда.

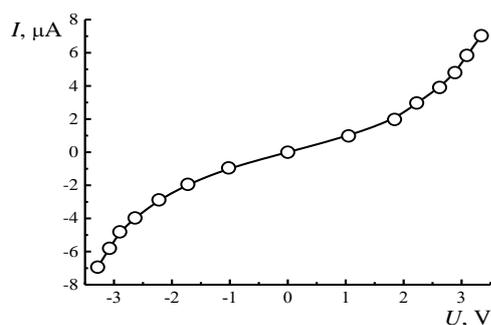
Феррит висмута относится к одному из популярных мультиферроиков со структурой перовскита. Кристаллический феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$  имеет высокие температуры сегнетоэлектрического ( $T_c = 1083$  К) [1] и магнитного ( $T_N = 673$  К) [2] упорядочения, т.е. обладает последовательностью фазовых переходов, сопровождающихся магнитоэлектрическими взаимодействиями [3]. С практической точки зрения феррит висмута вызывает повышенный интерес как материал для использования в спинтронике, сенсорной технике, устройствах хранения и записи информации [4].

Для изучения электрических свойств тонкопленочного  $\text{BiFeO}_3$  методом высокочастотного магнетронного распыления были синтезированы пленки толщиной 500 нм с контактами из алюминия. В процессе напыления в камеру подавался непрерывный поток аргона и кислорода, а скорость их потока регулировалась в соотношении 4:1. Подложка в процессе напыления не нагревалась. Оценка ее температуры дает значение не выше 150 °С. В качестве подложек использовали пластины необработанного монокристаллического кремния толщиной 350 мкм, имеющие естественный оксид.

Результаты рентгеноструктурного фазового анализа показали, что осажденные пленки синтезируемых структур являются аморфными.

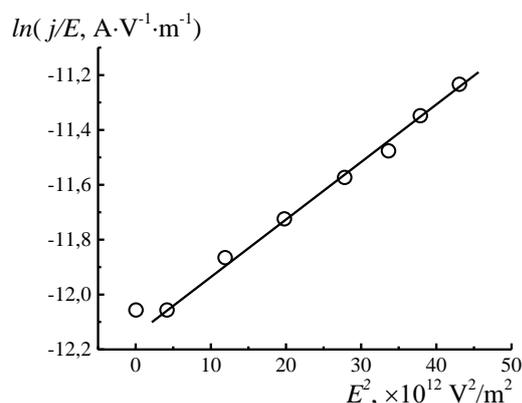
При измерении электрических свойств синтезированных структур в сильных электрических полях была использована автоматизированная установка на базе источника программируемого питания МОТЕСН. Процесс измерения и сбор экспериментальных данных осуществлялся в автоматическом режиме с помощью программного обеспечения, разработанного с использованием среды LabVIEW [5].

Вольтамперная характеристика (ВАХ) синтезированных пленок феррита висмута при комнатной температуре представлены на рис 1.



а)

Рисунок 1. Вольтамперная характеристика синтезированных структур на основе феррита висмута толщиной 60 нм (а) и композитных пленок на основе ниобата лития (б) при  $T = 294 \text{ K}$



б)

Рисунок 2. Вольтамперная характеристика при инжекции носителей заряда из алюминия в феррит висмута в координатах, соответствующих механизму термически облегчённого туннелирования

Анализ экспериментальной зависимости показал, что электрическая проводимость не зависит от напряженности электрического поля до значения  $E = 2.1 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ , определяется инжекцией носителей заряда из контакта в объем и переносом заряда в объеме материала (рис. 2).

Работа выполнена при поддержке грантов Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZGM-2020-007)

#### Литература

1. J.R. Teague, R. Gerson, W.J. James. *Solid State Commun* **8**(13), 1073 (1970). DOI: 10.1016/0038-1098(70)90262-0
2. Y.H. Chu, L.W. Martin, M.B. Holcomb, M. Gajek, S. Han, Q. He, N. Balke, C.-H. Yang, D. Lee, W. Hu, Q. Zhan, P.-L. Yang, A. Fraile-Rodríguez, A. Scholl, S.X. Wang, R. Ramesh. *Nature Mater* **7**, 478 (2008). DOI: 10.1038/nmat2184
3. P. Fischer, M. Polomska, I. Sosnowska, M. Szymanski. *J Phys C: Solid State Phys.* **13**(10), 1931 (1980). DOI: 10.1088/0022-3719/13/10/012
4. G. Catalan, J.F. Scott *Adv Mater* **21**, 2463 (2009). DOI: 10.1002/adma.200802849
5. Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Рыльков В.В., Королев К.Г., Рыжкова Г.С. Мемристорные свойства тонкопленочных нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{TiO}_2)_{100-x}$ ,  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{TiO}_2)_{100-x}$  // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2016. Т. 12. № 6. С. 4-10.

## Session 7. Applications

UDC 539.23

### **30 GHZ PHASE SHIFTER BASED ON BSTO/SiC STRUCTURE FOR MICROWAVE APPLICATION**

Tumarkin<sup>1</sup>, A. Altynnikov<sup>2</sup>, A.G. Gagarin<sup>3</sup>, T. Legkova<sup>4</sup>, R. Platonov<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Sc. D., professor, avtumarkin@yandex.ru

<sup>2</sup>PhD, associate professor, a.altynnikov@gmail.com

<sup>3</sup>PhD, associate professor, aggagarin@gmail.com

<sup>4</sup>graduate student, legkova\_tk@mail.ru

<sup>5</sup>PhD, associate professor, r.a.platonov@gmail.com

St. Petersburg State Electrotechnical University "LETI"

Ferroelectric phase shifter for high power microwave application based on SiC substrate was designed. Experimental sample of phase shifter was manufactured and experimentally investigated.

Key words: Thin films, ferroelectric, silicon carbide, phase shifter, microwave/

The perspective properties of ferroelectrics at microwaves such as high dielectric nonlinearity, low losses, fast switching time and possibility to work under the high level of operating power make them attractive to use in tunable microwave devices [1–3]. Due to the active development of networks of the millimeter wavelength range, the development of ferroelectric phase shifters is in demand. Phase shifter are key elements in the design of antenna with the possibility of beam scan, which are widely used in 5G systems, due to the high attenuation coefficient of the mm-wave signal. One of the requirements for such phase shifters is the stability of their operation at an increased level of microwave power. In the case of thin-film ferroelectric phase shifters, this requirement is difficult to fulfill. The use of dielectric substrates with low thermal conductivity value (alumina, sapphire, magnesium oxide), that commonly use in microwave devices/elements, is one of the reasons for the overheating of the active area of thin-film element [4,5]. In this work the design of thin film ferroelectric phase shifter based on high heat-conducting substrate SiC is presented.

Design of ferroelectric phase shifter is based on slot line structure. The design parameters of the phase shifter were calculated for operation at frequencies in the region of 30 GHz. Full wave analysis of frequency dependencies of phase shifter S-parameters and phase shift value was performed.

An experimental sample of the ferroelectric phase shifter was manufactured. Thin film of solid solution of barium-strontium titanite (BSTO) was used in phase-shifter design as one of the most perspective ferroelectric material for microwave application. BSTO films were deposited on SiC substrates by RF magnetron sputtering of a Ba<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>TiO<sub>3</sub> ceramic target. Oxygen was used as a working gas at a pressure of 2 Pa providing optimal conditions for thin film deposition, oxidation of sputtered atoms, and crystallization of perovskite phase.

The characteristics of phase shifter were measured. The total phase-shift value of measured slot-line phase shifter is  $\Delta\varphi (55\text{V}/\mu\text{m})=225$  deg at 30 GHz frequency while the figure of merit value is 25 deg/dB.

#### References

1. Ahmed, A. Electrically tunable materials for microwave applications/ I.A. Goldthorpe, A.K. Khandani// *Appl. Phys. Rev.* – 2015. -V. 2. – P. 011302.
2. Meyers, C.J.G. (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> tunable capacitors with RF commutation quality factors exceeding 6000/ C.R. Freeze, S. Stemmer, R.A. York// *Appl. Phys. Lett.* – 2016. -V. 109. – P.112902.
3. Meyers, C.J.G. Effect of BST film thickness on the performance of tunable interdigital capacitors grown by MBE/ C.R. Freeze, S. Stemmer, R.A. York// *Appl. Phys. Lett.* – 2017 -V.111. - P.262903.
4. Kozyrev, A. Nonlinear response and power handling capability of ferroelectric Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> film capacitors and tunable microwave devices/ Ivanov, A.; T. Samoiloва, O. Soldatenkov, K. Astafiev, L.C. Sengupta// *J. Appl. Phys.* – 2000.- V. 88. -P. 5334–5342.
5. Soldatenkov, O. Nonlinear properties of thin ferroelectric film-based capacitors at elevated microwave power/ T. Samoiloва, A. Ivanov, A. Kozyrev, D. Ginley, T. Kaydanova// *Appl. Phys. Lett.* – 2006. -V. 89. -P. 232901.

УДК 539.21

## ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВОЙ МАТРИЦЫ С СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

А.В. Тумаркин<sup>1</sup>, А.Г. Алтынников<sup>2</sup>, А.Г. Гагарин<sup>3</sup>, А.В. Дроздовский<sup>4</sup>,  
Р.А. Платонов<sup>5</sup>, А.Д. Иванов<sup>6</sup>

<sup>1</sup>д.т.н., профессор, avtumarkin@yandex.ru

<sup>2</sup>к.т.н., доцент, a.altynnikov@gmail.com

<sup>3</sup>к.т.н., доцент, aggagarin@gmail.com

<sup>4</sup>к.ф.-м.н., доцент, drozdovskiyav@gmail.com

<sup>5</sup>к.т.н., доцент, r.a.platonov@gmail.com

<sup>6</sup>аспирант, ale5039002@yandex.ru

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

Исследуются сегнетоэлектрические композиты на основе титаната бария-стронция и легкоплавкого стекла, введенных в ферритовую матрицу, их структурные и электрические свойства на сверхвысоких частотах.

Ключевые слова: Тонкие пленки, сегнетоэлектрик, феррит, СВЧ диапазон.

Сегнетоэлектрические (СЭ) материалы представляют большой интерес для сверхвысокочастотной (СВЧ) электроники из-за их нелинейного отклика на электрическое поле. Одним из путей улучшения функциональных характеристик СЭ материалов является создание композитных структур, сочетающих сегнетоэлектрики и ферриты. Такой подход позволяет управлять диэлектрической проницаемостью и потерями за счет изменения концентрации

сегнетоэлектрических включений в композите. Преимуществом подхода является возможность создания материалов с новыми свойствами: структур с целенаправленно формируемой дисперсионной характеристикой; структур с заданным распределением субмиллиметровых неоднородностей, определяющих их частотную и пространственную селективность при взаимодействии с электромагнитными волнами; структур с любой заданной диэлектрической проницаемостью со значениями от единиц до нескольких сотен для реализации сложных функциональных устройств СВЧ-электроники.

Целью данной работы является изучение возможностей создания сегнетоэлектрических композитных структур на основе титаната бария-стронция и легкоплавкого стекла, введенных в ферритовую матрицу, а также характеристика структурных и электромагнитных свойств полученных структур на сверхвысоких частотах.

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

Рентгенодифракционный анализ показал наличие в композите кристаллической фазы титаната бария-стронция состава  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ .

Для оценки электрофизических свойств ферритовой матрицы, содержащей сегнетоэлектрический композит, образцы феррита накладывались сверху на микрополосковую линию передачи с сопротивлением 50 Ом. Вся конструкция помещалась в однородное магнитное поле, создаваемое электромагнитом. Поле было направлено в плоскости образца, перпендикулярно микрополосковой линии передачи. При расчете параметров исследуемых структур сначала рассчитывался спектр резонансных частот однородного резонатора, определяемый произведением диэлектрической и магнитной проницаемостей. Определялась ширина спектра поглощения в зависимости от диэлектрической проницаемости. На основании совпадения ширины спектра поглощения определялась усредненная диэлектрическая проницаемость образцов. Затем в программе электродинамического моделирования Ansys HFSS была промоделирована измерительная ячейка в случае однородного диэлектрического резонатора с различным значением диэлектрических проницаемостей. Результаты моделирования в сопоставлении с результатами эксперимента показали рост диэлектрической проницаемости образцов от 14 до 80 с увеличением объема ферритовой матрицы, заполненного сегнетоэлектрическими включениями.

Таким образом, показана возможность реализации периодических структур на основе сегнетоэлектрического композита, внедренного в ферритовую матрицу, разработана технология их изготовления, исследованы электрические характеристики.

UDC 621.385.69

## **ELECTRICALLY TUNABLE POWER SPLITTER BASED ON THE FERROELECTRIC THIN FILM CAPACITORS**

R. Platonov<sup>1</sup>, A. Altynnikov<sup>2</sup>, A.M. Sosunov<sup>3</sup>, T. Legkova<sup>4</sup>, A. Tumarkin<sup>5</sup>

<sup>1</sup>PhD, associate professor, r.a.platonov@gmail.com

<sup>2</sup>PhD, associate professor, a.altynnikov@gmail.com

<sup>3</sup>graduate student, 3xempl@gmail.com

<sup>4</sup>graduate student, legkova\_tk@mail.ru

<sup>5</sup>Sc. D., professor, avtumarkin@yandex.ru

St. Petersburg State Electrotechnical University "LETI"

Electrically tunable power splitter based on ferroelectric capacitors was designed at ~2 GHz central frequency. It was shown that the power-splitting ratio can be changed corresponding to the value of the control voltage. Results of the experimental investigation are in good agreement with the simulation.

Key words: Tunable power splitter, thin films, ferroelectric, microwave circuit.

Tunable dielectrics with dependence of the dielectric constant over applied electric field, such as ferroelectrics, demonstrate a variety of implementation in microwave electronic. The most common examples of devices based on ferroelectric structures and elements are phase shifters [1], tunable filters [2,3] and delay lines [4]. Among the advantages of the ferroelectrics, there is one distinctive feature - high power handling capability [5,6]. This feature allows producing electrically tunable high power elements and devices at low cost. The tunable power splitter (TPS) was designed and experimentally investigated for proof-of-concept.

The TPS is based on two resonant branches with ferroelectric capacitors. Both branches have the same resonant frequency and quality factor and split power equally while control voltage is absence. During application of the control voltage to one of ferroelectric capacitors, the corresponding branch change its resonant frequency. The shifting of the resonance produces mismatching of the branch, while power flow through the second TPS branch increases. Thus, separate control over ferroelectric capacitors in the branches allow to select active branch and isolate another.

Since ferroelectric has continuous voltage-capacitance dependence, the TPS can provide continuous power splitting ratio depending on the applied control voltage to the capacitor.

The proposed TPS was designed at the central frequency of ~2 GHz. The experimental investigation demonstrated a good agreement with the simulation results.

This work is supported by the Russian Science Foundation under grant № 22-29-01607.

## References

1. Dragoman M. et al. Low-Voltage Phase Shifters Based on  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  Ferroelectrics Integrated with Phased Antenna Arrays //2018 48th European Microwave Conference (EuMC). – IEEE, 2018. – C. 950-953.
2. Lee V. et al. Intrinsically switchable frequency reconfigurable barium strontium titanate resonators and filters //IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. – 2017. – T. 65. – №. 9. – C. 3221-3229.
3. Vendik I. et al. Tunable microwave filters using ferroelectric materials //IEEE transactions on applied superconductivity. – 2003. – T. 13. – №. 2. – C. 716-719.
4. Kozyrev A. B. et al. Electrically controlled ferroelectric delay line //13th International Crimean Conference Microwave and Telecommunication Technology, 2003. CriMiCo 2003. – IEEE, 2003. – C. 481-482.
5. Kozyrev, A. Nonlinear response and power handling capability of ferroelectric  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  film capacitors and tunable microwave devices/ Ivanov, A.; T. Samoilova, O. Soldatenkov, K. Astafiev, L.C. Sengupta// J. Appl. Phys. – 2000.- V. 88. -P. 5334–5342.
6. Soldatenkov, O. Nonlinear properties of thin ferroelectric film-based capacitors at elevated microwave power/ T. Samoilova, A. Ivanov, A. Kozyrev, D. Ginley, T. Kaydanova// Appl. Phys. Lett. – 2006. -V. 89. -P. 232901.

UDC 539.23

## MULTILAYER STRUCTURES ON THE BASE OF FUNCTIONAL OXIDE MATERIALS ( $\text{BSTO}/\text{VO}_2$ ) FOR APPLICATION IN MICROWAVE ELECTRONICS

A.E. Komlev<sup>1</sup>, A.G. Altynnikov<sup>2</sup>, R.A. Platonov<sup>3</sup>, A.M. Sosunov<sup>4</sup>, I.D. Neustroev<sup>5</sup>

<sup>1</sup>PhD, associate professor, a.e.komlev@gmail.com

<sup>2</sup>PhD, associate professor, a.altynnikov@gmail.com

<sup>3</sup>PhD, associate professor, r.a.platonov@gmail.com

<sup>4</sup>graduate student, 3xempl@gmail.com

<sup>5</sup>student, neustroev.ilay@gmail.com

Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI"

The technology of multilayer structures based on ferroelectric ceramics and vanadium dioxide films is presented. The results of structural analysis and electrophysical parameters investigation are presented. The application of proposed multilayered structures in microwave electronic devices are considered.

Key words: ceramic, thin films, ferroelectric, vanadium dioxide, microwave devices.

The search for new tunable materials for application in microwave devices is an actual area of research at the present time [1,2]. The development of such materials based on multilayer compositions combining materials with various electrophysical properties is one of the most promising areas of this research. A feature of these materials is the possibility of independent control of their parameters by electrical, thermal, magnetic or optical impact. A classic example of such materials is artificial multiferroics [3,4]. In this work, the multilayer structures based on ferroelectric and vanadium dioxide were produced and investigated. These structures can be considered

as the basis for the development of tunable elements with independent control of dielectric permittivity value and resistance.

The formation of the ferroelectric-vanadium dioxide structure was performed by deposition of thin VO<sub>2</sub> film on ferroelectric ceramic substrate. The ceramic based on a solid solution of barium-strontium titanate (Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>) of composition  $x = 0.6$  with linear additives based on MgO was used in the experiment. The dielectric permittivity of ferroelectric ceramics was 440 with a tunability value of 1.3 at a field strength  $E = 4 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Vanadium dioxide films were deposited by magnetron sputtering in an oxygen-containing medium.

The experimental investigation of multilayered structures' electrophysical parameters was performed. Analysis of experimental data shows that multi-layered structures with independent control of dielectric permittivity value and resistance were successfully produced.

Obtained structures can be used in such elements and devices as varactors, phase shifters, tunable filters, holding lines, etc. Their implementation based on the ferroelectric-vanadium dioxide multilayered structures can significantly improve the characteristics—operating frequency range, power handling capability, Q-factor.

This work is supported by the Russian Science Foundation under grant № 22-29-01607.

#### References

1. Ahmed, A. Electrically tunable materials for microwave applications/ I. A. Goldthorpe, A. K. Khandani// Applied Physics Reviews. – 2015.- V.2(1). – P. 011302.
2. Raveendran, A. Applications of microwave materials: A review/ T. S. Mailadil, R. Sujith // Journal of Electronic Materials. – 2019. – V.48.5. – P. 2601-2634.
3. Ustinov, A. B. Dynamic electromagnonic crystal based on artificial multiferroic heterostructure/ A.V. Drozdovskii, A.A. Nikitin, A.A. Semenov et al.// Communications Physics. – 2019. - V.2(1). – P.1-7.
4. Semenov, A. A.. Artificial multiferroic structures based on barium-strontium titanate/ A.I. Dedyk, A.A. Nikitin, P.Y. Belyavskiy et al.// Journal of Materials Science. – 2016. -V.51(17).- P. 7803-7813.

УДК 537.9

## ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В СЕГНЕТОАКТИВНОМ ТВЁРДОМ РАСТВОРЕ $0.70\text{NaNbO}_3 - 0.20\text{KNbO}_3 - 0.10\text{CdNb}_2\text{O}_6$

М.О. Мойса<sup>1</sup>, К.П. Андрюшин<sup>2</sup>, И.А. Швецов<sup>3</sup>, А.Н. Рыбьянец<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Научный сотрудник, moysa@sfedu.ru

<sup>2</sup>Ведущий научный сотрудник, krandryushin@sfedu.ru

<sup>3</sup>Научный сотрудник, ishvecov@sfedu.ru

<sup>4</sup>Главный научный сотрудник, angybyanets@sfedu.ru

Научно-исследовательский институт физики Южного Федерального университета

В работе представлены результаты исследования диаграммы плотности переключения твёрдого раствора (ТР) состава  $0.70\text{NaNbO}_3 - 0.20\text{KNbO}_3 - 0.10\text{CdNb}_2\text{O}_6$ . Обнаружено

формирование двух областей диаграммы со скачкообразным изменением плотности переключения.

Ключевые слова: процессы переключения, бессвинцовая керамика, модель Прейзаха, диаграмма плотности переключения.

Как известно, переключение поляризации напрямую связано с гистерезисным поведением. Диаграмма плотности переключения (двойная смешанная производная поляризации по амплитуде и мгновенному значению приложенного электрического поля) позволяет определить, какая доля поляризационного отклика соответствует определенному полю для переключения поляризации, которую нельзя однозначно определить из простого измерения петель гистерезиса. Вышеуказанное помогает понять механизмы переключения поляризации, что лежит в основе применения сегнетоэлектрических устройств.

В качестве объекта исследования был выбран ТР состава  $(1-x-y)\text{NaNbO}_3 - x\text{KNbO}_3 - y\text{CdNb}_2\text{O}_6$  с  $y=0.10$ ,  $x=0.20$ . Образцы получены твердофазным синтезом в две стадии и спечены по обычной керамической технологии ( $T_{\text{синт.1}} = 1220 \text{ К}$ ,  $\tau_1 = 5 \text{ ч}$ ,  $T_{\text{синт.2}} = 1240 \text{ К}$ ,  $\tau_2 = 10 \text{ ч}$  и  $T_{\text{спек.}} = 1190 \text{ К}$ ,  $\tau_{\text{спек.}} = 2 \text{ ч}$ ).

Семейство петель диэлектрического гистерезиса получено посредством подачи синусоидального сигнала электрического поля на измерительном стенде STEP при комнатной температуре и частоте 50 Гц (кратковременное воздействие  $\sim 1$  цикл).

Плотность переключения получена с помощью выражения [1]:

$$\rho^-(E, E_m) = \frac{\partial^2 P^-}{\partial E \partial E_m}$$

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

Обратимость на диаграмме плотности переключения определяется выражением [2]:

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

На рисунке представлена диаграмма плотности переключения ТР  $0.70\text{NaNbO}_3 - 0.20\text{KNbO}_3 - 0.10\text{CdNb}_2\text{O}_6$ . Обнаружены два вида области диаграммы. Первая характеризуется пиком плотности с центром вблизи  $E_m = 16 \text{ кВ/см}$  и  $E = -11 \text{ кВ/см}$  с протяжением, параллельным оси  $E_m$ . Области второго типа характеризуются низкой плотностью переключения и располагаются при:  $E = -30 \div -11 \text{ кВ/см}$ ,  $E_m = 29 \text{ кВ/см}$ ;  $E = 9 \text{ кВ/см}$ ,  $E_m = 31 \text{ кВ/см}$ ;  $E = -7 \div -4 \text{ кВ/см}$ ,  $E_m = 20 \text{ кВ/см}$ . Данный эффект может быть связан с временной зависимостью переключения поляризации. Обратимые составляющие плотности переключения преимущественно локализованы при  $E_m = 18,9 \text{ кВ/см}$ ,  $E = (14 \div 16) \text{ кВ/см}$ .

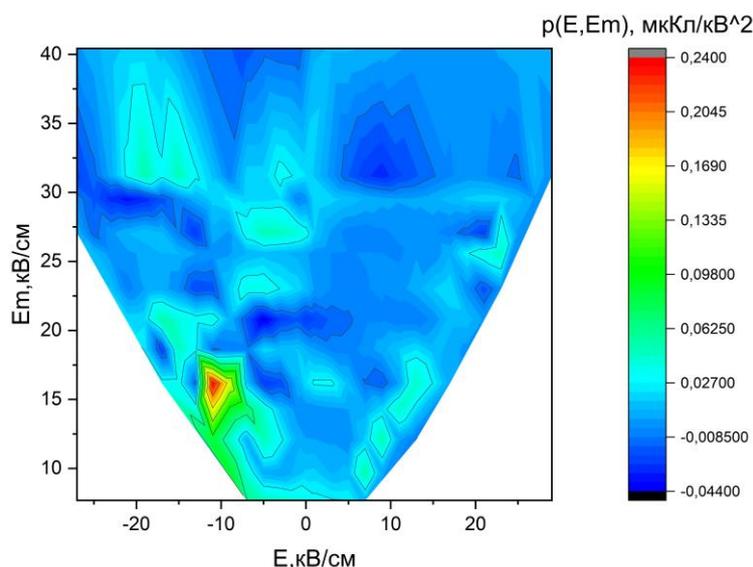


Рисунок. Диаграмма плотности переключения ТР  $0.70\text{NaNbO}_3 - 0.20\text{KNbO}_3 - 0.10\text{CdNb}_2\text{O}_6$  при комнатной температуре

Полученные результаты могут быть использованы 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 научный проект № (0852-2020-0032)/(БА30110/20-3-07ИФ)

#### Литература

1. Турик А.В. Экспериментальное исследование статистического распределения доменов в сегнетокерамике // Физика твёрдого тела. – 1963. – Т. 5. – Вып. 10. – С. 2922–2924
2. Fujii I. Thickness Dependence of Dielectric Nonlinearity of Lead Zirconate Titanate Films / Fujii I., Hong E., Trolier-McKinstry S // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. – 2010. – Vol. 57. – N. 8. – P. 1717–1723

УДК: 537.226.4

## МНОГОСЛОЙНЫЕ ЦИФРОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ И ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ С ВКЛЮЧЕНИЕМ ПРОВОДЯЩИХ КОМПОНЕНТОВ

Д.И. Макарьев<sup>1</sup>, А.Н. Резниченко<sup>2</sup>, Н.А. Швецова<sup>3</sup>, А.Н. Рыбьянец<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Старший научный сотрудник, канд. физ.-мат. наук, [dmakarev@rambler.ru](mailto:dmakarev@rambler.ru)

<sup>2</sup> Научный сотрудник, [reznichenkoan@yahoo.com](mailto:reznichenkoan@yahoo.com)

<sup>3</sup> Аспирант, [yfnfif\\_71@bk.ru](mailto:yfnfif_71@bk.ru)

<sup>4</sup> Главный научный сотрудник, д-р физ.-мат. наук, [arybyanets@gmail.com](mailto:arybyanets@gmail.com)

ФГБОУ «Южный федеральный университет»

Получен цифровой материал в виде композита, состоящего из частиц пористой сегнетопьезокерамики и полимерной матрицы с включением металлических частиц.

Исследованы свойства данного материала, а также отдельно свойства полимерметаллической матрицы. Показано, что данная матрица обладает высокой локальной проводимостью. Это обеспечивает электрический контакт между частицами пористой пьезокерамики, что является основным фактором, обеспечивающим наличие пьезосвойств у данного композита.

Ключевые слова: аддитивные технологии, проводимость, цифровые пьезоматериалы, композиты, пористая пьезокерамика.

Развитие аддитивных технологий или технологий трехмерной печати в последнее время создает возможность разработки методов изготовления пьезоэлементов на основе одной из таких технологий [1]. Для этого требуется на первом этапе отобрать наиболее подходящую аддитивную технологию, адаптировать ее под производство пьезоэлементов и разработать соответствующий цифровой материал, при помощи которого можно будет печатать элементы с использованием данной аддитивной технологии. В качестве опорной мы выбрали технологию послойного склеивания порошков. Эта технология позволяет создавать изделия, состоящие из металлических, керамических и других твердых частиц, помещенных в полимерную матрицу. В качестве твердых частиц мы взяли частицы пористой сегнетопьезокерамики, а матрица была создана на основе акрилового полимера [2]. Однако наличие неустраняемых полимерных прослоек между частицами пьезокерамики препятствовало появлению пьезосвойств у такого материала. Данное препятствие могло быть устранено, если бы прослойки имели эквипотенциальную поверхность, тем самым обеспечивался бы электрический контакт между составляющими композит частицами пористой пьезокерамики. Это означает, что прослойки должны быть проводящими. При этом должны согласовываться два конфликтующих фактора. С одной стороны, полимерная матрица должна быть достаточно проводящей в тонком слое, чтобы обеспечить электрический контакт между частицами. С другой стороны, проводимость полимерной матрицы в слоях, сопоставимых с размером пьезокерамических частиц должна быть достаточно низкой, чтобы матрица в объеме имела диэлектрические свойства.

Нам удалось создать такой материал путем внесения в матрицу металлических частиц определенных размеров и нужных концентраций. Действительно, частицы в полимере способны слипаться в проводящие кластеры или цепочки. Вероятность появления цепочки или кластера, состоящего из  $n$  частиц, зависит от концентрации частиц в полимере и самого числа частиц  $n$ . До достижения концентраций проводящих частиц, близких к порогу перколяции, наблюдается обратная зависимость вероятности появления кластера, состоящего из  $n$  частиц от этого числа частиц  $n$ . Чем больше частиц в кластере, тем меньше вероятность его появления. Таким образом, вероятность появления малого проводящего кластера, обеспечивающего локальный электрический контакт в тонком слое между двумя соседними частицами пьезокерамики во много раз выше, чем вероятность появления большого кластера, способного закоротить

внешние электроды образца или создать эквипотенциальную поверхность вокруг частицы пьезокерамики.

Таким образом удается создать полимерметаллическую матрицу с нужными свойствами. Были изготовлены образцы пьезокомпозитов с частицами пористой пьезокерамики ПКР-1 с пористостью от 20% до 40% и характерным размером 1 - 3 мм. Концентрация металлических частиц размером от 10 до 40 мкм составляла 3.6% объемной доли композита. Такие образцы обладали пьезосвойствами. Значения пьезомодулей у образцов составляло 10 - 15% от соответствующих значений исходной пьезокерамики.

Работа выполнена при поддержке научного проекта № Г30110/22-01-ЭП в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

#### Литература

1. Шишковский И.В. Основы аддитивных технологий высокого разрешения / И.В. Шишковский. – Санкт-Петербург: ООО «Издательство «Питер», 2016
2. Макарьев Д.И. О возможности создания цифровых пьезоматериалов на основе смесевых композитов «пьезокерамика-полимер» / Д.И. Макарьев, А.Н. Рыбьянец, Г.М. Маяк // Письма в ЖТФ. - 2015. - Т. 41. - Вып. 7. - С. 22-27.

УДК 537.226.4, 537.312.7

## **МЕМРИСТОР НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА ПОЛИАНИЛИН/ПОЛИВИНИЛДЕНФТОРИД-ТРИФТОРЭТИЛЕН**

А.В. Будаев<sup>1</sup>, В.Э. Мельниченко<sup>2</sup>, А.В. Сумароков<sup>3</sup>, Н.А. Емельянов<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Аспирант, budartem@mail.ru

<sup>2</sup>Аспирант, vasiliyerikovich@gmail.com

<sup>3</sup>Студент, sumarokov.tolik@yandex.ru

<sup>4</sup>Доцент кафедры физики и нанотехнологий, emelianov@kursksu.ru  
ФГБОУ ВО «Курский государственный университет»

В работе представлены результаты исследования мемристивных свойств двуслойного полимерного композита полианилин/поливинилденфторид-трифторэтилен, переключение между резистивными состояниями в котором осуществляется путём изменения направления сегнетоэлектрической поляризации наноразмерных включений, находящихся в аморфной матрице. Показано, что изменение подхода к формированию интерфейса между указанными полимерами позволяет существенно увеличить площади петель гистерезиса вольт-амперных характеристик, что приводит к увеличению соотношения  $I_{on}/I_{off}$  для исследуемых структур при более низких управляющих напряжениях.

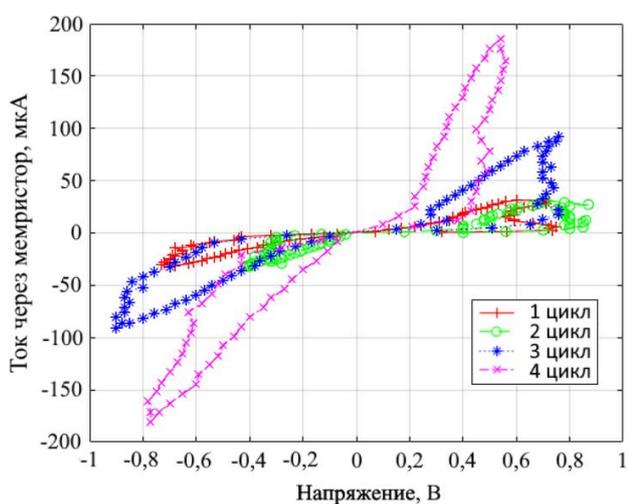
Ключевые слова: мемристор, полианилин, поливинилденфторид-трифторэтилен.

Создание мемристоров на основе полимеров не только достаточно простой и дешевой способ получения паритетных характеристик, как у неорганических мемристоров, но также полимерные мемристоры имеют более высокую биосовместимость, что дает возможность использовать их в нейроморфной инженерии, в том числе для создания биосовместимых нейроэлектронных

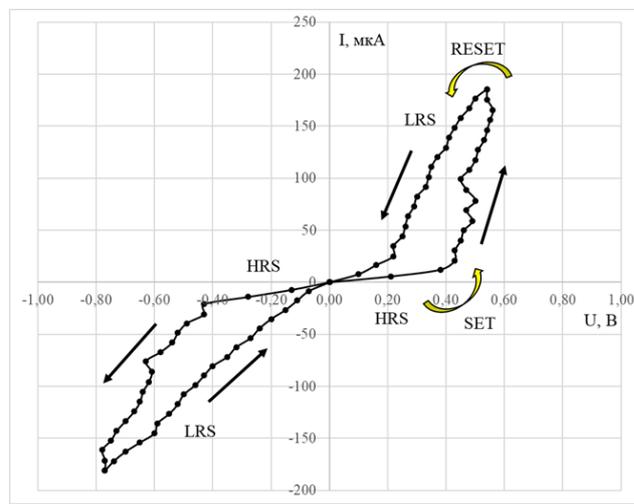
интерфейсов и аналоговой схемотехнической реализации нейросетей [1].

В работе [2] показано, что основной причиной деградации мемристивных свойств исследуемых структур являлся наблюдаемый фазовый переход в слое поливинилиденфторид-трифторэтилена (P(VDF-TrFE)) из сегнетоэлектрической  $\beta$ -фазы в параэлектрическую  $\alpha$ -фазу под действием джоулева тепла, выделяющегося при протекании тока через межфазный интерфейс. Также это связано с использованием полистирола в качестве матрицы для частиц полианилина, что приводило к дополнительному нагреву межфазных границ в этом слое.

Таким образом, поскольку структура интерфейса полимеров оказывает решающее влияние на деграционные процессы, был использован новый подход к её формированию: свежеприготовленный солянокислый полианилин прессовался с помощью металлического пуансона при давлении 20 МПа в виде таблетки. На полученный слой полианилина наносили методом из капли P(VDF-TrFE), растворенный в ацетонитриле, и сушили на воздухе при температуре 25 °С. С помощью токопроводящего клея на основе серебра были сформированы электроды с двух противоположных сторон исследуемого образца. При измерении вольт-амперных характеристик (ВАХ) использовалась схема делителя напряжения, где для прямой ветки ВАХ плюс подключался к полианилину, а минус к P(VDF-TrFE), а для обратной – изменяли полярность подключения, так было проведено четыре цикла измерения, с интервалами между ними в 24 часа (рисунок а). Для этих циклов измерения ВАХ наблюдалось увеличение площади петель гистерезиса.



(а)



(б)

Рисунок. ВАХ мемристора для 4-х последовательных циклов резистивного переключения (а), ВАХ 4-го цикла резистивного переключения мемристора

В диапазоне от 0 В до 0,43 В данный мемристор (рисунок б) демонстрировал состояние высокого сопротивления (HRS, соответствующее состоянию OFF), и наблюдалось постепенное увеличение тока при увеличении

напряжения. Резкое снижение сопротивления от HRS до низкоомного состояния (LRS, соответствующее состоянию ON) происходило при напряжении около 0,5 В [3, 4].

Увеличение площади петель гистерезиса вольт-амперных характеристик свидетельствует о росте соотношения протекающих через мемристор токов  $I_{on}/I_{off}$  (180/20 мкА) при низких управляющих напряжениях, что может быть обусловлено ростом содержания сегнетоэлектрической  $\beta$ -фазы в слое P(VDF-TrFE) под действием внешнего электрического поля [5].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90126.

#### Литература

1. Ali S. et al. Memristor Fabrication Through Printing Technologies: A Review //IEEE Access. – 2021.
2. Деградация мемристивных свойств интерфейса PANI-полистирол/PVDF-TrFE в ходе циклов резистивного переключения / А. В. Будаев, Р. Н. Беленьков, В. Э. Мельниченко [и др.] // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2019. – Т. 9. – № 4(33). – С. 63-75. – EDN DRCVVH.
3. Zhou Z. et al. Transient and flexible polymer memristors utilizing full-solution processed polymer nanocomposites //Nanoscale. – 2018. – Т. 10. – №. 31. – С. 14824-14829.
4. Lanza M. et al. Recommended methods to study resistive switching devices //Advanced Electronic Materials. – 2019. – Т. 5. – №. 1. – С. 1800143.
5. Tansel T. Effect of electric field assisted crystallisation of PVDF-TrFE and their functional properties // Sensors and Actuators A: Physical. 2021. Vol. 332 – P. 113059.

УДК 537.9

## **ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СЕГНЕТОЭЛАСТИКОВ С ПОЛНОСИММЕТРИЧНЫМ ПАРАМЕТРОМ ПОРЯДКА: КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДАМИ ЭКВИВАРИАНТНОЙ ТЕОРИИ КАТАСТРОФ**

С.В. Павлов

Доцент, swcusp@mail.ru

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Методами теории катастроф, учитывающих симметрию термодинамической системы, построены феноменологические модели фазовых переходов в собственных и псевдособственных сегнетоэластиках для взаимодействующих параметров порядка, один из которых инвариантен относительно всех преобразований симметрии кристалла (полносимметричный). Проведена классификация моделей по числу управляющих параметров, зависящих от внешних термодинамических условий.

Ключевые слова: сегнетоэластик, фазовые переходы, феноменологическая модель, теория катастроф, эквивариантные векторные поля.

В собственных сегнетоэластиках параметрами порядка (ПП) являются комбинации тензоров спонтанной деформации – симметричных тензоров

второго ранга. При этом некоторые ПП инвариантны относительно всех элементов симметрии кристалла, например  $\xi = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$  или  $\xi = \varepsilon_{zz}$ . Целый рациональный базис инвариантов (ЦРБИ) такого полносимметричного ПП состоит из единственного инварианта  $I = \xi$ , а группа симметрии  $L = C_1$  (1). Анализ моделей с одним полносимметричным ПП сводится к рассмотрению многообразия катастрофы сборки  $A_3$  [1]. Большой интерес представляют модели с взаимодействующими ПП, один из которых полносимметричный, а второй имеет нетривиальную L-группу. Так, в некоторых сегнетоэластиках, например в парателлурите [2], ПП имеют вид  $\eta = (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})/\sqrt{2}$ ,  $\xi = \varepsilon_{zz}$ .

Применение методов теории катастроф с использованием эквивариантных векторных полей позволяет не только строить структурно устойчивые феноменологические модели фазовых переходов, но и проводить классификацию моделей по числу параметров, варьируемых в эксперименте. При этом исходными данными служат только ЦРБИ и число управляющих параметров, зависящих от внешних термодинамических величин (температуры, давления, химпотенциалов примесей и т. д.). На основе такого применения ранее построены и классифицированы феноменологические модели с двух- и трехкомпонентными ПП с числом управляющих параметров  $c \leq 5$  [3].

В данной работе проведено построение и классификация моделей с двумя взаимодействующими однокомпонентными ПП  $\eta$  и  $\xi$ , образующих составной ПП с  $L = C_s \oplus C_1$  с ЦРБИ из двух инвариантов  $J_1 = \eta^2$ ,  $J_2 = \xi$  методами эквивариантной теории катастроф.

Результаты такой классификации приведены в таблице. В первом столбце указано число управляющих параметров  $c$ , зависящих от условий на термостате, во втором – термодинамический потенциал  $\Phi$  в безразмерной математической форме, соответствующий данному числу управляющих параметров, причем  $\kappa_i$  – модули, феноменологические коэффициенты, которые не варьируются. Варьирование модулей изменяет топологию фазовой диаграммы.

Поскольку модели содержат полносимметричный ПП, наименьшая коразмерность (число управляющих параметров) модели равна 4. В третьем столбце приведено число невырожденных критических точек  $\mu$ , на которые распадается вырожденная критическая точка.

Таблица

Феноменологические модели с  $L = C_s \oplus C_1$

$c$	$\Phi$	$\mu$
4	$a_1 J_1 + b_1 J_2 + b_2 J_2^2 + c_1 J_1 J_2 + J_1^2 + \kappa_1 J_1 J_2^2 + J_2^4$	6
7	$a_1 J_1 + a_2 J_1^2 + b_1 J_2 + b_2 J_2^2 + c_1 J_1 J_2 + c_2 J_1 J_2^2 + c_3 J_1^2 J_2 + J_1^3 + \kappa_1 J_1^2 J_2^2 + J_2^4$	9
7	$a_1 J_1 + b_1 J_2 + b_2 J_2^2 + b_3 J_2^3 + b_4 J_2^4 + c_1 J_1 J_2 + c_2 J_1 J_2^2 + J_1^2 + \kappa_1 J_1 J_2^3 + \kappa_2 J_1 J_2^4 + J_2^6$	10
12	$a_1 J_1 + a_2 J_1^2 + b_1 J_2 + \sum_{i=1}^4 b_i J_2^i + c_1 J_1 J_2 + c_2 J_1 J_2^2 + c_3 J_1^2 J_2 + c_4 J_1 J_2^3 + c_5 J_1^2 J_2^2 + c_6 J_1 J_2^4 + J_1^3 + \kappa_1 J_1^2 J_2^3 + \kappa_2 J_1^2 J_2^4 + J_2^6$	15

Анализ моделей показывает, что области фазовой диаграммы фазы  $(0, \xi)$  в моделях определяются многообразиями элементарных катастроф  $A_3$  и  $A_5$  [1], а сами модели можно рассматривать как частные случаи  $\min$ -функций  $Y_{2r,2q}$  [4] с  $r \geq 0$  и  $q \geq 0$ .

#### Литература

1. Постон Т. Теория катастроф и ее приложения / Т. Постон, И. Стюарт. М, Мир. 1980. — 608 с.
2. Гуфан А.Ю. Полносимметричный параметр порядка в феноменологической теории фазовых переходов. Сегнетоэластики / А.Ю. Гуфан // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2007. — Т. 132 — № 1(7). — С. 138–149.
3. Павлов С.В. Методы теории катастроф в феноменологии фазовых переходов. / С.В. Павлов— М.: ИНФРА-М, 2020. — 176 с.
4. Васильев В.А. Асимптотика экспоненциальных интегралов, диаграмма Ньютона и классификация точек минимума / В.А. Васильев // Функциональный анализ и его приложения — 1977. — Т.11. — № 3. — С. 1-11.

УДК 537.1

## ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА КОНТАКТОВ И БОРА НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ В СТРУКТУРАХ СОДЕРЖАЩИХ НИОБАТ ЛИТИЯ

А.В. Ситников<sup>1</sup>, Ю.Е. Калинин<sup>2</sup>, А.Е. Никонов<sup>3</sup>, С.И. Войтов<sup>4</sup>,  
А.Р. Шакуров<sup>5</sup>, В.В. Рыльков<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Д-р физ.-мат. наук, профессор, sitnikov04@mail.ru

<sup>2</sup>Д-р физ.-мат. наук, профессор, kalinin48@mail.ru

<sup>3</sup>Аспирант, nikonov.sasha1994@gmail.com

<sup>5</sup>Аспирант, nikonov.sasha1994@gmail.com

<sup>6</sup>Аспирант, aleks.shakurov@mail.ru

<sup>7</sup>Д-р физ.-мат. наук, профессор, rylkov\_vv@nrcki.ru

<sup>1-6</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», Воронеж, 394026

<sup>1, 6</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182

В работе представлены результаты исследования влияния материала контактов и бора на ионную проводимость в структурах содержащих ниобат лития. Установлено, что в структурах  $Me/NK/Me$  и  $Me/NK/D/Me$ , где в качестве диэлектрической прослойки присутствует  $LiNbO_3$ , наблюдается остаточное напряжение после полевого воздействия на образцы. Это напряжение связано с процессом электромиграции ионов  $Li$ . Добавление  $B$  приводит к уменьшению эффекта за счет образования соединений  $B-Li$ . Замена  $Cu$  как материала нижнего электрического контакта на  $Cr$  уменьшает эффект из-за отсутствия растворения лития в хроме.

Ключевые слова: ниобат лития, композит, ионы лития, остаточное напряжение.

Мемристорные структуры были получены методом ионно-лучевого распыления с использованием масок соответствующих размеров рис.1. Исследовались следующие варианты структур:  $Cu/(Co_{50}Fe_{50})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ .

$x$ /Cu/ситалл,  $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cu}/\text{ситалл}$ ,  $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cu}/\text{ситалл}$ ,  $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cu}/\text{ситалл}$  и  $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ . Толщина композита варьировалась от 0,4 мкм до 0,2 мкм, толщина прослойки  $\text{LiNbO}_3$  составляла 15 нм, в случае ее осаждения из соответствующий мишени, и ~ 15 нм, если она формировалась путем самоорганизации в начальный момент напыления композита.

Измерение ВАХ исследуемых структур показало большое разнообразие зависимостей. От «классического» уменьшения сопротивления при приложении положительного смещения на верхнем электроде и увеличения при отрицательном напряжении для структур  $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cu}/\text{ситалл}$ , инверсного  $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cu}/\text{ситалл}$  и симметричного уменьшения сопротивления в высоких электрических полях  $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ .

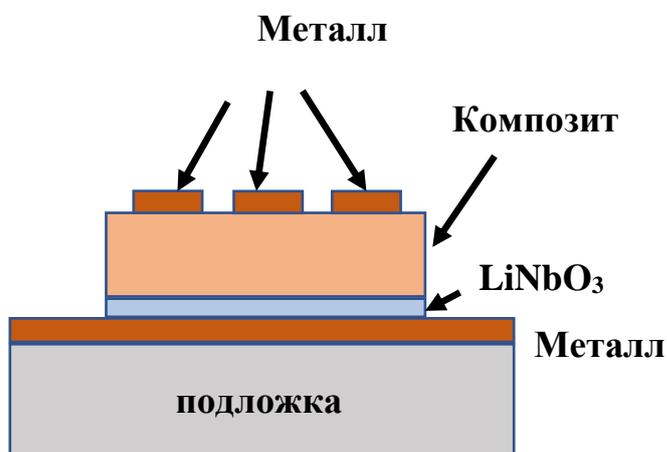


Рис. 1 Структура для измерения мемристорного эффекта

Нами обнаружено, что после кратковременного (60 сек) полевого воздействия на исследуемые структуры, они обладают высоким остаточным напряжением, которое спадает в течение продолжительного периода времени. Анализ величины максимального остаточного напряжения от состава композита и структурных особенностей исследуемых систем показал (рис.2), что данный эффект обусловлен электромиграцией ионов лития.

Как и в литий-ионных аккумуляторах, для возникновения эффекта зарядки необходимы два резервуара хранения атомов  $\text{Li}$  и электролит. В нашем случае в качестве резервуаров выступают медный электрод с возможностью растворения  $\text{Li}$  до 20% и оксид  $\text{Co}$  в составе композита с возможностью образования оксида  $\text{LiCoO}_2$ . Электролитом является прослойка  $\text{LiNbO}_3$ .

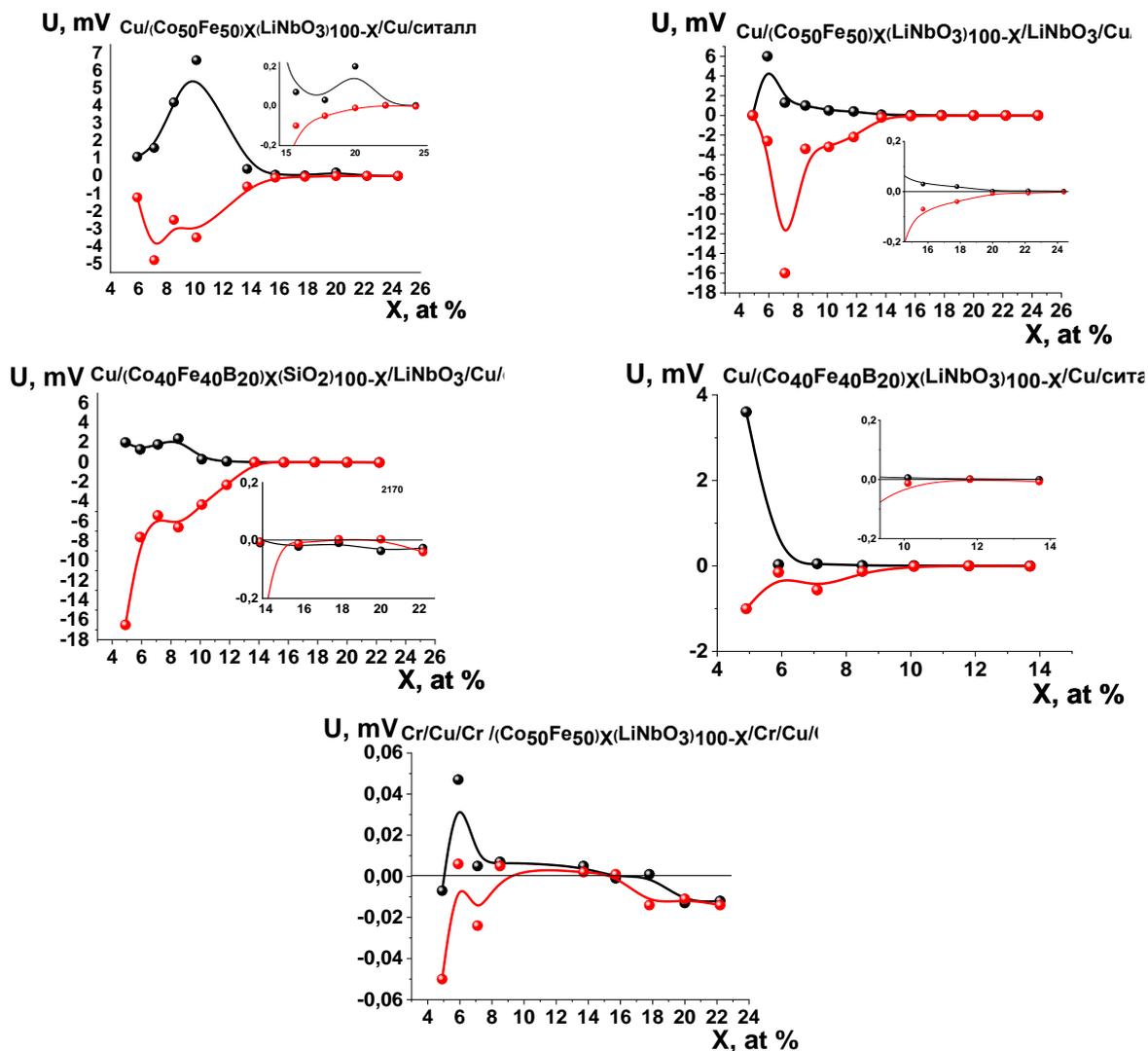


Рис.2. Концентрационные зависимости остаточного напряжения различных структур  $\text{Me}/\text{HK}/\text{Me}$  и  $\text{Me}/\text{HK}/\text{Д}/\text{Me}$

Добавление В уменьшает эффект из-за образования соединений В- $\text{Li}$ , а  $\text{Cr}$  на нижнем контакте препятствует накоплению атомов  $\text{Li}$ , так как не имеет с ним твердых растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-19-10233).

## СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В $\text{LiRh}_2\text{O}_4$

М.В. Таланов<sup>1</sup>, М.С. Аулов<sup>2</sup>, В.М. Таланов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ведущий научный сотрудник, mvtalanov@gmail.com

<sup>2</sup>Студент, aulov2002@mail.ru

<sup>3</sup>Профессор, valtalanov@mail.ru

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

<sup>2,3</sup>ФГАОУ ВО «ЮРГПУ (НПИ) имени М.И.Платова»

В работе предложено описание сегнетоэластического фазового перехода в сверхпроводнике со структурой шпинели  $\text{LiRh}_2\text{O}_4$  в рамках теории Ландау. Показано, что критический параметр порядка связан со смещениями атомов кислорода и упорядочиванием  $d$ -орбиталей родия.

Ключевые слова: Шпинель, сверхпроводимость, фазовый переход, орбитальное упорядочение, неприводимое представление.

$\text{LiRh}_2\text{O}_4$  – сверхпроводник со структурой шпинели (пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ). При температуре 230 К это вещество претерпевает структурный фазовый переход в тетрагональную фазу (пространственная группа  $I4_1/amd$ ) [1]. При дальнейшем понижении температуры до 170 К тетрагональная фаза превращается в орторомбическую фазу с пространственной группой  $Fddd$  [1]. Структурные превращения  $Fd\bar{3}m \leftrightarrow I4_1/amd \leftrightarrow Fddd$  генерируются двумерным неприводимым представлением (НП)  $\Gamma_3^+$  группы симметрии высокосимметричной исходной  $Fd\bar{3}m$  фазы. По этому представлению преобразуются компоненты параметра порядка  $\eta_1 = (1/\sqrt{6})(2u_{zz} - u_{xx} - u_{yy})$  и  $\eta_2 = (1/\sqrt{2})(u_{xx} - u_{yy})$ , где  $u_{ij}$  – компоненты тензора однородных деформаций растяжения (сжатия). НП  $\Gamma_3^+$  входит в состав механического представления на позициях Уайкоффа  $32e$ , которые в структуре шпинели занимают атомы кислорода. Кроме того, это критическое НП входит в состав орбитального представления структуры шпинели на позициях Уайкоффа  $16d$ , которые занимают атомы родия. Таким образом, структурный механизм образования низкосимметричных фаз родонита лития связан со смещениями атомов кислорода и упорядочиванием  $d$ -орбиталей родия. Нами построены картины деформаций полиэдров и типичные фазовые диаграммы для феноменологического потенциала Ландау шестой степени по компонентам параметра порядка ( $\eta_1, \eta_2$ ).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-22-00183).

### Литература

1. Okamoto Y. Band Jahn-Teller Instability and Formation of Valence Bond Solid in a Mixed-Valent Spinel Oxide  $\text{LiRh}_2\text{O}_4$  / Y. Okamoto, S. Niitaka, M. Uchida, T. Waki, M. Takigawa, Y. Nakatsu, A. Sekiyama, S. Suga, R. Arita, H. Takagi // Physical Reviews Letters. – 2008. – V. 101. - Iss. 8. - P. 086404(1-4).

Научное издание

10(15) МЕЖДУНАРОДНЫЙ СЕМИНАР  
ПО ФИЗИКЕ СЕГНЕТОЭЛАСТИКОВ

Материалы 10(15) международного семинара  
(г. Воронеж, 18-21 сентября 2022 г.)

Издается в авторской редакции

Подписано к изданию 19.09.2022.  
Объем данных 10 Мб.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»  
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84