

ISSN 0023-4761

Том 68, Номер 5

Сентябрь - Октябрь 2023



КРИСТАЛЛОГРАФИЯ



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, номер 5, 2023

Колонка главного редактора 675

ОБЗОРЫ

Акустооптическое взаимодействие в двуосных кристаллах
В. Я. Молчанов, М. И. Купрейчик, Н. Ф. Науменко, А. И. Чижиков, К. Б. Юшков, С. И. Чижиков 677

Рассеяние нейтронов в исследованиях сегнетоэлектриков, сегнетоэластиков и суперпротоников: структура, микроструктура и фазовые переходы
А. М. Балагуров, А. В. Белушкин, А. И. Бескровный, Б. Н. Савенко 697

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

Потеря кубической симметрии миллиметровыми кристаллами SrTiO_3 : проявления в спектрах ЭПР
Б. Ф. Габбасов, И. Н. Грачева, С. И. Никитин, В. А. Трепачков, Р. В. Юсупов 709

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Сегнетоэлектрик-релаксор $\text{PbNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$: синтез, структура, спектры комбинационного рассеяния и диэлектрическая восприимчивость
А. А. Левин, Т. А. Смирнова, Е. Д. Обозова, В. Г. Залесский, А. И. Федосеев, С. Г. Лушиников 722

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Гармонический анализ процесса переполаризации кристалла Rb_2ZnCl_4 в несоразмерной фазе
В. В. Горбатенко, Б. Н. Прасолов, С. А. Горбатенко, Н. В. Даценко 734

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Магнитоиндуцированные эффекты в сегнетоэлектрических кристаллах триглицинсульфата с примесью хрома
Е. С. Иванова, Е. А. Петржик, А. П. Еремеев, Р. В. Гайнутдинов, А. К. Лашкова, А. Г. Иванова, Т. Р. Волк 738

Низкочастотное внутреннее трение в кристаллах семейства дигидрофосфата калия
С. А. Гриднев 747

Перестройка структуры релаксора $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ в процессе электрического переключения
С. Б. Вахрушев, Ю. А. Бронвальд, С. А. Удовенко, Е. Ю. Королева, А. Ю. Молоков 754

Термоиндуцированные импульсные процессы в монокристаллах ниобата бария-стронция
Н. Н. Большакова, А. В. Бурцев, Б. Б. Педько, Е. М. Семенова 761

Рост сегнетоэлектрических доменов в полярном направлении
В. Я. Шур, Е. В. Пелегова, А. П. Турыгин, М. С. Кособоков, Ю. М. Аликин 767

Роль химического давления в формировании структуры и барокалорических свойств комплексных фторидов и оксифторидов
И. Н. Флёр, М. В. Горев, Е. В. Богданов, Н. М. Лапташ 776

Пространственная спин-модулированная структура мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0, 0.05$ и 0.100)
В. С. Покатилов, В. С. Русаков, А. М. Гапочка, А. С. Сигов 790

Расчет фононного спектра кристалла PbMnVO_4 в рамках теории функционала плотности

С. Н. Крылова

799

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

Изучение эффекта обратной магнитострикции в гетероструктурах ферромагнетик/сегнетоэлектрик с помощью расчетов из первых принципов

И. И. Гумарова, К. В. Евсеев, А. А. Камашев, Р. Ф. Мамин

809

НАНОМАТЕРИАЛЫ, КЕРАМИКА

Структура, микроструктура и свойства модифицированной керамики $(\text{Na,Sr})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

*Г. М. Калева, Е. Д. Политова, А. В. Мосунов, С. Ю. Стефанович,
Т. С. Ильина, Д. А. Киселев, Н. В. Садовская*

817

Диэлектрическая релаксация в наносегнетоэлектрике с несоразмерной фазой Rb_2ZnCl_4

*Л. Н. Коротков, Л. С. Стекленева, М. А. Панкова, А. И. Бочаров,
Е. Рысиакевич-Пасек*

826

Влияние взаимодействия компонент на фазовые переходы и диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов

*А. С. Сидоркин, Б. М. Даринский, С. Д. Миловидова, Л. Н. Коротков,
Г. С. Григорян*

832

КОЛОНКА ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

DOI: 10.31857/S0023476123700303, EDN: ENVEEX

Уважаемые читатели!

Редколлегия журнала “Кристаллография” продолжает публикацию тематических номеров, посвященных изучению структуры, состава и свойств как неорганических, так и органических веществ. Предлагаемый вашему вниманию выпуск содержит обзоры и оригинальные статьи ведущих ученых Российской Федерации по актуальным вопросам физики сегнетоэлектриков и родственных материалов.

Сборник приурочен к столетию со дня рождения заслуженного деятеля науки Российской Федерации, доктора физико-математических наук, профессора Льва Александровича Шувалова (1923–2004). В России и в мире вряд ли найдется специалист в области кристаллофизики, структурных фазовых переходов, физики сегнетоэлектриков, который не знал бы работ Л.А. Шувалова. Лидирующее место российской науки в данных областях физики конденсированных сред во многом обусловлено работами Л.А. Шувалова и его учеников.

Юность Л.А.Шувалова была прервана Великой Отечественной войной. Со школьной скамьи, по комсомольскому набору, Лев Александрович ушел на фронт в 1941 г. Участник боев под Москвой, Сталинградом и Орлом старшина Л.А. Шувалов закончил войну под Прагой. Он был награжден орденом “Красная звезда”, медалями, среди которых “За отвагу”. Экстерном сдал экзамены за первый курс, Л.А. Шувалов в марте 1946 г. поступил на физический факультет Московского университета и закончил его с отличием в 1950 г. Пять лет после окончания университета Л.А. Шувалов работал в институте “Гидропроект”, учась одновременно под руководством академика А.В. Шубникова в заочной аспирантуре Института кристаллографии АН СССР. В 1956 г. Л.А. Шувалов был принят на работу в Институт кристаллографии, где и протекала вся его дальнейшая деятельность. В 1961 г. он защищает кандидатскую диссертацию, а в 1971 г. — докторскую. В течение 20 лет Лев Александрович возглавлял созданную в 1972 г. лабораторию фазовых переходов. Многие годы он был заместителем главного редактора журнала “Кристаллография”, а с 1997 г. и до 2004 г. — главным редактором.

Л.А. Шуваловым с сотрудниками были выполнены работы, сыгравшие определяющую роль в

становлении кристаллографии и кристаллофизики сегнетоэлектриков, проведены исследования процессов импульсного переключения сегнетоэлектриков, имевшие важное значение для оценки перспектив их использования в запоминающих устройствах. Среди упомянутых работ можно особо отметить постановку и изящное решение с помощью принципа Кюри задач об изменении симметрии при сегнетоэлектрических, сегнетоферромагнитных и ферромагнитных фазовых переходах. Стали классическими работы по установлению общих закономерностей доменной структуры и ее влияния на макроскопические свойства кристаллов, создание кристаллофизической классификации сегнетоэлектриков — все они вошли в монографии и учебники. За эти результаты Л.А. Шувалов в 1976 г. был удостоен Государственной премии СССР.

Пионерские работы Л.А. Шувалова с сотрудниками сыграли важнейшую роль в превращении физики сегнетоэластиков в отдельный раздел физики конденсированных сред на стыке физики сегнетоэлектриков и физики структурных фазовых переходов.

Л.А. Шуваловым с сотрудниками был предложен и развит практически первый метод прямого изучения динамики доменов в коллинеарных (чистых) сегнетоэлектриках, который получил широкое применение. Авторы метода установили важнейшие закономерности переключения таких сегнетоэлектриков и особенности геометрии их доменной структуры в связи с реальным строением, что оказалось весьма важным для практического применения таких кристаллов в пировидиконах и других устройствах. За цикл работ по кристаллофизике (исследования сегнетоэластиков, сегнетоэлектрических структурных фазовых переходов и доменов) Л.А. Шувалову присуждена премия имени Е.С. Федорова.

Л.А. Шуваловым также открыт ряд новых сегнетоэлектриков, в том числе переходящих в сегнетофазу при гелиевых температурах, нового класса кристаллов с суперпротонной (протонной суперионной) проводимостью, а также соединений с квазидвумерным протонным стеклоподобным состоянием. Нельзя не упомянуть работы Л.А. Шувалова и его учеников по теории распространения объемных и поверхностных акустических волн в кристаллах и слоистых системах раз-

личной симметрии, развитию методов изучения реальной структуры сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков; изучению пьезоэлектрического эффекта и динамики фазовых превращений в протонных стеклоподобных соединениях типа KADP.

В настоящий сборник вошли работы друзей и учеников Льва Александровича, которые развивают начатые им исследования. Широкая география представленных здесь научных коллективов из ведущих научных центров Москвы, Санкт-Пе-

тербурга, Воронежа, Твери, Красноярска и др. отражает вклад Л.А. Шувалова в развитие физики сегнетоэлектриков и родственных материалов в России.

*Главный редактор,
президент НИЦ “Курчатовский институт”,
член-корреспондент РАН М.В. Ковальчук,*

*Приглашенные редакторы тематического выпуска:
академик РАН А.С. Сигов,
доктор физико-математических наук С.Г. Лушников*

АКУСТООПТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ДВУОСНЫХ КРИСТАЛЛАХ

© 2023 г. В. Я. Молчанов^{1,*}, М. И. Купрейчик^{1,2}, Н. Ф. Наumenко¹, А. И. Чижиков¹,
К. Б. Юшков¹, С. И. Чижиков¹

¹Университет науки и технологий МИСиС, Москва, Россия

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

*E-mail: aocenter@misis.ru

Поступила в редакцию 16.12.2022 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 10.07.2023 г.

Акустооптическое (АО) взаимодействие в оптически двуосных кристаллах представляет большой интерес благодаря разнообразию геометрий фазового синхронизма, обусловленному низкой симметрией акустических, оптических и фотоупругих свойств. Описано современное состояние исследований в области акустооптики двуосных кристаллов. Рассмотрены некоторые перспективные двуосные кристаллы орторомбической и моноклинной систем, представляющие практический интерес для создания АО-устройств. Проанализированы уникальные геометрии изотропной и анизотропной дифракции, существующие только в двуосных кристаллах, и приведен краткий обзор АО-приборов, созданных на основе таких кристаллов.

DOI: 10.31857/S0023476123600489, EDN: DKZBPS

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение
1. Акустические и оптические свойства кристаллов низших классов симметрии
1.1. Дифракция Фраунгофера в анизотропных средах
1.2. Акустические свойства кристаллов
1.3. Оптические свойства двуосных кристаллов
2. Фотоупругий и АО-эффект в орторомбических и моноклинных кристаллах
2.1. АО-качество кристаллов
2.2. Орторомбические кристаллы
2.3. Моноклинные кристаллы
3. Особые геометрии АО-взаимодействия
3.1. Основные типы анизотропной дифракции
3.2. Нетривиальные варианты изотропной дифракции
3.3. Некритичный фазовый синхронизм
4. Акустооптические устройства на основе двуосных кристаллов
4.1. АО-фильтры
4.2. АО-дефлекторы
4.3. АО-модуляторы и лазерные затворы
Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Акустооптика является одним из направлений современной оптоэлектроники, в котором широко используются кристаллические материалы в качестве среды взаимодействия ультразвуковых и электромагнитных волн. Анизотропия оптических, акустических и фотоупругих свойств используется для создания разнообразных геометрий акустооптического (АО) взаимодействия [1–11]. Среди первых АО-кристаллов были исследованы некоторые оптически двуосные кристаллы [3, 9, 10], а также проанализированы некоторые отличия основных характеристик АО-дифракции в двуосных кристаллах [11] от одноосных.

В последние годы растет интерес к применению в акустооптике орторомбических и моноклинных кристаллов. Это обусловлено их более низкой симметрией по сравнению с одноосными кристаллами, что обеспечивает принципиально новые геометрии взаимодействия света и звука. Двуосные кристаллы также широко применяются в нелинейной оптике и лазерной физике [12, 13]. Многие из кристаллов, изначально нашедших применение в качестве матриц активных сред или нелинейно-оптических кристаллов, впоследствии были исследованы на предмет АО-свойств.

В настоящем обзоре рассмотрено современное состояние исследований АО-взаимодействия в двусосных кристаллах орторомбической и моноклинной систем. Хотя многие описанные в обзоре особенности АО-дифракции справедливы и для триклинных кристаллов, такие кристаллы отдельно не рассматриваются из-за фактического отсутствия исследований их АО-свойств.

1. АКУСТИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ НИЗШИХ КЛАССОВ СИММЕТРИИ

1.1. Дифракция Фраунгофера в анизотропных средах

Дифракция волновых пучков в анизотропных средах впервые была рассмотрена в акустике кристаллов [14]. Аналогичные основополагающие результаты в оптике двулучепреломляющих сред включают в себя обобщение принципа Гюйгенса–Френеля на анизотропные среды [15, 16]. На основе векторной теории дифракции аналитически описано параксиальное распространение гауссова пучка в оптически одноосных кристаллах [17]. Экспериментальные исследования акустических свойств кристаллов АО-методом ведут историю с работ по визуализации поверхностей медленности [18]. Затем АО-измерение пространственной структуры акустических полей позволило измерить распределение интенсивности объемных акустических волн (ОАВ) [19].

Одним из факторов, которые оказывают существенное влияние на характеристики АО-устройств, является дифракционная расходимость акустического и оптического пучков. Величина дифракционной расходимости волнового пучка в анизотропной среде зависит от направления распространения в кристалле и определяется кривизной волновой поверхности в окрестности выбранного направления.

Рассмотрим волновой пучок, распространяющийся в анизотропной среде с центральным волновым вектором $\mathbf{k}_0$. Для слабо расходящегося волнового пучка выполняется условие $k_{\perp} \ll k_{\parallel}$, где $k_{\parallel}$ и $k_{\perp}$ — продольная и поперечная компоненты волнового вектора, $k_{\parallel}$ можно представить в виде разложения по малому параметру $\mathbf{q}_{\perp} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ [20–22]:

$$k_{\parallel} = k_0 - \frac{1}{V} \mathbf{g} \cdot \mathbf{q}_{\perp} - \frac{1}{2k} \mathbf{q}_{\perp} \cdot \hat{W} \mathbf{q}_{\perp}, \quad (1)$$

где линейный коэффициент равен отношению поперечной компоненты вектора групповой скорости $\mathbf{g}$ к его продольной компоненте, а квадратичный коэффициент $\hat{W}$ — планальный тензор, т.е. $\mathbf{s} \cdot \hat{W} \mathbf{s} = 0$, характеризующий дифракционную расходимость пучка конечной апертуры. Компоненты тензора $\hat{W}$ в трехмерном случае принимают вид

ненты тензора $\hat{W}$ в трехмерном случае принимают вид

$$W_{ij} = \delta_{ij} - s_i s_j + h_i h_j + \frac{\partial h_i}{\partial s_j}, \quad (2)$$

где $\mathbf{h}$ — поперечная компонента нормированного вектора групповой скорости $\mathbf{h} = \mathbf{g}/V - \mathbf{s}$. Первые два слагаемых в (2) описывают изотропную среду, а последние — вклад анизотропии.

Два ненулевых собственных значения W_1 и W_2 тензора $\hat{W}$ соответствуют собственным векторам, лежащим в плоскости, нормальной к волновому вектору $\mathbf{k}$. Произведение собственных значений тензора $K = W_1 W_2$ представляет собой гауссову кривизну поверхности медленности с коэффициентом V^{-2} .

В зависимости от главных значений тензора $\hat{W}$ волновую поверхность в окрестности направления $\mathbf{k}_0$ можно аппроксимировать эллиптическим параболоидом ($K > 0$), гиперболическим параболоидом ($K < 0$), параболическим цилиндром ($K = 0$) или конусом (W_1 или W_2 не определен). Большой интерес представляет поиск направлений с $K = 0$, вдоль которых происходит автоколлимация пучка в одном из его главных сечений. Кроме того, коэффициенты W_1 и W_2 определяют дифракционную длину пучка в анизотропной среде, т.е. расстояние от источника до границы дальней зоны дифракции [23]: для источника размером r_0 дифракционная длина в направлениях, соответствующих собственным векторам тензора $\hat{W}$, равна

$$L_i = k r_0^2 / |W_i|. \quad (3)$$

Амплитудное распределение поля как в ближней, так и дальней зоне дифракции зависит только от абсолютной величины коэффициентов W_1 и W_2 , а их знак определяет только геометрию фазового фронта волны [23].

Тензор $\hat{W}$ зависит только от материальных параметров этой среды и характеризует ее пространственные дисперсионные свойства. В отличие от вектора $\mathbf{h}$, отражающего степень линейной дисперсии, тензор $\hat{W}$ определяет “квадратичную дисперсию” и может быть назван тензором “квадратичных коэффициентов анизотропии”.

1.2. Акустические свойства кристаллов

Поверхность медленности ОАВ, $V^{-1}(\mathbf{s})$, находится как решение задачи на собственные значения тензора Кристоффеля $\hat{\Lambda}$, компоненты которого зависят от упругих c_{ijkl} , пьезоэлектрических e_{ijk}

и низкочастотных диэлектрических ϵ_{ij} констант кристалла [24, 25]:

$$\Lambda_{il} = c_{ijkl}s_js_k + \frac{\xi_i\xi_l}{\epsilon_0\epsilon_{mn}s_ms_n}, \quad (4)$$

где $\xi_l = e_{jkl}s_js_k$ — пьезовектор направления, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ Ф/м — диэлектрическая постоянная. Собственные векторы тензора $\hat{\Lambda}$ являются векторами смещения акустических мод $\mathbf{u}$.

Как известно, поверхность медленности состоит из трех полостей, относящихся к квазипродольной и двум квазисдвиговым модам, распространяющимся в заданном направлении с различными скоростями $V_{(1)} \geq V_{(2)} \geq V_{(3)}$ и взаимно ортогональными векторами смещения $\mathbf{u}$; индексы в скобках обозначают номер моды ОАВ. Каждая из мод характеризуется своей дифракционной расходимостью. Равенство скоростей двух мод соответствует направлению акустической оси. Акустические оси существуют во всех известных кристаллах, хотя теоретически возможны такие наборы упругих констант в низкосимметричных кристаллах, при которых акустических осей не существует [26–29]. В подавляющем большинстве кристаллов существует вырождение только между двумя квазисдвиговыми модами, т.е. $V_{(2)} = V_{(3)}$. Вырождение квазипродольной и квазисдвиговой волн, т.е. $V_{(1)} = V_{(2)}$, тоже возможно и существует, например, в самом распространенном из АО-кристаллов — парателлурите TeO_2 [30–32]. Другим известным кристаллом, в котором существует вырождение двух быстрых мод, является орторомбический формиат кальция $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ [27].

Для нахождения тензора дифракции ОАВ удобно воспользоваться выражением (2). Вектор групповой скорости в пьезоэлектрическом кристалле находится из выражения [33]:

$$g_i = \frac{1}{\rho V} \left[c_{ijkl}u_ju_k s_l + G(e_{ijk}s_js_k + e_{kij}s_ku_j) - G^2\epsilon_{ij}s_j \right], \quad (5)$$

где ρ — плотность, $G = \xi_l u_l (\epsilon_0 \epsilon_{mn} s_m s_n)^{-1}$. Далее для вычисления тензора $\hat{W}$ используется нормированная поперечная компонента $\mathbf{h}$ вектора $\mathbf{g}$ и выполняется численное дифференцирование по вектору $\mathbf{s}$.

На рис. 1, 2 показаны свойства ОАВ в кристаллах йодноватой кислоты $\alpha\text{-HIO}_3$ и калий-иттриевого вольфрамата $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$. На рисунках приведены стереографические проекции фазовой скорости V , угла сноса энергии χ и коэффициента дифракции K . В орторомбическом кристалле плоскости x_1x_2 , x_1x_3 и x_2x_3 являются плоскостями симметрии акустических свойств; в моноклинном кристалле осью симметрии второго порядка

является ось x_2 , а плоскостью симметрии — x_1x_3 . В направлении акустических осей конического типа $K \rightarrow \infty$, следовательно, наблюдается максимальное сгущение изолиний на графиках коэффициентов дифракции. Отметим, что в кристалле $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ существует область направлений, в которой одновременно $W_1 < 0$ и $W_2 < 0$ для медленной квазисдвиговой ОАВ [34].

Направления вблизи конических осей интересны тем, что в их окрестности поле поляризаций сингулярно, причем локальные топологические свойства волновых поверхностей и поля поляризаций имеют универсальное описание для акустических и оптических волн [35, 36]. Одним из свойств этой сингулярности является сильная зависимость АО-свойств кристаллов от направления, поскольку поляризации как акустических, так и оптических мод определяют эффективность АО-дифракции, как будет показано в разд. 2.2.

Известно определение акустических коэффициентов анизотропии как коэффициентов степенного ряда разложения волнового числа по углам [14, 19]. В ряде работ для количественной оценки анизотропии ОАВ был введен параметр, равный отношению ширины лучевого спектра, т.е. угла раствора векторов групповой скорости, к ширине углового спектра плоских волн [37, 38]. Данная величина зависит от конкретной геометрии пьезоэлектрического преобразователя и выбранной частоты ультразвука. Кроме того, ее расчет дает правильные значения коэффициентов расходимости только в том случае, если рассматриваемая плоскость сечения пучка совпадает с одной из плоскостей главных кривизн поверхности медленности, т.е. только для направлений вектора волновой нормали $\mathbf{s}$, лежащих в плоскости симметрии. Использование тензора $\hat{W}$ является более общим подходом и позволяет найти направления плоскостей главных кривизн поверхности медленности для произвольных $\mathbf{s}$, так как эти плоскости определяются собственными векторами $\hat{W}$.

1.3. Оптические свойства двуосных кристаллов

Оптические и диэлектрические свойства кристаллов определяются тензором диэлектрической проницаемости $\hat{\epsilon}$ на оптических частотах, связывающим вектор электромагнитной индукции с вектором напряженности: $D_i = \epsilon_{ij}E_j$. Для анализа АО-взаимодействия используют диэлектрическую систему координат, которая в орторомбическом кристаллах совпадает с кристаллографической; в моноклинных кристаллах одна из диэлектрических осей совпадает с осью симметрии второго порядка, а две другие оси лежат в плоскости симметрии и произвольно повернуты относи-

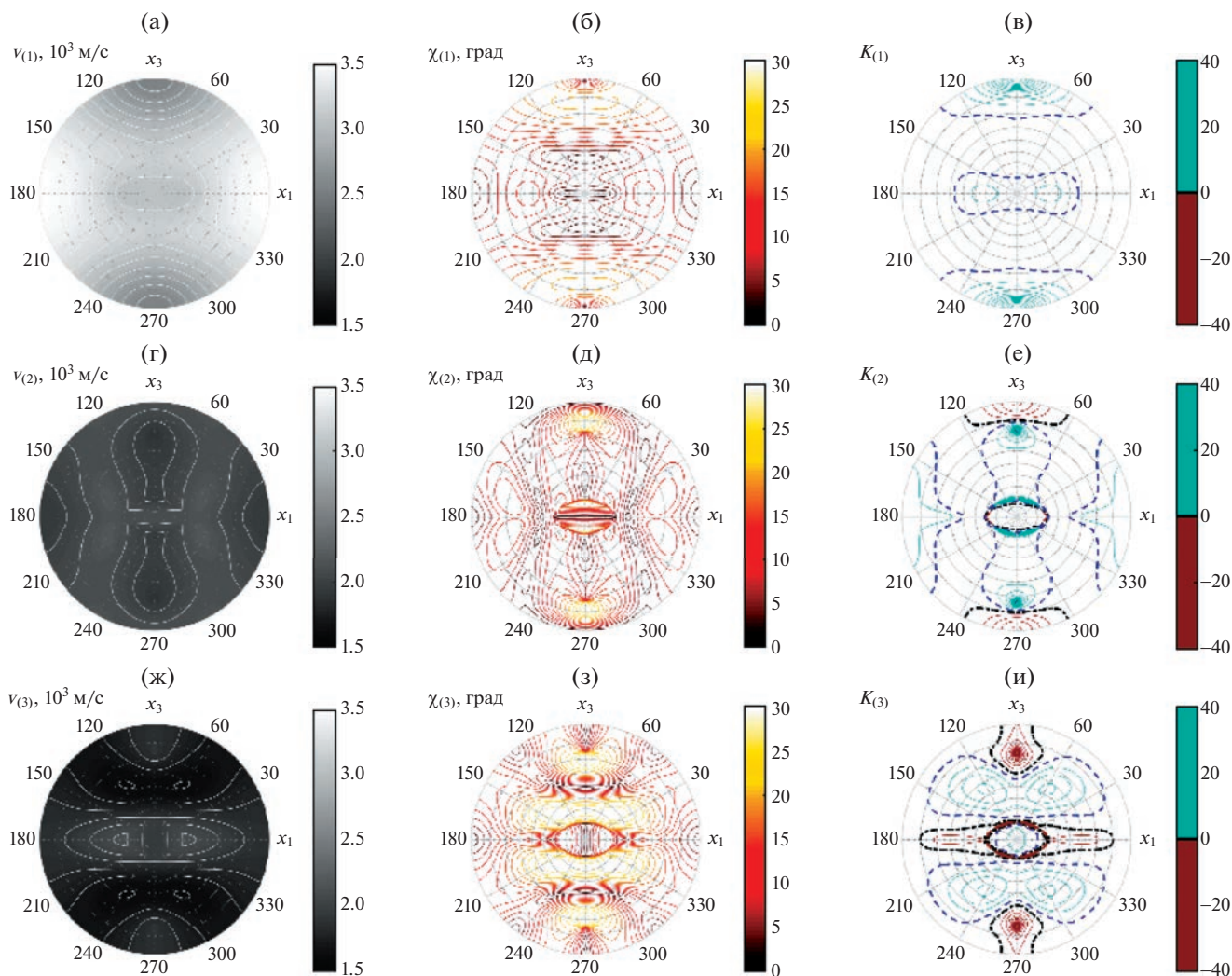


Рис. 1. Акустические свойства орторомбического кристалла α - HfO_3 в стереографической проекции на плоскость x_1x_3 : а, г, ж — фазовая скорость, изолинии построены через 100 м/с; б, д, з — угол сноса энергии, изолинии построены через 2° ; в, е, и — коэффициент дифракции упругой волны, изолинии построены с интервалом 1; штрихпунктирные линии — изолинии уровня $K = 0$, штриховые линии — изолинии уровня $K = 1$. Моды ОАВ: а—в — квазипродольная, г—е — быстрая квазисдвиговая, ж—и — медленная квазисдвиговая.

тельно кристаллографических осей. Дисперсия показателей преломления в моноклинных кристаллах включает в себя, в том числе, поворот диэлектрических осей вокруг оси x_2 . В моноклинных кристаллах возможны две различных ориентации поверхности показателей преломления. Если ось x_2 соответствует диэлектрической оси N_m , то плоскость диэлектрических осей совпадает с плоскостью симметрии x_1x_3 , а если ось x_2 соответствует одной из осей N_p или N_g , плоскость оптических осей параллельна оси симметрии кристалла.

Для вычисления основных характеристик АО-взаимодействия находят показатели преломления n и векторы поляризации $\mathbf{d}$ взаимодействующих волн методом эллипсоида показателей преломления [39]. В данном методе используется по-

перечная компонента тензора диэлектрической непроницаемости $\hat{\eta} = \hat{\varepsilon}^{-1}$. Собственные векторы поперечного тензора непроницаемости, $\mathbf{d}^{(1)}$ и $\mathbf{d}^{(2)}$, сортируются по убыванию фазовых скоростей: $n_{(1)} \leq n_{(2)}$. Зависимости $n_{(1)}(\mathbf{s})$ и $n_{(2)}(\mathbf{s})$ описывают двуполостную поверхность показателей преломления с коническими точками вырождения при $n_{(1)} = n_{(2)}$ — оптическими осями. При учете поглощения кристалла происходит расщепление оптических осей кристалла [40], что может менять конфигурацию приосевых геометрий АО-взаимодействия. Существенные изменения таких геометрий также будут иметь место в оптически активных кристаллах. Возможность применения таких геометрий АО-взаимодействия для управ-

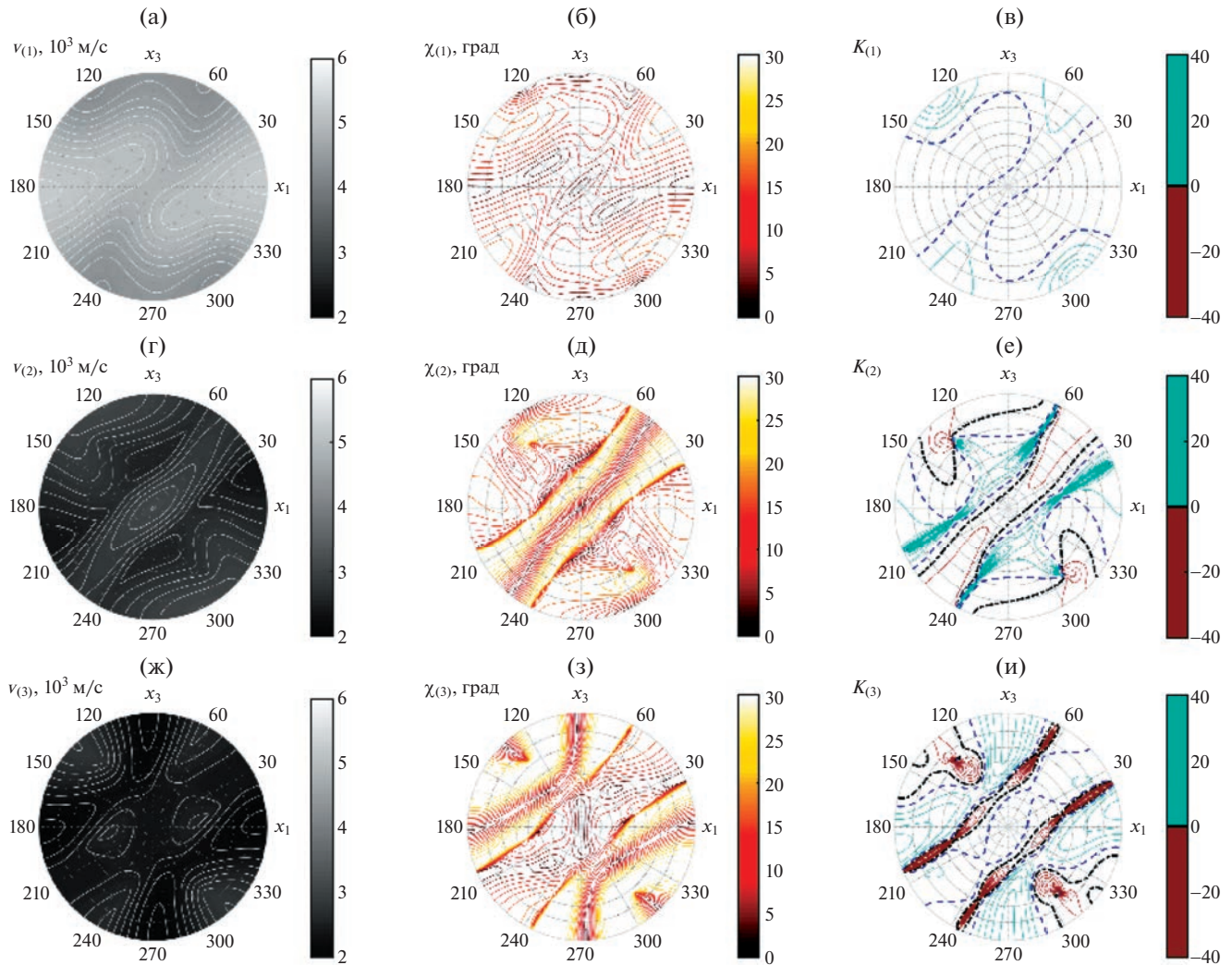


Рис. 2. Акустические свойства моноклинного кристалла $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ в стереографической проекции на плоскость x_1x_3 : а, г, ж — скорость; б, д, з — угол сноса энергии; в, е, и — коэффициент дифракции упругой волны. Моды ОАВ: а–в — квазипродольная, г–е — быстрая квазисдвиговая, ж–и — медленная квазисдвиговая. Обозначения и изолинии аналогичны рис. 1.

ления бесселевыми векторными пучками рассмотрена в [41].

При рассмотрении АО-взаимодействия в двучосных кристаллах необходимо учитывать и кривизну поверхностей показателей преломления, так как она в ряде случаев определяет угловую ширину фазового синхронизма. Тензор дифракции определяется выражением (2). Для его нахождения используется поперечная компонента групповой скорости в виде

$$\mathbf{h} = \frac{\mathbf{w}}{(\mathbf{s} \cdot \mathbf{w})} - \mathbf{s}. \quad (6)$$

Найденный вектор $\mathbf{h}$ подставляется в выражение (2) для вычисления компонент тензора дифракции $\hat{W}$. При анализе АО-взаимодействия

собственные значения тензора дифракции для оптической волны являются определяющими для нахождения топологии двумерной передаточной функции (ДПФ) и угловой ширины не критичного фазового синхронизма (НФС) [23, 42].

В ряде случаев для решения оптической задачи в двучосных кристаллах удобно использовать ковариантный метод Федорова [43], согласно которому тензор $\hat{\eta}$ можно представить в аксиальном виде и выразить через единичные векторы направлений оптических осей кристалла $\mathbf{C}_1$ и $\mathbf{C}_2$:

$$\hat{\eta} = A + B[\mathbf{C}_1 \otimes \mathbf{C}_2 + \mathbf{C}_2 \otimes \mathbf{C}_1], \quad (7)$$

где коэффициенты A и B определяются тензором $\hat{\epsilon}$: $A = \epsilon_{22}^{-1}$ и $B = (\epsilon_{33} - \epsilon_{11}) / (2\epsilon_{11}\epsilon_{33})$; знак $\otimes$ обозначает внешнее произведение векторов (диаду). Тогда

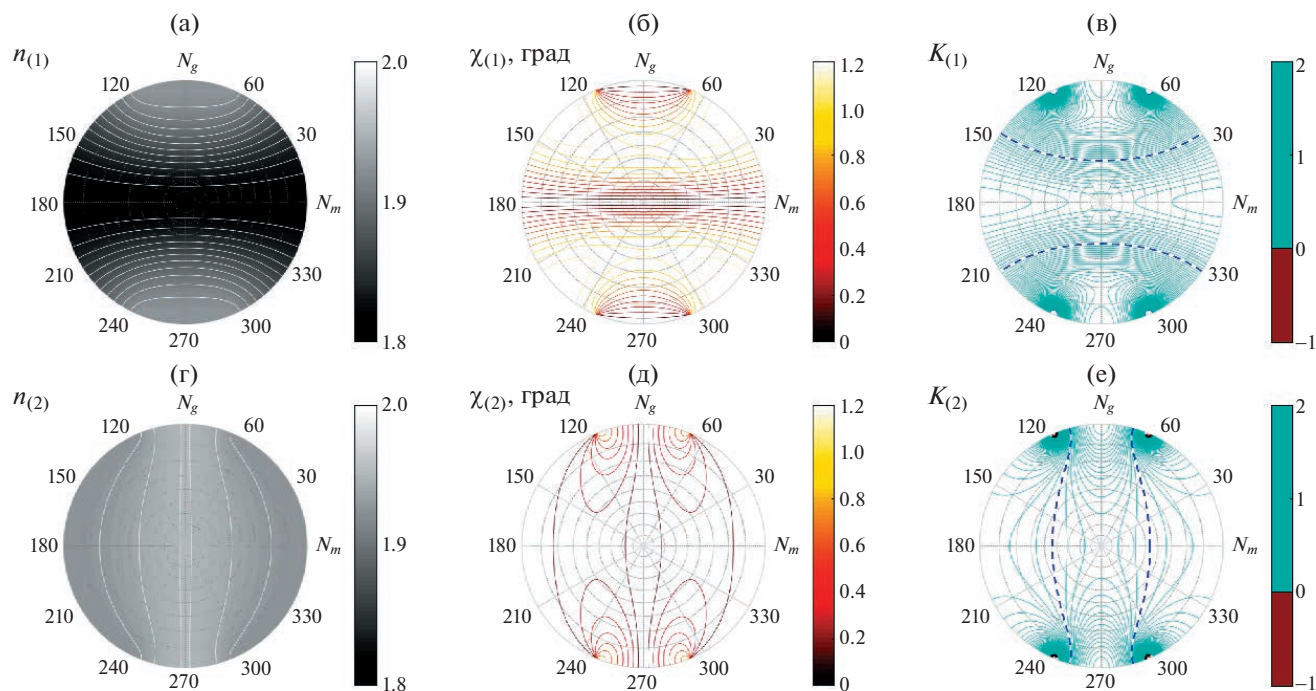


Рис. 3. Оптические свойства орторомбического кристалла α -HfO₃ в стереографической проекции на плоскость $N_g N_p$: а, г — показатель преломления, изолинии построены через 0.1; б, д — угол сноса энергии, изолинии построены через 0.1; в, е — коэффициент дифракции упругой волны, изолинии построены через 0.1, штриховые линии — изолинии уровня $K = 1$. Оптические моды: а–в — быстрая, г–е — медленная.

показатели преломления быстрой и медленной мод в двусном кристалле, $n_{(1)}$ и $n_{(2)}$ соответственно, в направлении вектора s вычисляются как

$$n_{(1,2)}^2 = A + B[(s \times C_1) \cdot (s \times C_2) \pm |s \times C_1| \cdot |s \times C_2|], \quad (8)$$

что существенно упрощает получение аналитических выражений.

На рис. 3, 4 приведены результаты расчетов оптических свойств кристаллов α -HfO₃ и KY(WO₄)₂. На рисунках показаны стереографические проекции показателя преломления n , угла сноса энергии χ и коэффициента дифракции K . Коэффициент дифракции K положителен для всех направлений, за исключением области, лежащей вокруг оптической оси внутри конуса внешней конической рефракции.

Перспективы создания новых типов АО-устройств на основе двусных кристаллов связаны именно с направлениями вблизи оптических осей. Особые геометрии АО-взаимодействия, существующие только в направлениях с сильной оптической анизотропией, рассмотрены в разд. 3.

2. ФОТОУПРУГИЙ И АО-ЭФФЕКТ В ОРТОРОМБИЧЕСКИХ И МОНОКЛИННЫХ КРИСТАЛЛАХ

2.1. АО-качество кристаллов

В одноосных кристаллах принято выделять два типа АО-дифракции: изотропную и анизотроп-

ную. Изотропная дифракция происходит с сохранением оптической моды, а анизотропная — с преобразованием оптической моды в ортогональную. Такое деление возможно благодаря однозначной классификации обыкновенной и не-обыкновенной волн. Изотропная дифракция в одноосных кристаллах по характеристикам аналогична АО-взаимодействию в изотропных средах и, как правило, используется в АО-модуляторах (АОМ). За исключением случаев распространения одного из порядков дифракции вблизи оптической оси гиротропного кристалла, можно считать, что поляризация всех дифракционных порядков одинакова. Характеристики анизотропной дифракции в одноосных кристаллах существенно зависят от направления оптических волн и ОАВ относительно кристаллографических осей. Такой тип дифракции нашел широкое применение в АО-дефлекторах (АОД) и фильтрах (АОФ).

В двусных кристаллах аналогичное деление на изотропную и анизотропную дифракцию возможно только для направлений распространения света, лежащих далеко от оптических осей. Вблизи оптической оси наблюдается сингулярность поля поляризации, и даже если порядки дифракции принадлежат одной оптической моде, их поляризация может сильно различаться. Кроме того, для оптических пучков, распространяющихся вблизи оптической оси двусного кристалла, возможны особые геометрии АО-взаимодействия, имеющие черты как изотропной, так и анизо-

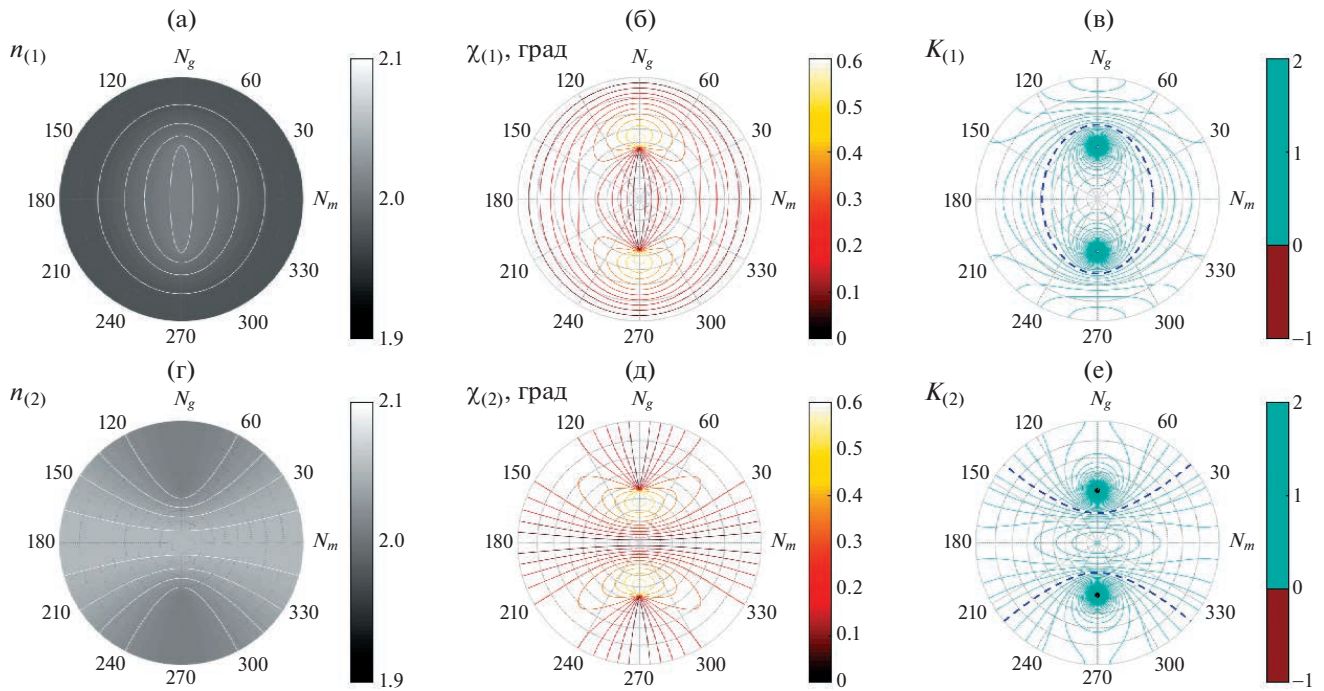


Рис. 4. Оптические свойства моноклинного кристалла $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ в стереографической проекции на плоскость $N_m N_g$: а, г — показатель преломления, изолинии построены через 0.1; б, д — угол сноса энергии, изолинии построены через 0.05°; в, е — коэффициент дифракции упругой волны, изолинии построены через 0.1, штриховые линии — изолинии уровня $K = 1$. Оптические моды а–в — быстрая, г–е — медленная.

тропной дифракции. В качестве собственных оптических мод двусосного кристалла в кристаллооптике принято рассматривать медленную (s) и быструю (f) оптические волны. Придерживаясь указанного правила выделения собственных мод, будем называть анизотропным такой режим дифракции, в ходе которого происходит изменение типа оптической моды (процессы $s \rightarrow f$ и $f \rightarrow s$); в противном случае будем считать АО-рассеяние изотропным. Такие геометрии рассмотрены в разд. 3.

Выбор определенной геометрии АО-взаимодействия подразумевает, что направления волновых векторов ультразвука, падающего и дифрагировавшего света определены и удовлетворяют условию фазового синхронизма. Для данной геометрии решаются акустическая задача, т.е. находится фазовая скорость V и единичный вектор смещения $\mathbf{u}$, и оптическая задача, т.е. находятся показатели преломления $n_{(0)}$ и $n_{(1)}$ и векторы поляризации $\mathbf{d}^{(0)}$ и $\mathbf{d}^{(1)}$ для нулевого и первого порядков дифракции соответственно. Здесь индексы 0 и 1 соответствуют номеру дифракционного порядка. Тогда величина эффективной фотоупругой константы вычисляется как

$$p_{\text{eff}} = d_i^{(0)} d_j^{(1)} p_{ijk} u_k s_l^{(\text{ac})}, \quad (9)$$

где $\mathbf{s}^{(\text{ac})}$ — единичный вектор волновой нормали ультразвука, $\hat{p}$ — тензор фотоупругих констант кристалла. Величина АО-качества определена как

$$M_2 = \frac{n_{(0)}^3 n_{(1)}^3 p_{\text{eff}}^2}{\rho V^3}. \quad (10)$$

Мощность ультразвука, необходимая для достижения максимальной эффективности дифракции, обратно пропорциональна величине M_2 . Таким образом, АО-качество позволяет сравнивать различные геометрии АО-взаимодействия в одном материале и различные материалы с точки зрения эффективности дифракции при одинаковых геометрических размерах пьезоэлектрического преобразователя.

В общем случае величина АО-качества M_2 зависит от направлений векторов волновой нормали двух оптических волн (нулевого и первого порядков), которые определяют также частоту ультразвука, обеспечивающую фазовый синхронизм, поскольку показатели преломления и поляризации оптических волн меняются с направлением. Тем не менее для изотропной дифракции, происходящей далеко от оптических осей кристалла, этой зависимостью можно пренебречь и считать, что показатели преломления $n_{(0)}$ и $n_{(1)}$ и векторы поляризации $\mathbf{d}^{(0)}$ и $\mathbf{d}^{(1)}$, входящие в выра-

жения (9) и (10), совпадают, что существенно упрощает вычисления.

2.2. Орторомбические кристаллы

Одним из первых оптически двуосных кристаллов, для которого проводились систематические измерения тензора $\hat{\rho}$, была йодноватая кислота α -HIO₃ [9]. Этот материал обладает ярко выраженной дисперсией показателей преломления во всем диапазоне прозрачности, что затрудняет его применение в широкоугольных АОФ. Дисперсионные зависимости главных показателей преломления и аппроксимирующие формулы Зельмейера получены в [44]. Относительно высокое двулучепреломление ($\Delta n \approx 0.15$ для света с $\lambda = 633$ нм) вкпе с отработанной технологией получения крупных образцов высокого оптического качества делают кристалл α -HIO₃ перспективным для создания на его основе АОФ со сверхвысоким спектральным разрешением. Материал обладает неплохой АО-эффективностью: для света с $\lambda = 7633$ нм достигается величина $M_2 \approx 120 \times 10^{-15}$ с³/кг при изотропной дифракции и 80×10^{-15} с³/кг при анизотропной. Главным технологическим недостатком кристалла является сильная гигроскопичность.

Кристаллы Ti₃AsS₄ и Ti₃PSe₄ из семейства халькогенидов таллия являются одними из наиболее перспективных материалов для АО-приборов среднего ИК-диапазона. Оба кристалла демонстрируют чрезвычайно высокую эффективность, близкую к рекордной среди всех известных АО-материалов. Дисперсионные зависимости главных показателей преломления двух данных кристаллов измерены в [45]. Ti₃PSe₄ обладает более высоким двулучепреломлением, что делает целесообразным его применение в неколлинеарных АОФ [46]. В то же время Ti₃AsS₄ выгодно отличается низким затуханием ультразвука и, как следствие, более перспективен для АОМ и АОД ближнего ИК-диапазона [47]. Компоненты упругого тензора кристалла Ti₃PSe₄ определены в [48]. Проведенные в этой работе расчеты выявили заметную акустическую анизотропию материала, особенно ярко выраженную для медленной квазисдвиговой моды. Измерения величины M_2 данного кристалла проводились лишь для случаев, когда свет распространялся по главным осям при $\lambda = 1.15$ мкм. Наиболее эффективными оказались варианты изотропного рассеяния на продольной акустической моде и анизотропного рассеяния на сдвиговой акустической моде вдоль оси x_2 . Упругие модули Ti₃AsS₄ измерены в [49], а компоненты фотоупругого тензора в [50] на длине волны $\lambda = 633$ нм.

Кристаллы Cs₂BX₄, где $B = \text{Hg, Cd}$; $X = \text{Cl, Br}$, принадлежат семейству галогенидов со структурой типа β -Cu₂SO₄. Эти кристаллы прозрачны в широком диапазоне длин волн, включая дальний ИК-диапазон, и отличаются сравнительно высокой АО-эффективностью. Из всего семейства наиболее хорошо изучены АО-свойства Cs₂HgCl₄. Температурные зависимости компонент упругого тензора данного кристалла приведены в [51]. В [52] проведены измерения всех его фотоупругих модулей для света с $\lambda = 633$ нм. Измерения упругих и фотоупругих модулей проводились также для кристаллов Cs₂HgBr₄ и Cs₂CdBr₄. Уравнения дисперсии главных показателей преломления этих кристаллов приведены в [53]. Значения упругих модулей при нормальных условиях и их температурные зависимости определены в [54]. Фотоупругие свойства данных кристаллов изучены весьма слабо. Достоверно известно значение лишь одного фотоупругого модуля p_{44} [55], измеренное для света с $\lambda = 633$ нм. С помощью этого значения в [53] получены оценки для коэффициентов АО-качества двух данных кристаллов в режиме анизотропной дифракции. Для создания широкоугольных АОФ, несмотря на меньшее значение M_2 , более подходит кристалл Cs₂HgBr₄. Он обладает достаточно высоким двулучепреломлением ($\Delta n \approx 0.12$ для света с $\lambda = 633$ нм) и, что не менее важно, слабой дисперсией показателей преломления в ближнем ИК-диапазоне. Последнее делает возможным создание на его основе гиперспектральных АОФ. С другой стороны, кристалл Cs₂CdBr₄ за счет потенциально больших значений M_2 перспективен для АОМ и АОД как на основе изотропного рассеяния света, так и на основе анизотропной дифракции.

Одним из перспективных АО-материалов для управления УФ-излучением является кристалл LiB₃O₅ (LBO) — один из наиболее широко применяемых нелинейно-оптических кристаллов [12, 13]. Материал прозрачен от УФ до среднего ИК-диапазона, его важным достоинством является высокая лазерная стойкость. Кроме того, кристалл LBO отличается высокими значениями пьезомодулей, что делает его перспективным материалом для устройств акустоэлектроники. Уравнения дисперсии показателей преломления кристалла LBO приведены в [56]. Компоненты тензора упругости и пьезомодули определены в [57]. В [58] измерены все компоненты верхнего левого 3×3 -блока матрицы фотоупругих модулей для $\lambda = 633$ нм. Отметим, что ввиду низкого двулучепреломления данный кристалл не подходит для создания конкурентных перестраиваемых АОФ УФ-диапазона. С другой стороны, за счет высоких значений скоростей продольной моды ОАВ $V \sim 8000$ м/с кристалл LBO выглядит перспективным для АОМ с высоким быстродействием.

Помимо кристалла LBO изучались АО-свойства ряда других широко известных нелинейных орторомбических кристаллов, например калий титанит арсената KTiOAsO_4 (КТА) и калий титанит фосфата KTiOPo_4 [13]. Было установлено, что максимальные значения АО-качества в подавляющем большинстве подобных кристаллов оказываются либо сопоставимыми, либо лишь незначительно превосходят таковой в плавленом кварце, что делает их малоприменимыми для АО-устройств [59]. Однако за счет низкого поглощения и отличной лазерной стойкости некоторые из них могут найти применение в АО-затворах для мощных лазеров видимого диапазона.

Среди недавно синтезированных ромбических кристаллов особый интерес представляет кристалл йодида индия (InI). Главные показатели преломления кристалла измерены лишь для одной длины волны $\lambda = 10.6$ мкм [60]. Кристалл InI обладает наиболее высоким из всех известных двуосных кристаллов двулучепреломлением ($\Delta n \approx 0.47$ для излучения с $\lambda = 10.6$ мкм). Акустические и АО-свойства кристалла почти совсем не изучены. Так, в [61] измерены фазовые скорости продольных мод вдоль кристаллографических осей и определены упругие модули c_{11} , c_{22} и c_{33} . Измерение АО-качества для различных вариантов изотропного рассеяния света с $\lambda = 0.65$ мкм на указанных модах проведено в [60]. Наиболее эффективной оказалась продольная мода в направлении оси x_1 . Учитывая ярко выраженную оптическую и АО-анизотропию материала, в режиме анизотропной дифракции на сдвиговых модах можно ожидать еще больших значений коэффициентов M_2 , что ставит кристалл InI в один ряд с лучшими АО-кристаллами.

Заслуживает упоминания еще один недавно синтезированный двуосный кристалл α -BaTeMo₂O₉. Он прозрачен в широком диапазоне длин волн и обладает высоким двулучепреломлением ($\Delta n \approx 0.25$ для света с $\lambda = 532$ нм). Уравнения дисперсии показателей преломления получены в [62]. Насколько известно, в литературе отсутствует какая-либо информация о значениях упругих и фотоупругих модулей данного кристалла. В [63] приведены лишь данные о скорости продольной акустической волны вдоль оси x_3 , а также о коэффициенте АО-качества кристалла при изотропном рассеянии излучения с $\lambda = 1.064$ мкм.

Еще одним представителем семейства сложных молибдатов, для которого проводились измерения коэффициентов АО-качества, является двуосный кристалл $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ (LNM). Как и α -BaTeMo₂O₉, LNM обладает хорошими нелинейно-оптическими свойствами. По величине двулучепреломления ($\Delta n \approx 0.23$ для света с $\lambda = 532$ нм) LNM сопоставим с кристаллом α -BaTeMo₂O₉, однако обладает немного меньшей двуосностью.

Дисперсионные зависимости главных показателей преломления материала и аппроксимирующие формулы Зельмейера приведены в [64]. Интересным свойством кристалла LNM является наличие гладкого экстремума угла между оптическими осями на длине волны $\lambda = 1.55$ мкм, лежащей в телекоммуникационном диапазоне. Эта особенность минимизирует спектральный дрейф геометрий АО-дифракции в прилежащей к упомянутой длине волны области спектра, что открывает возможности для создания на кристалле LNM конкурентных широкоугольных и спектрально-поляризационных АОФ. Акустические и АО-свойства кристалла изучались в [65], были измерены скорости продольных ОАВ вдоль кристаллографических осей и коэффициенты АО-качества для вариантов изотропного рассеяния света с $\lambda = 633$ нм на этих модах. Наиболее эффективной оказалась продольная мода в направлении оси x_1 . Близкие значения коэффициентов M_2 (при АО-дифракции на указанной моде) для оптических волн, поляризованных вдоль осей x_1 и x_3 ($M_2 \approx 12 \times 10^{-15}$ с³/кг и $M_2 \approx 11 \times 10^{-15}$ с³/кг). Последнее обстоятельство вместе с высокой лазерной стойкостью кристалла LNM открывает пути для изготовления на его основе эффективных АО-затворов к мощным волоконным лазерам, излучающим в ближнем ИК-диапазоне.

Основные параметры рассмотренных выше орторомбических кристаллов приведены в табл. 1. Помимо них существует несколько ромбических кристаллов со слабой двуосностью и известными АО-свойствами для отдельных направлений взаимодействия. Водорастворимые органические кристаллы бифталатов щелочных металлов $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOM})$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) принадлежат точечной группе *mm2*. АО-качество изотропной дифракции в этих кристаллах достигает величины $M_2 \approx 50 \times 10^{-15}$ с³/кг [66]. Сегнетоэлектрический молибдат гадолиния $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ имеет максимальное АО-качество изотропной дифракции в орторомбической фазе (при нормальных условиях) $M_2 \approx 12.5 \times 10^{-15}$ с³/кг [67, 68] для $\lambda = 0.633$ мкм. При температуре 432 К кристалл испытывает структурный фазовый переход в тетрагональную фазу.

2.3. Моноклинные кристаллы

Двойной молибдат свинца Pb_2MoO_5 был первым моноклинным кристаллом, для которого проводилось доскональное изучение АО-свойств [3, 10]. Дисперсионные зависимости главных показателей преломления и угла ориентации репера диэлектрической системы, а также уравнения дисперсии приведены в [44]. Оптические оси лежат в плоскости симметрии x_1x_3 , что в сочетании с довольно высоким двулучепреломлением ($\Delta n \approx 0.13$

Таблица 1. Важнейшие параметры орторомбических АО-кристаллов

Материал	Класс симметрии	Прозрачность, мкм	$M_2, 10^{-15} \text{ с}^3/\text{кг}$	
			изотропная дифракция	анизотропная дифракция
$\alpha\text{-HfO}_3$	222	0.4–1.3	120	80
Ti_3AsS_4	<i>mmm</i>	0.6–12	2200	2000
Ti_3PSe_4		2–7	2100	
Cs_2HgCl_4		0.3–20	110	10
Cs_2HgBr_4		0.3–25		130
Cs_2CdBr_4		0.4–25		370
LiB_3O_5	<i>mm2</i>	0.16–3.5	10	
InI	<i>mmm</i>	0.65–51	1100	
$\alpha\text{-BaTeMo}_2\text{O}_9$	<i>mm2</i>	0.4–5	10.2	
$\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$	<i>mm2</i>	0.36–5.3	13	

для света с $\lambda = 633 \text{ нм}$) позволяет рассчитывать на создание на его основе эффективного коллинеарного АОФ вдоль оси x_2 с высоким спектральным разрешением. Упругие модули материала были измерены в [69]. Там же показано, что кристалл Pb_2MoO_5 обладает ярко выраженной акустической анизотропией (угол сноса ОАВ χ может достигать 69°), что открывает большие возможности для создания АО-устройств различного типа, включая квазиколлинеарные АОФ. Фотоупругие свойства кристалла изучены довольно слабо. Так, в [10] для оптического излучения с $\lambda = 633 \text{ нм}$ измерены модули p_{12} , p_{22} и p_{32} и величина АО-качества кристалла при изотропной дифракции.

Другим представителем семейства молибдатов, обладающим хорошими АО-свойствами, является молибдат висмута $\alpha\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$. Материал имеет высокое двулучепреломление ($\Delta n \approx 0.2$ для света с $\lambda = 633 \text{ нм}$). В отличие от Pb_2MoO_5 оптические оси кристалла $\alpha\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ не принадлежат плоскости симметрии x_1x_3 . Этот факт немного снижает разрешение коллинеарного АОФ на основе молибдата висмута (в этом случае двулучепреломление вдоль оси x_2 для света с $\lambda = 633 \text{ нм}$ составляет ~ 0.16). Дисперсионные зависимости главных показателей преломления материала измерены в [70]. Несмотря на давнюю известность кристалла $\alpha\text{-Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ его упругие свойства почти совсем не изучены. Известны лишь скорость продольной акустической моды вдоль оси симметрии второго порядка x_2 и коэффициент ее затухания [71]. В этой же работе измерены коэффициенты АО-качества для вариантов изотропного рассеяния света с $\lambda = 633 \text{ нм}$ на указанной моде и определены фотоупругие модули p_{12} , p_{22} и p_{32} . Значения M_2 для различных поляризаций падающего

оптического пучка различаются не более чем на 2%. Эта особенность вкупе с низким поглощением продольной акустической моды вдоль оси x_2 делает кристалл $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ перспективным материалом для высокочастотных АОМ неполяризованного излучения.

Калий-редкоземельные вольфраматы (KREW), имеющие общую формулу $K\text{Re}(\text{WO}_4)_2$, где $\text{Re} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Yb}, \text{Lu}$, являются наиболее подробно исследованными из моноклинных АО-кристаллов. Данные кристаллы обладают выраженными нелинейно-оптическими свойствами и находят широкое применение в лазерной технике в качестве донорных матриц для различных редкоземельных трехвалентных ионов (Yb^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{3+}) [72–75]. Акустические свойства и упругие константы кристаллов группы KREW были измерены в [76]; уточненные уравнения дисперсии показателей преломления в видимом и ближнем ИК-диапазонах приведены в [77]. Верхняя часть матрицы, т.е. 12 из 20 фотоупругих констант, кристаллов группы KREW была измерена в [78–80], что позволяет полностью описать изотропную АО-дифракцию в плоскости симметрии, но недостаточно для описания АО-взаимодействия в произвольных направлениях и анизотропной дифракции. В [78, 79, 81] были выполнены расчеты величины M_2 кристаллов $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ для случая распространения оптической волны вблизи оси симметрии кристалла при произвольном направлении распространения акустической волны в плоскости симметрии. В [82] рассмотрены произвольные направления изотропного АО-взаимодействия и показано, что глобальный максимум эффективности реализуется при взаимодействии в плоскости x_1x_3 .

Таблица 2. Важнейшие параметры моноклинных АО-кристаллов

Материал	Класс симметрии	Прозрачность, мкм	$M_2, 10^{-15} \text{ с}^3/\text{кг}$	
			изотропная дифракция	анизотропная дифракция
Pb_2MoO_5	$2/m$	0.35–5	130	
$\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$		0.42–5.2	60	
$\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$		0.35–3.5	30	
$\text{KY}(\text{WO}_4)_2$		0.35–3.5	30	
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	2	0.5–8	2000	1700
$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	$2/m$	0.6–8		500
$\beta\text{-BaTeMo}_2\text{O}_9$	2	0.5–5	35	

Моноклинные кристаллы семейства $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_6$ являются перспективными материалами для изготовления АО-устройств ближнего и среднего ИК-диапазона. Из всего семейства наиболее изучен кристалл $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, обладающий рекордно высокими значениями пьезомодулей, а также нелинейно-оптических и электрооптических коэффициентов, что во многом связано со значением температуры Кюри фазового перехода второго рода, составляющей 337 К. Кроме того, кристалл является фоторефрактивным, что делает его перспективным для голографии. Дисперсионные зависимости показателей преломления и аппроксимирующие формулы Зельмейера приведены в [83]. В [84] измерены упругие модули кристалла при комнатной температуре, а также изучены их температурные зависимости. Верхний левый 3×3 -блок матрицы пьезооптических модулей измерен в [85]. Важной особенностью материала являются низкие средние значения скоростей ОАВ, что определяет чрезвычайно высокую АО-эффективность. Максимальное АО-качество на длине волны $\lambda = 633 \text{ нм}$ для анизотропной дифракции наблюдалось при дифракции света на чистой сдвиговой моде, распространяющейся вдоль оси x_2 [86]. К числу главных недостатков кристалла следует отнести сильную зависимость физических свойств от температуры, а также довольно высокое затухание ультразвука. В этой связи для АО-применений более интересен кристалл $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, практически полностью лишенный упомянутых недостатков. Упругие модули кристалла $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ измерены в [87], также проведены расчеты основных характеристик ОАВ в главных кристаллофизических плоскостях. Выявлена заметная акустическая анизотропия материала, приводящая к существованию в нем направлений с низкой фазовой скоростью медленной квазисдвиговой моды ($V \sim 700 \text{ м/с}$). Фотоупругие свойства кристалла по-

чти совсем не изучены. Исследования АО-эффективности материала проводились только в [88].

Из числа недавно синтезированных двуосных кристаллов особый интерес представляет кристалл $\beta\text{-BaTeMo}_2\text{O}_9$, обладающий хорошими нелинейно-оптическими и пьезоэлектрическими свойствами, что вкупе с высокой технологичностью делает его перспективным материалом для различных оптоэлектронных и акустоэлектронных устройств. Формулы Зельмейера для главных показателей преломления приведены в [89]. Упругие константы и пьезомодули материала измерены в [90]. Насколько известно, целенаправленные измерения компонент матрицы фотоупругости пока не проводились. На основании данных [91] можно заключить, что в режиме изотропной дифракции по эффективности данный кристалл сравним с парателлуритом, что вместе с высокой лучевой стойкостью материала делает его перспективным для изготовления конкурентных лазерных АО-затворов.

Основные параметры рассмотренных здесь моноклинных кристаллов приведены в табл. 2.

3. ОСОБЫЕ ГЕОМЕТРИИ АО-ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

3.1. Основные типы анизотропной дифракции

Одним из основных методов анализа АО-взаимодействия в анизотропных средах является метод векторных диаграмм фазового синхронизма, позволяющий определить частотно-угловые характеристики дифракции, т.е. зависимости частоты ультразвука F от угла Брэгга θ . Особыми точками фазового синхронизма в кристаллах являются геометрии широкоапертурной дифракции, используемой в неколлинеарных АОФ, удовлетворяющие условию $\partial F / \partial \theta = 0$ [6], и точки тангенциальной геометрии, используемой в АОД, удовлетворяющие условию $|\partial F / \partial \theta| \rightarrow \infty$ [1, 4, 7]. В таких точках реализуется условие НФС, при ко-

тором линейный член разложения фазовой расстройки по одному из параметров (углу Брэгга, частоте ультразвука или длине волны света) равен нулю. В случае широкоапертурной дифракции имеет место угловой НФС, а в случае тангенциальной геометрии — частотный. Данная геометрия взаимодействия также является некритичной по длине волны света, однако угловая апертура, в которой она реализуется, мала, что требует коллимации оптического пучка.

В одноосных кристаллах все геометрии НФС, за исключением обратной коллинеарной дифракции, которая из-за чрезвычайно высоких частот ультразвука может наблюдаться лишь в дальнем ИК-диапазоне, реализуются только в режиме анизотропной дифракции. Благодаря более сложной геометрии поверхности показателей преломления в двусосных кристаллах НФС может реализовываться в режиме как изотропной, так и анизотропной дифракции.

Систематический анализ возможных векторных диаграмм анизотропной дифракции и частотно-угловых характеристик для двусосных кристаллов впервые провели в [11]. В [92] были рассмотрены взаимосвязи углов распространения света и ультразвука при условии углового НФС в главных плоскостях двусосного кристалла. Более подробно особенности широкоапертурной дифракции при угловом НФС в двусосных кристаллах рассмотрены в разд. 3.3.

Одной из распространенных геометрий анизотропной АО-дифракции, применяемой в АОФ, является квазиколлинеарная геометрия, при которой одна из оптических волн распространяется вдоль направления групповой скорости ультразвука, что обеспечивает большую длину взаимодействия, а также позволяет эффективно синтезировать сложные функции пропускания АОФ [93]. В тригональных кристаллах такая геометрия может существовать одновременно с угловым НФС [94]. Квазиколлинеарная геометрия в тетрагональных кристаллах позволяет решить проблему нулевой фотоупругой константы при коллинеарной дифракции вдоль осей симметрии, однако такая геометрия не является широкоапертурной [95, 96]. Аналогичная ситуация имеет место в двусосных кристаллах, причем моноклинные кристаллы аналогичны тригональным, а орторомбические — тетрагональным [97]. В главных плоскостях орторомбических кристаллов широкоапертурной квазиколлинеарной дифракции в общем случае не существует, поскольку условия углового НФС и квазиколлинеарности выполняются одновременно только вдоль осей симметрии при нулевой величине M_2 . В плоскости симметрии моноклиновых кристаллов реализуется ситуация, схожая с тригональными кристаллами: существование квазиколлинеарной дифракции возможно одно-

временно с угловым НФС, причем не в единственной конфигурации, а в двух различных геометриях дифракции.

3.2. Нетривиальные варианты изотропной дифракции

Сложная форма поверхности нормалей оптически двусосных кристаллов приводит к существованию в них новых вариантов фазового синхронизма. Подавляющее большинство из таких режимов АО-дифракции реализуются для медленной оптической моды вблизи оптической оси [69, 98, 99]. Согласно принятому ранее обозначению эти варианты АО-взаимодействия будут наблюдаться преимущественно в режиме изотропной дифракции (процесс $s \rightarrow s$).

Среди всего многообразия нетривиальных вариантов изотропного рассеяния света в двусосных кристаллах наибольший практический интерес представляет так называемая низкоселективная (НС) геометрия дифракции. В [98, 99] показано, что при дифракции в оптически неактивных материалах НС-геометрия реализуется в условиях внешней конической рефракции, когда лучевые векторы осевых компонент взаимодействующих световых пучков направлены вдоль лучевой оси (бирадиали) двусосного кристалла, а волновая нормаль ультразвука $s^{(ac)}$ ортогональна к этой оси. Параллельность групповых скоростей оптических волн вкуче с нормальным падением света на волновой фронт ОАВ делают рассматриваемый здесь режим дифракции одновременно широкоугольным и широкополосным. Указанная отличительная особенность НС-геометрии делает перспективным ее использование в специальных широкоугольных АОД, способных сканировать оптические пучки, несущие изображение [99].

Векторная диаграмма варианта НС-геометрии, реализующегося в плоскости оптических осей $N_p N_g$ двусосного кристалла, приведена на рис. 5а. Здесь k_i, k_d — центральные волновые векторы падающего и дифрагировавшего световых пучков, $K = 2\pi(F/V)s^{(ac)}$ — волновой вектор ультразвука; углом γ на диаграмме показано направление бирадиали. АО-рассеяние в таком случае сопровождается изменением поляризации оптического пучка с параллельной плоскости $N_p N_g$ на ортогональную, что позволяет поляризатором отделять рабочий и нулевой дифракционные порядки и выгодно отличает эту конфигурацию НС-геометрии от вариантов, реализующихся на акустических модах с вектором K , параллельным оси N_m . В [42] показано, что отвечающая рассматриваемому здесь режиму НС-дифракции передаточная функция имеет принципиально двумерную структуру, сложным образом зависящую от частоты ультразвука. Это делает перспективным

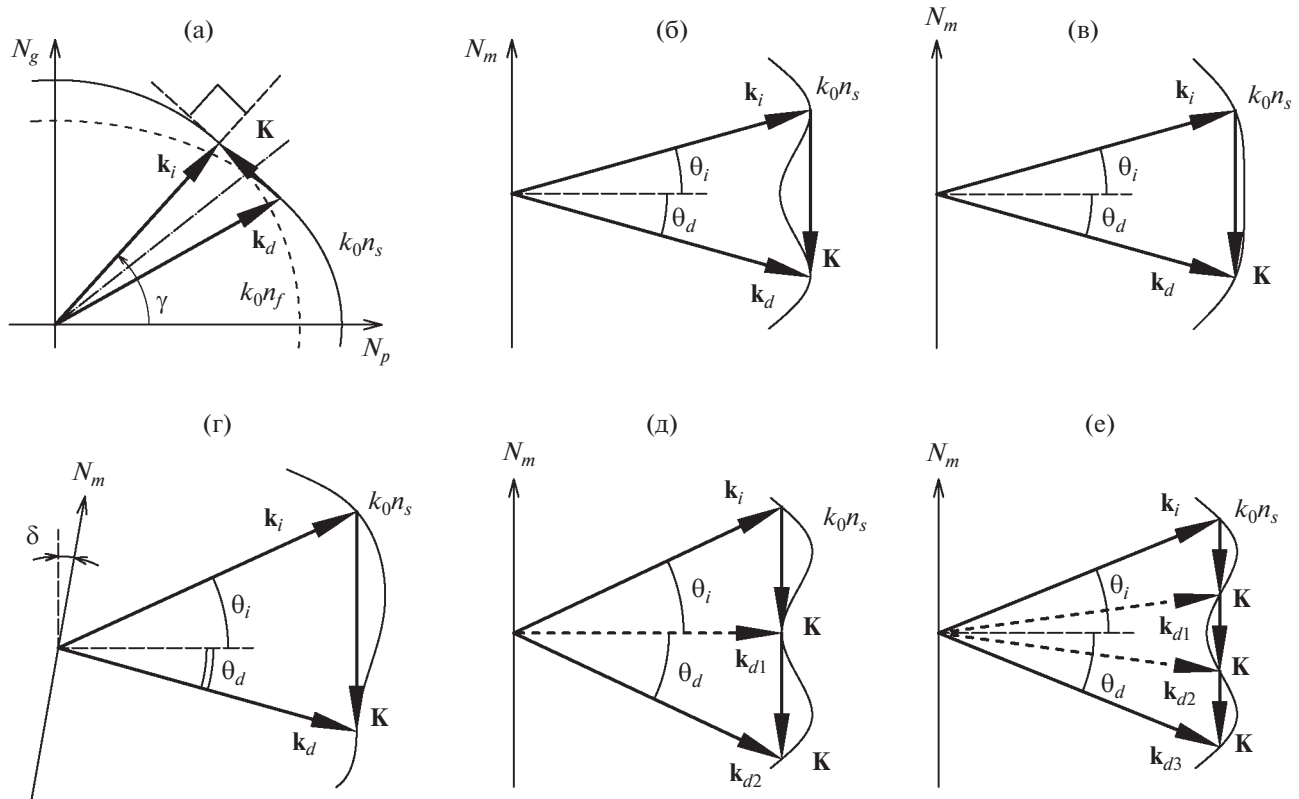


Рис. 5. Нетривиальные режимы изотропной дифракции в двуосных кристаллах: а, б — варианты низкоселективной геометрии, в, г — конфигурации сверхширокополосной дифракции; д, е — многократное синхронное рассеяние света.

применение данного варианта взаимодействия для пространственной фильтрации световых пучков.

Для широкоугольных АОД наиболее подходят варианты НС-рассеяния света на квазипродольной ОАВ вдоль оси N_m . Подобные режимы дифракции интересны тем, что они единственные из всех вариантов НС-геометрии остаются нечувствительными к длине волны оптического излучения, даже когда в кристалле наблюдается сильная дисперсия угла γ . Последнее, очевидно, связано с зеркальной симметрией поверхности нормалей относительно плоскости $N_p N_g$. Векторная диаграмма такой НС-геометрии показана на рис. 5б. Угловая апертура в плоскости дифракции и угловой диапазон сканирования определяются кривизной κ_{pl} сечения поверхности нормалей для осевых компонент взаимодействующих световых пучков. В этой связи для расширения диапазонов АО-взаимодействия целесообразно использовать срезы с меньшими значениями κ_{pl} [99].

Особый интерес представляют варианты изотропной дифракции на протяженных квазиплоских участках поверхности рефракции, направление на геометрический центр которых совпадает с направлением векторов $\mathbf{k}_i$ для конфигураций

НС-геометрии с частотой АО-синхронизма, строго равной нулю. Векторная диаграмма АО-рассеяния на упомянутом квазиплоском участке показана на рис. 5в. Такая геометрия дифракции оптимальна для создания специального АОД, обладающего однородной частотной характеристикой [69]. На практике угловой диапазон сканирования подобного АОД будет ограничен сильной перекачкой энергии в высшие дифракционные порядки и при должном выборе рабочей точки составляет примерно половину угловой протяженности квазиплоского участка. Последняя, в свою очередь, оказывается тем большей, чем большее значение имеет угол раствора конуса внешней рефракции $\Delta\gamma$. Для разработки конкурентных приборов такого класса следует выбирать двуосные кристаллы с наибольшими значениями $\Delta\gamma$.

Для решения задач, требующих от АОД больших углов отклонения дифрагировавшего пучка, целесообразно использовать срезы с несимметричной формой сечения поверхности рефракции, содержащие участки с малой кривизной κ_{pl} . Векторная диаграмма одного из оптимальных для этих целей вариантов широкополосной дифракции приведена на рис. 5г. Здесь углом δ показан необходимый для подобной геометрии взаимо-

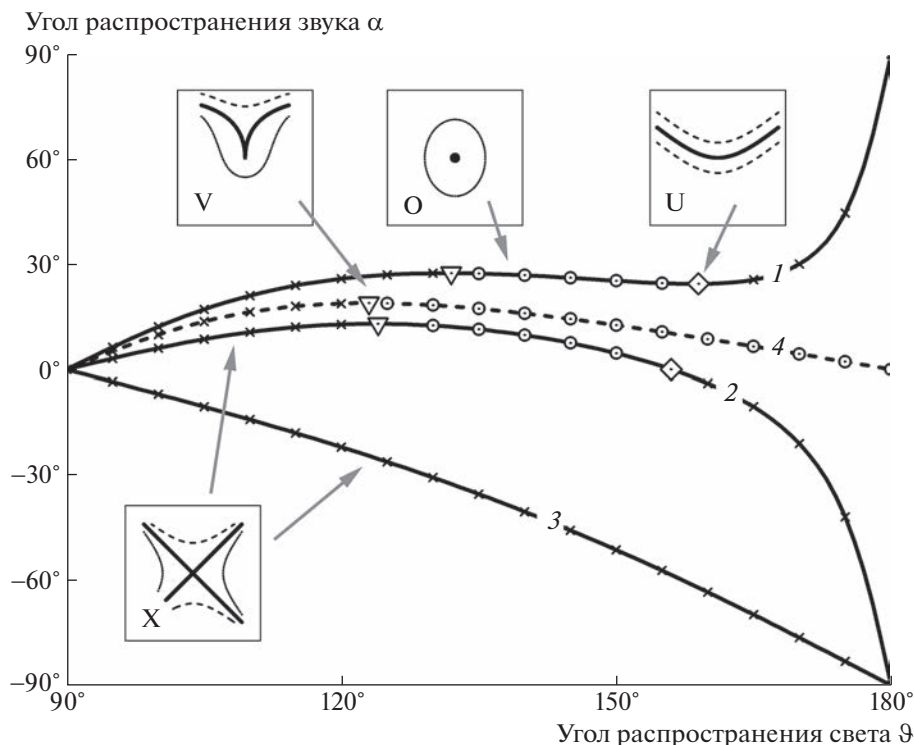


Рис. 6. Геометрия НФС при анизотропной дифракции в кристалле α -НfO₃: 1 – плоскость $N_p N_g$, 2 – плоскость $N_p N_m$, 3 – плоскость $N_m N_g$, 4 – плоскость (110) в одноосном кристалле TeO₂ без учета гиротропии; × – области крестообразной ДПФ, ○ – овальной ДПФ; ▽, ◇ – особые точки НФС высшего порядка [97]. На вставках показаны различные топологические типы изолиний фазовой расстройки [42].

действия разворот акустического волнового вектора $\mathbf{K}$ от оси N_m в сторону плоскости $N_p N_g$. В отличие от рассмотренных ранее широкоугольных АОД на основе НС-геометрии этот вариант АОД обладает весьма узкой допустимой угловой апертурой, что ограничивает диапазон его возможного применения задачами сканирования хорошо коллимированных световых пучков.

Существование вогнутых участков в сечениях поверхности рефракции s -волны открывает возможности для реализации многократного изотропного АО-рассеяния в режиме дифракции Брэгга [99]. Для этих целей наиболее подходят плоскости с симметричной формой сечения поверхности нормалей, т.е. геометрия АО-ячейки с направлением распространения ОАВ вдоль оси N_m . Векторные диаграммы двукратного и трехкратного АО-рассеяния в подобных срезах показаны на рис. 5д и 5е соответственно. Интерес к многократному рассеянию света связан с возможностью реализации на его основе АОФ с подавлением боковых лепестков аппаратной функцией. В ходе расчетов также было установлено, что ДПФ большинства вариантов изотропного многократного АО-рассеяния в двуосных кристаллах имеют асимметричный вид, существенно завися-

щий от частоты ультразвука. Эта особенность позволяет использовать их для управления угловым спектром когерентных световых пучков.

3.3. Некритичный фазовый синхронизм

Для создания широкоапертурных АОФ важную роль играет угловой НФС, поскольку позволяет обеспечить широкий угловой диапазон эффективной дифракции, необходимый для обработки изображений. Угловой НФС имеет место как в коллинеарных, так и в неколлинеарных АОФ, однако различается типом ДПФ [100]. Угловой НФС в двуосных кристаллах можно аналитически проанализировать в главных плоскостях. Впервые такой анализ был выполнен в [92] на примере кристалла Tl_3AsS_4 ; более подробное аналитическое рассмотрение выполнено в [42, 97], где для численных расчетов и моделирования ДПФ был взят кристалл α -НfO₃. Условие углового НФС позволяет аналитически связать направления распространения света и ультразвука в кристалле, определяемые углами α и θ соответственно. На рис. 6 приведены зависимости $\theta(\alpha)$ для кристалла α -НfO₃, вычисленные для трех главных плоскостей на длине волны 1.06 мкм, а также типичная

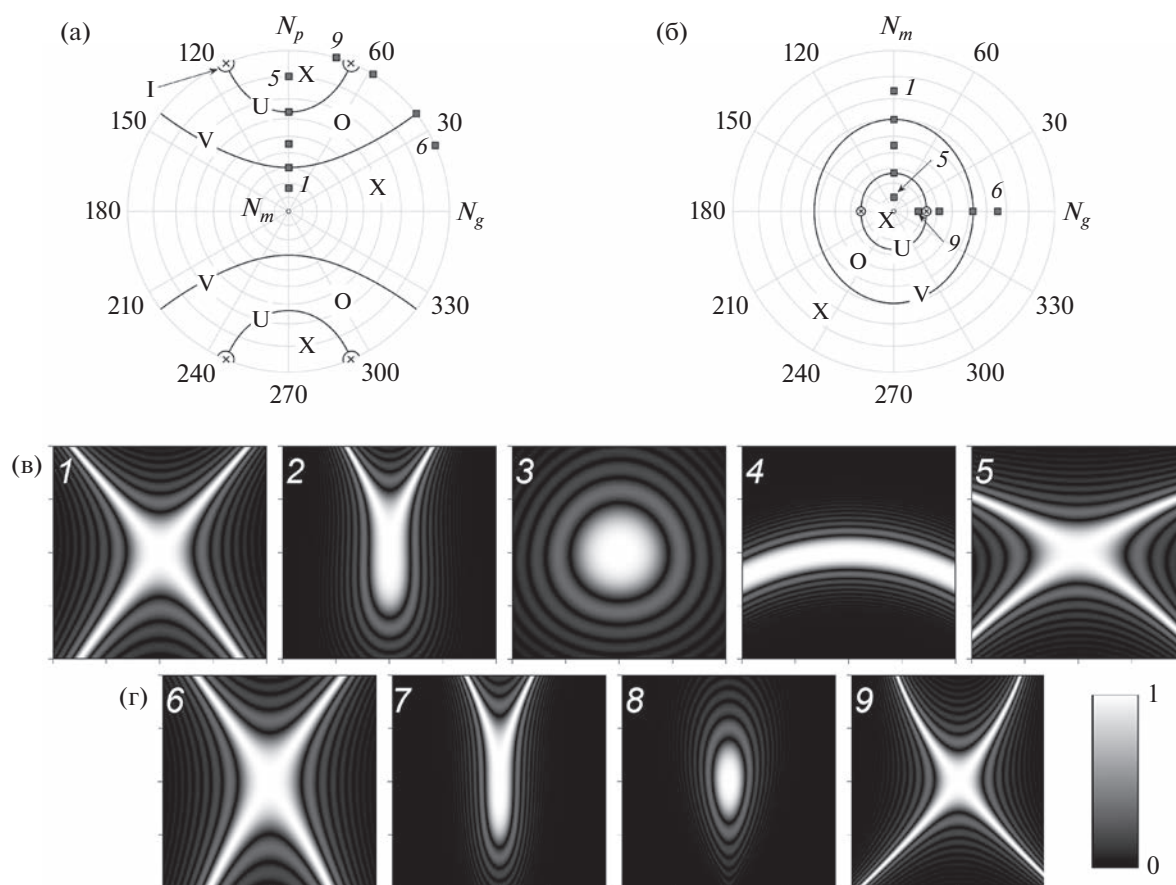


Рис. 7. НФС при анизотропной дифракции в кристалле α -NiO₃: а, б — стереографические проекции на плоскости $N_g N_p$ и $N_g N_m$ областей с различной топологией ДПФ, $\times$ — оптические оси, $\square$ — направления, соответствующие приведенным фрагментам ДПФ; в — основные топологии ДПФ анизотропной дифракции в плоскости $N_p N_g$, г — основные топологии ДПФ анизотропной дифракции в плоскости $N_p N_m$ [42].

зависимость в одноосном кристалле [97]. Локальные максимумы $\alpha(\vartheta)$ существуют в двух из трех главных плоскостей двухосного кристалла и соответствуют кубической зависимости $F(\theta)$. Эта особая точка разделяет две области, в которых ДПФ имеет форму креста и овала. Первый тип ДПФ назван топологией X-типа, второй — O-типа, а разделяющая их особая точка — топологией V-типа из-за характерных форм изолиний фазовой расстройки [42]. В одноосных кристаллах особая точка V-типа единственная; в двухосных — существуют дополнительные точки НФС высшего порядка. В плоскости $N_p N_m$ вторая особая точка соответствует $\alpha = 0$. При этом кривизны поверхности показателей преломления в плоскости, ортогональной плоскости дифракции, равны, что приводит к особому типу ДПФ — параболической дуге, обеспечивающей сверхширокий угловой фазовый синхронизм ортогонально плоскости $N_p N_m$. Такой тип топологии ДПФ назван топологией U-типа. В плоскости $N_p N_g$ вторая особая точка реализуется в локальном минимуме функ-

ции $\alpha(\vartheta)$ и также соответствует дугообразной топологии ДПФ, однако данная геометрия НФС на самом деле имеет место при изотропной дифракции с векторной диаграммой (рис. 5а). Кроме того, рядом с этой точкой существуют еще две особые точки НФС, при которых одна из взаимодействующих волн распространяется вдоль оптической оси кристалла [42]. Эти точки соответствуют границам области НФС при изотропной дифракции.

В произвольном направлении АО-взаимодействия (вне главных плоскостей кристалла) топология ДПФ широкоапертурной дифракции при НФС будет определяться разностью тензоров кривизны волновой поверхности взаимодействующих волн [17]. Если собственные значения результирующего планального тензора имеют одинаковый знак, имеет место топология O-типа; если собственные значения имеют разные знаки, реализуется топология X-типа; если одно из собственных значений равно нулю, реализуется топология V- или U-типа. На рис. 7 показано про-

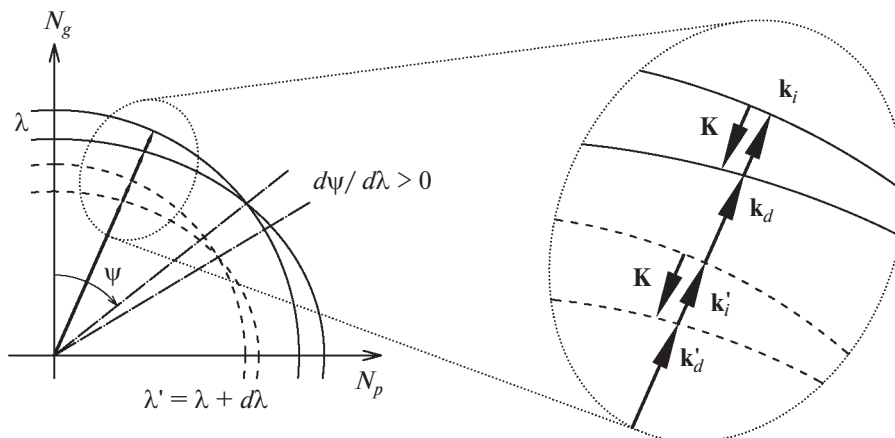


Рис. 8. Векторная диаграмма ахроматической коллинейной дифракции (НФС по длине волны).

странственное распределение всех типов ДПФ широкоапертурной анизотропной дифракции на примере кристалла α -ННО₃.

Расчеты характеристик широкоапертурной дифракции на рис. 6, 7 были выполнены для кристалла α -ННО₃, в котором величина $\Delta = \epsilon_{22} - (\epsilon_{11} \epsilon_{33})^{1/2} > 0$. В противоположном случае $\Delta < 0$ топологические изменения ДПФ будут наблюдаться в плоскости $N_m N_g$, а в плоскости $N_p N_m$ будет существовать только близкая к коллинейрной дифракция с ДПФ X-типа. Особым случаем является $\Delta = 0$: точки топологических переходов U- и V-типов в плоскостях $N_m N_g$ и $N_p N_m$ сливаются и вдоль оси N_m реализуется сверхширокоугольная геометрия дифракции, в которой фазовая расстройка содержит члены поперечных компонент волнового вектора в степени не ниже 4. Такая геометрия дифракции, например, может иметь место в кристалле $KY(WO_4)_2$ на длине волны света $\lambda = 0.43$ мкм.

Отметим еще одну особенность анизотропной дифракции в двуосных кристаллах. В [101, 102] было показано, что в двуосных кристаллах коллинейрная дифракция может одновременно реализовываться на двух различных длинах волн благодаря дисперсии направления оптической оси. Фактически такая геометрия дифракции является еще одной разновидностью НФС, уникальной для двуосных кристаллов. Векторная диаграмма для такого типа коллинейрной дифракции в плоскости $N_p N_g$ приведена на рис. 8. Положение рабочей точки зависит от λ и лежит тем дальше от оптической оси, чем больше величина $|d\psi/d\lambda|$. НФС по длине волн при коллинейрной дифракции имеет перспективы применения для частотосдвигателей широкополосного (фемтосекундного) лазерного излучения и для генерации оптических гребенок благодаря отсутствию угловой дисперсии, существенно ограничивающей примени-

мость ортогональной и тангенциальной геометрий АО-дифракции в данных задачах.

4. АКУСТООПТИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ ДВУОСНЫХ КРИСТАЛЛОВ

4.1. АО-фильтры

Несмотря на большое количество возможных конфигураций анизотропной дифракции в двуосных кристаллах, включая уникальные геометрии АО-взаимодействия, известны лишь единичные попытки применения двуосных кристаллов в технологии АОФ.

Прототипы брэгговских ячеек на основе кристалла Tl_3AsS_4 описаны в [47]. Были исследованы ячейки на сдвиговой и продольной акустических волнах, распространяющихся в направлении оси X. В [46] предложена конструкция неколлинейрного АОФ на кристалле Tl_3PSe_4 для среднего ИК-диапазона. Однако, несмотря на высокое АО-качество, дальнейшего распространения кристаллы Tl_3AsS_4 и Tl_3PSe_4 не получили. Отметим, что до недавнего времени кристаллы Tl_3AsS_4 и Tl_3PSe_4 оставались единственными оптически двуосными кристаллами, на основе которых были созданы рабочие макеты АО-устройств.

4.2. АО-дефлекторы

Принципиальная возможность создания не-критичного по углу падения света АОД на основе двуосных кристаллов описана в [103]. В разд. 3.2 показано, что для реализации дефлектора с широкой угловой апертурой могут быть использованы различные конфигурации изотропной дифракции.

Первый экспериментальный образец АОД неколлимированного излучения описан в [59]. В нем использована изотропная АО-дифракция в орторомбическом кристалле КТА при распро-

странении света близко к оптической оси. Для обеспечения широкой полосы фазового синхронизма использовался квазиплоский участок волновой поверхности медленной оптической моды. Однако при этом выбранный кристалл КТА имеет малое двулучепреломление, из-за чего угловой диапазон НФС ограничен и данный эксперимент можно считать демонстрацией принципа, а не рабочим прототипом АОД. Для создания дефлекторов с большой полосой сканирования представляют интерес двуосные кристаллы с большим двулучепреломлением и, следовательно, большим углом раствора конуса внешней рефракции $\Delta\gamma$.

4.3. АО-модуляторы и лазерные затворы

Наибольшее развитие на практике получило применение двуосных кристаллов для создания АОМ и лазерных затворов. Помимо высокого АО-качества для АО-затворов, используемых внутри резонатора импульсно-периодических наносекундных лазеров, требуется высокий порог разрушения лазерным излучением. Традиционно для затворов используются различные стекла и кристаллический кварц, однако их АО-качество невысоко, что делает практически невозможным применение этих материалов на длинах волн более 2 мкм. Альтернативой кварцу оказались кристаллы KREW. Данные материалы продемонстрировали высокое АО-качество для изотропной дифракции в плоскости симметрии, сопоставимое с АО-качеством для изотропной дифракции в парателлурите (TeO_2) — традиционном материале для АОМ [78, 79].

На основе продольной акустической волны было создано несколько АОМ и затворов на кристаллах $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$. АО-качество этих кристаллов при распространении света вдоль диэлектрической оси N_m примерно в 20 раз выше, чем в кристаллическом кварце, что позволило создать затворы для лазеров с длиной волны излучения λ от 2.1 до 2.9 мкм [104–107]. Перспективным направлением является применение АО-дифракции света на квазисдвиговых волнах в кристаллах KREW. Благодаря примерно вдвое более высокому АО-качеству M_2 , чем для квазипродольной ОАВ, можно повысить эффективность АО-затворов [108]. Кроме того, возможно создание нового типа АО-затворов, управляющего поляризацией лазерного излучения [81]. Наличие нескольких направлений автоколлимации квазисдвиговой ОАВ позволяет создавать пространственные модуляторы света, в том числе двухкоординатные [34, 109].

Другим двуосным кристаллом, нашедшим применение в АО-устройствах, является $\text{BaTeMo}_2\text{O}_9$ [110]. Лазерный АО-затвор на моноклинном кристалле β - $\text{BaTeMo}_2\text{O}_9$ описан в [91]. Величины ско-

рости ОАВ и M_2 близки по величинам к изотропной дифракции на продольной волне в TeO_2 . Орторомбическая фаза α - $\text{BaTeMo}_2\text{O}_9$ обладает немного меньшим АО-качеством для изотропной дифракции, но также может быть использована для создания АОМ ближнего и среднего ИК-диапазонов [63].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние годы в акустооптике как в научном направлении родились новые идеи, возникли новые понятия, созданы новые типы приборов благодаря появлению фемтосекундных источников излучения. Впервые объектом исследования АО-технологий стало широкополосное лазерное излучение, и возникла необходимость управления комплексным оптическим спектром, т.е. одновременно как амплитудными, так и фазовыми характеристиками излучения [111]. Настоящий обзор завершим кратким изложением современных тенденций в АО-методах исследования и управления оптическим излучением.

Традиционные АО-устройства не позволяли решить проблему управления фемтосекундным лазерным излучением, поэтому были разработаны качественно новый, так называемый, дисперсионный метод управления и соответствующие АО-устройства [112, 113]. Для создания дисперсионных АО-приборов используется квазиколлинеарная геометрия АО-взаимодействия, для реализации которой наиболее подходят кристаллы с сильной акустической анизотропией [114–116]. Эти приборы характеризуются программируемой произвольной комплексной аппаратной функцией, например многооконой, и тем самым позволяют посредством независимого воздействия на спектральную амплитуду и спектральную фазу формировать ультракороткие импульсы для специальных применений, имеющие произвольную спектральную форму, без порождения интермодуляционных составляющих. Создание дисперсионных линий задержки, в свою очередь, стимулировало развитие новых теоретических методов исследований акустических анизотропных полей в кристаллах. Были введены новые понятия, например лучевых акустических спектров [37, 38]; разработаны новые алгоритмы визуализации анизотропных свойств кристаллов [34, 36].

Другим активно развивающимся направлением применения АО-приборов является пространственная фильтрация лазерных пучков. Основные применения данного метода управления световыми пучками лежат в биофотонике для манипуляции микрообъектами и атомной оптике для захвата и удержания ансамблей холодных атомов. На основе неколлинеарных АОФ были разработаны оптические ловушки с кольцевой струк-

турой поля, определяемой ДПФ широкоапертурной дифракции [117, 118]. Как показано в [23], топология ДПФ определяется кривизной поверхностей рефракции кристалла, и в двусосных кристаллах могут существовать качественно новые типы ДПФ [42]. Таким образом, дальнейшее развитие технологии АОФ с применением двусосных кристаллов открывает перспективы создания уникальных АО-приборов для управления пространственной структурой лазерных пучков.

В двусосных кристаллах АО-дифракция отличается от одноосных большим разнообразием необычных геометрий взаимодействия и позволяет создавать новые типы приборов с принципиально отличными характеристиками. К таким устройствам можно отнести пространственные АО-фильтры, ахроматические коллинеарные частотосдвигатели. Применение двусосных кристаллов весьма перспективно и в традиционных конфигурациях, например в качестве модуляторов на основе изотропной дифракции. В первую очередь, для данных применений представляют интерес кристаллы с высокой лазерной стойкостью или широким диапазоном прозрачности. Имеющиеся на сегодня данные по АО-эффекту в ряде двусосных кристаллов позволяют проводить расчет характеристик, и можно предположить, что в ближайшие годы они будут реализованы в виде экспериментальных образцов [76, 79, 82]. Например, на основе лазерных кристаллов KREW уже сейчас созданы АО-затворы для лазеров 2–3 мкм диапазона длин волн, что является наиболее проработанным из практических применений двусосных кристаллов в акустооптике там, где применение обычных затворов на основе кварца затруднено [105, 106].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-12-00247).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dixon R.W. // IEEE J. Quant. Electron. 1967. V. QE-3. P. 85.
<https://doi.org/10.1109/JQE.1967.1074447>
2. Harris S.E., Wallace R.W. // J. Opt. Soc. Am. 1969. V. 59. P. 744.
<https://doi.org/10.1364/JOSA.59.000744>
3. Uchida N. // IEEE. J. Quant. Electron. 1971. V. QE-7. P. 160.
<https://doi.org/10.1109/JQE.1971.1076617>
4. Балакицкий В.И., Волошинов В.Б., Парыгин В.Н. // Радитехника и электроника. 1971. Т. 16. С. 2226.
5. Леманов В.В., Шакин О.В. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 1. С. 229.
6. Chang I.C. // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 25. P. 370.
<https://doi.org/10.1063/1.1655512>
7. Yano T., Kawabuchi M., Fukumoto A., Watanabe A. // Phys. Lett. 1975. V. 26. P. 689.
<https://doi.org/10.1063/1.88037>
8. Парыгин В.Н., Чирков Л.Е. // Квантовая электроника. 1975. Т. 2. С. 318.
9. Pinnow D.A., Dixon R.W. // Appl. Phys. Lett. 1968. V. 13. P. 156.
<https://doi.org/10.1063/1.1652551>
10. Ohmachi Y., Uchida N. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. P. 521.
<https://doi.org/10.1063/1.1660055>
11. Писаревский Ю.В., Сильвестрова И.М. // Кристаллография. 1973. Т. 18. С. 1003.
12. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСиС, 2000. 432 с.
13. Nikogosyan D.N. Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey. Berlin: Springer, 2005. 427 p.
14. Papadakis E.P. // J. Acoust. Soc. Am. 1964. V. 36. P. 414.
<https://doi.org/10.1121/1.1918972>
15. Bergstein R., Zachos T. // J. Opt. Soc. Am. 1966. V. 56. P. 931.
<https://doi.org/10.1364/JOSA.56.000931>
16. Ogg N.R. // J. Phys. A. 1971. V. 4. P. 382.
<https://doi.org/10.1088/0305-4470/4/3/016>
17. Fleck J.A., Feit M.D. // J. Opt. Soc. Am. 1983. V. 73. P. 920.
<https://doi.org/10.1364/JOSA.73.000920>
18. Schaefer Cl., Bergmann L. // Naturwissenschaften. 1934. V. 22. P. 41.
19. Cohen M.G. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 3821.
<https://doi.org/10.1063/1.1709024>
20. Хаткевич А.Г. // Акуст. журн. 1978. Т. 24. С. 108.
21. Науменко Н.Ф., Переломова Н.В., Бондаренко В.С. // Кристаллография. 1983. Т. 28. С. 607.
22. Naumenko N.F., Chizhikov S.I., Molchanov V.Ya., Yushkov K.B. // Proc. 2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium. Prague, 21–25 July 2013. P. 500.
<https://doi.org/10.1109/ULTSYM.2013.0130>
23. Yushkov K.B., Naumenko N.F. // J. Opt. 2021. V. 60. P. 095602.
<https://doi.org/10.1088/2040-8986/ac15e7>
24. Федоров Ф.И. Теория упругих волн в кристаллах. М.: Наука, 1965. 386 с.
25. Баранский К.Н. Физическая акустика кристаллов. М.: МГУ, 1991. 143 с.
26. Альшиц В.И., Ломе Е. // Кристаллография. 1979. Т. 24. С. 683.
27. Ledbetter H.M., Kriz R.D. // Phys. Status Solidi. B. 1982. V. 114. P. 475.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221140221>
28. Boulanger Ph., Hayes M. // Proc. Roy. Soc. A. London. 1998. V. 454. P. 2323.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1998.0260>
29. Alshits V.I., Lothe J. // Wave Motion. 2004. V. 40. P. 297.
<https://doi.org/10.1016/j.wavemoti.2004.02.004>
30. Ohmachi Y., Uchida N., Niizeki N. // J. Acoust. Soc. Am. 1972. V. 51. P. 164.
<https://doi.org/10.1121/1.1912826>
31. Буров В.А., Волошинов В.Б., Дмитриев К.В., Поликарпова Н.В. // УФН. 2011. Т. 181. С. 1205.
32. Naumenko N.F., Yushkov K.B., Molchanov V.Ya. // Eur. Phys. J. Plus. 2021. V. 136. P. 95.
<https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-021-01072-0>
33. Кесених Г.Г., Шувалов Л.А. // Кристаллография. 1976. Т. 21. С. 1022.

34. Chizhikov A.I., Molchanov V.Ya., Naumenko N.F., Yushkov K.B. // Proc. SPIE. 2020. V. 11486. P. 114860B. <https://doi.org/10.1117/122571483>
35. Альшиц В.И., Шувалов А.Л. // Кристаллография. 1984. Т. 29. С. 629.
36. Альшиц В.И., Любимов В.Н. // УФН. 2013. Т. 183. С. 1123.
37. Kastelik J.-C., Gazelet M.G., Bruneel C., Bridoux E. // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. P. 2813. <https://doi.org/10.1063/1.354631>
38. Балакиев В.И., Манцевич С.Н. // Акуст. журн. 2012. Т. 58. С. 600.
39. Ярия А., Юх П. Оптические волны в кристаллах. М.: Мир, 1987. 616 с.
40. Альшиц В.И., Любимов В.Н., Радович А., Шувалов Л.А. // Кристаллография. 2001. Т. 46. С. 519.
41. Белый В.Н., Кулак Г.В., Крох Г.В., Шакин О.В. // Журн. прикл. спектроскоп. 2016. Т. 83. С. 305.
42. Kupreychik M.I., Yushkov K.B. // J. Opt. Soc. Am. B. 2022. V. 39. P. 3169. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.466252>
43. Федоров Ф.И. Теория гиротропии. Минск: Наука и техника, 1976. 456 с.
44. Uchida N., Miyazawa S., Ninomiya K. // J. Opt. Soc. Am. 1970. V. 60. P. 1375. <https://doi.org/10.1364/JOSA.60.001375>
45. Gottlieb M., Isaacs T.J., Feichtner J.D., Roland G.W. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. P. 5145. <https://doi.org/10.1063/1.1663207>
46. Gottlieb M., Singh N.B., Hopkins R.H., Mazelsky R. // Opt. Eng. 1994. V. 33. P. 2503. <https://doi.org/10.1117/12.176513>
47. Goutzoulis A., Gottlieb M., Davies K., Kun Z. // Appl. Opt. 1985. V. 24. P. 4183. <https://doi.org/10.1364/AO.24.004183>
48. Martynyuk-Lototska I., Roman I., Gomonnai O. et al. // Acta Acust. United Acust. 2018. V. 104. P. 956. <https://doi.org/10.3813/AAA.919261>
49. Martynyuk-Lototska I., Kushnirevych M., Zapeka B. et al. // Appl. Opt. 2015. V. 54. P. 1302. <https://doi.org/10.1364/AO.54.001302>
50. Mytsyk B., Kryvyy T., Demyanyshyn T. et al. // Appl. Opt. 2018. V. 57. P. 3796. <https://doi.org/10.1364/AO.57.003796>
51. Kityk A., Zadorozhna A., Shchur Ya. et al. // Phys. Status Solidi. B. 1998. V. 210. P. 35. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(199811\)210:1<35::AID-PSSB35>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(199811)210:1<35::AID-PSSB35>3.0.CO;2-9)
52. Kaidan M., Zadorozhna A., Andrushchak A. et al. // Appl. Opt. 2002. V. 41. P. 5341. <https://doi.org/10.1364/AO.41.005341>
53. Martynyuk-Lototska I., Dudok T., Vlokh R. // Ferroelectrics. 2007. V. 351. P. 105. <https://doi.org/10.1080/00150190701353986>
54. Kityk A., Zadorozhna A., Shchur Ya. et al. // Aust. J. Phys. 1998. V. 51. P. 943. <https://doi.org/10.1071/P98037>
55. Martynyuk-Lototska I., Trach I., Girnyk I. et al. // Ferroelectrics. 2006. V. 377. P. 219. <https://doi.org/10.1080/00150190600717018>
56. Kato K. // IEEE J. Quantum Electron. 1990. V. 26. P. 1173. <https://doi.org/10.1109/3.59655>
57. Wang Y., Jiang Y.J., Liu Y.L. et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 2462. <https://doi.org/10.1063/1.114608>
58. Zubrinov I.I., Sapozhnikov V.K., Pylneva N.A., Atuchin V.V. // Ceram. Int. 2004. V. 30. P. 1675. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.12.155>
59. Мильков М.Г., Волошинов В.Б., Исаенко Л.И., Веденяпин В.Н. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. 2018. С. 84.
60. Porokhovnichenko D., Dyakonov E., Kuznetsov S. et al. // Opt. Lett. 2020. V. 45. P. 3435. <https://doi.org/10.1364/OL.393737>
61. Пороховниченко Д.Л., Дьяконов Е.А., Волошинов В.Б. и др. // Докл. РАН. 2017. Т. 476. С. 276.
62. Gao Z., Wu Q., Liu X. et al. // Opt. Express. 2015. V. 23. P. 3851. <https://doi.org/10.1364/OE.23.003851>
63. Lui F., Gao Z., Li G. et al. // IEEE Photon. Technol. Lett. 2021. V. 33. P. 445. <https://doi.org/10.1109/LPT.2021.3064231>
64. Zhang W., Yu H., Cantwell J. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. P. 4483. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01756>
65. Мильков М.Г. Сухарев В.А., Великовский Д.Ю. // Тр. XVII Всерос. школы-семинара физика и применение микроволн имени А.П. Сухорукова. 2019. С. 9.
66. Беликова Г.С., Беляев Л.М., Головей М.И. и др. // Кристаллография. 1974. Т. 19. С. 566.
67. Есаян С.Х., Багдасаров Х.С., Леманов В.В. и др. // ФТТ. 1974. Т. 16. С. 143.
68. Sapriel J., Vacher R. // J. Appl. Phys. 1978. V. 48. P. 1191. <https://doi.org/10.1063/1.323757>
69. Мильков М.Г., Волнянский М.Д., Антоненко А.М., Волошинов В.Б. // Акуст. журн. 2012. Т. 28. С. 206.
70. Marinova V., Veleva M. // Opt. Mater. 2002. V. 19. P. 329. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(01\)00234-8](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(01)00234-8)
71. Biegelsen D.K., Chen T., Zesch J.C. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. P. 941. <https://doi.org/10.1063/1.321620>
72. Каминский А.А., Константинова А.Ф., Орехова В.П. и др. // Кристаллография. 2001. Т. 46. С. 733.
73. Petrov V., Cinta Pujol M., Mateos X. et al. // Laser Photon. Rev. 2007. V. 1. P. 179. <https://doi.org/10.1002/lpor.200710010>
74. Baganov O.V., Grabtchikov A.S., Malakhov Y.I. et al. // Laser. Phys. Lett. 2012. V. 9. P. 786. <https://doi.org/10.7452/lapl.201210084>
75. Mateos X., Loiko P., Serres J.M. et al. // IEEE J. Quantum Electron. 2017. V. 53. P. 1700110. <https://doi.org/10.1109/JQE.2017.2681626>
76. Mazur M.M., Velikovskiy D.Yu., Mazur L.I. et al. // Ultrason. 2014. V. 54. P. 1311. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2014.01.009>
77. Loiko P., Segonds P., Inacio P.L. et al. // Opt. Mater. Express. 2016. V. 6. P. 2984. <https://doi.org/10.1364/OME.6.002984>
78. Mazur M.M., Mazur L.I., Pozhar V.E. // Phys. Proc. 2015. V. 70. P. 741. <https://doi.org/10.1364/OL.44.004837>
79. Мазур М.М., Мазур Л.И., Пожар В.Э. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41 (5). С. 91.

80. Mazur M.M., Mazur L.I., Pozhar V.E. // *Ultrason.* 2015. V. 73. P. 231.
<https://doi.org/10.1016/j.ultras.2016.08.008>
81. Чижииков А.И., Науменко Н.Ф., Юшков К.Б. и др. // *Квантовая электроника.* 2021. Т. 51. С. 343.
82. Yushkov K.B., Naumenko N.F., Molchanov V.Ya. // *Materials.* 2022. V. 15. P. 8183.
<https://doi.org/10.3390/ma15228183>
83. Haertle D., Guarino A., Hajfler J. et al. // *Opt. Express.* 2005. V. 13. P. 2047.
<https://doi.org/10.1364/OPEX.13.002047>
84. Yevych R., Perechinskii S., Grabar A. et al. // *Cond. Matt. Phys.* 2003. V. 6. P. 315.
<https://doi.org/10.5488/CMP.6.2.315>
85. Mys O., Martynyuk-Lototska I., Grabar A. et al. // *Ferroelectrics.* 2007. V. 352. P. 171.
<https://doi.org/10.1080/00150190701358290>
86. Martynyuk-Lototska I., Mys O., Grabar A. et al. // *Appl. Opt.* 2008. V. 47. P. 52.
<https://doi.org/10.1364/AO.47.000052>
87. Martynyuk-Lototska I., Mys O., Zapeka B. et al. // *Appl. Opt.* 2014. V. 53. P. B103.
<https://doi.org/10.1364/AO.53.00B103>
88. Mys O., Martynyuk-Lototska I., Kostruba A. et al. // *Ukr. J. Phys. Opt.* 2013. V. 14. P. 210.
<https://doi.org/10.3116/16091833/14/4/210/2013>
89. Zhang W., Tao X., Zhang C. et al. // *Cryst. Growth Design.* 2007. V. 8. P. 304.
<https://doi.org/10.1021/cg700755p>
90. Gao Z., Tao X., Yin X. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. P. 252906.
<https://doi.org/10.1063/1.3055607>
91. Wu Q., Gao Z., Tian X. et al. // *Opt. Express.* 2017. V. 25. P. 24893.
<https://doi.org/10.1364/OE.25.024893>
92. Oliveira J.E.B., Adler E.L. // *Electron. Lett.* 1990. V. 26. P. 931.
<https://doi.org/10.1049/el:19900608>
93. Molchanov V.Ya., Yushkov K.B., Kostyukov P.V. et al. // *Opt. Laser Technol.* 2021. V. 142. P. 107220.
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107220>
94. Kusters J., Wilson D., Hammond D. // *J. Opt. Soc. Am.* 1974. V. 64. P. 434.
<https://doi.org/10.1364/JOSA.64.000434>
95. Волошинов В.Б., Мишин Д.Д., Молчанов В.Я. // *Письма в ЖТФ.* 1992. Т. 18 (2). С. 33.
96. Chang I.C. // *Electron. Lett.* 1992. V. 28. P. 1255.
<https://doi.org/10.1049/el:19920793>
97. Yushkov K.B. // *Appl. Opt.* 2021. V. 60. P. 7113.
<https://doi.org/10.1364/AO.427199>
98. Kupreychik M.I., Balakshy V.I., Mantsevich S.N. // *Proc. 25th Intl. Conf. "WECONF 2020". St. Petersburg, 1–5 June 2020.*
<https://doi.org/10.1109/WECONF48837.2020.9131520>
99. Kupreychik M.I., Balakshy V.I., Pozhar V.E. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. V. 2091. P. 012010.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2091/1/012010>
100. Balakshy V.I., Kostyuk D.E. // *Appl. Opt.* 2009. V. 48. P. C24.
<https://doi.org/10.1364/AO.48.000C24>
101. Котов В.М. // *ЖТФ.* 1999. Т. 69 (1). С. 131.
102. Котов В.М. *Акустооптика. Брэгговская дифракция многоцветного излучения.* М.: Янус-К, 2016. 286 С.
103. Tchernyatin A.Yu. // *Proc. SPIE.* 2005. V. 5953. P. 53530U.
<https://doi.org/10.1117/12.622291>
104. Мазур М.М., Мазур Л.И., Пожар В.Э. и др. // *Квантовая электроника.* 2017. Т. 47. С. 661.
105. Pushkin A.V., Mazur M.M., Sirotkin A.A. et al. // *Opt. Lett.* 2019. V. 44. P. 4837.
<https://doi.org/10.1364/OL.44.004837>
106. Yushkov K.B., Chizhikov A.I., Naumenko N.F. et al. // *Proc. SPIE.* 2019. V. 10899. P. 1089913.
<https://doi.org/10.1117/12.2503776>
107. Мазур М.М., Мазур Л.И., Сироткин А.А. и др. // *Квантовая электроника.* 2020. Т. 20. С. 957.
108. Chizhikov A.I., Mukhin A.V., Egorov N.A. et al. // *Opt. Lett.* 2022. V. 47. P. 1085.
<https://doi.org/10.1364/OL.47451200>
109. Chizhikov A.I., Molchanov V.Ya., Naumenko N.F., Yushkov K.B. // *Proc. 20th Intl. Conf. "Laser Optics 2022". St. Petersburg, 20–24 June 2022.* P. 178.
<https://doi.org/10.1109/ICLO54117.2022.9840328>
110. Zhang J., Zhang Z., Zhang W. et al. // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. P. 3752.
<https://doi.org/10.1021/cm2015143>
111. Weiner A.M. *Ultrafast optics.* John Wiley & Sons, Inc., 2009.
112. Oksenhendler T., Forget N. // *Advances in Solid-State Lasers: Development and Applications*, M. Grishin ed. Rijeka, Croatia: InTech, 2021.
113. Молчанов В.Я., Китаев Ю.И., Колесников А.И. и др. *Теория и практика современной акустооптики.* М.: МИСиС, 2015. 459 с.
114. Verluise F., Laude V., Huignard J.-P. et al. // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2000. V. 17. P. 138.
<https://doi.org/10.1364/JOSAB.17.000138>
115. Molchanov V.Ya., Chizhikov S.I., Makarov O.Yu. et al. // *Appl. Opt.* 2009. V. 48. P. 118.
<https://doi.org/10.1364/AO.48.00C118>
116. Coudreau S., Kaplan D., Tournois P. // *Opt. Lett.* 2006. V. 31. P. 1899.
<https://doi.org/10.1364/OL.31.001899>
117. Obydenov D.V., Yushkov K.B., Molchanov V.Ya. // *Opt. Lett.* 2021. V. 46. P. 4494.
<https://doi.org/10.1364/OL.435485>
118. Yushkov K.B., Kupreychik M.I., Obydenov D.V., Molchanov V.Ya. // *J. Opt.* 2023. V. 25. P. 014002.
<https://doi.org/10.1088/2040-8986/aca680>

РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ В ИССЛЕДОВАНИЯХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ, СЕГНЕТОЭЛАСТИКОВ И СУПЕРПРОТОНИКОВ: СТРУКТУРА, МИКРОСТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

© 2023 г. А. М. Балагуров^{1,*}, А. В. Белушкин^{1,2,3}, А. И. Бескровный¹, Б. Н. Савенко¹

¹Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³Институт физики, Казанский федеральный университет, Казань, Россия

*E-mail: bala@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 29.12.2022 г.

После доработки 29.12.2022 г.

Принята к публикации 15.02.2023 г.

Дан краткий обзор результатов исследований кристаллов сегнетоэлектриков, сегнетоэластиков и суперпротоников, проведенных совместно сотрудниками лаборатории Л.А. Шувалова в ИК РАН и ЛНФ ОИЯИ с использованием дифракции и неупругого рассеяния нейтронов. Основные результаты по этой теме были получены в период с конца 1970-х до конца 1990-х гг.

DOI: 10.31857/S0023476123600398, EDN: KPKIQX

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Образцы, экспериментальная техника и анализ данных
 2. Процессы поляризации KDP
 3. Доменная структура сегнетоэластической фазы $KD_3(SeO_3)_2$
 4. Структура низкотемпературной фазы $Cs_3D(SeO_4)_2$
 5. Структурные фазы гидро- и дейтероселенатов цезия
 6. Структурные фазы гидро- и дейтеросульфатов цезия
 7. Динамика водорода в суперпротониках с водородными связями
 8. Параметры диффузии протонов в суперпротониках с водородными связями
- #### Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллофизическая классификация сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков — научная тема, по которой Л.А. Шувалов выполнил несколько классических работ, вошедших в монографии и

учебники и удостоенных Государственной премии СССР за 1975 г. Одной из задач в рамках этой темы было установление общих закономерностей формирования доменной структуры указанных кристаллов и ее модификации под действием внешних полей. Макроскопические экспериментальные методы, использовавшиеся в то время для наблюдения сегнетоэластических доменов, не давали полной картины их конфигурации и не позволяли проследить процесс перестройки доменов в режиме *in situ*. Дифракция рентгеновских лучей предоставляла информацию, ограниченную поверхностным слоем кристалла, тогда как желательно было получить сведения о перестройке доменов в объеме кристалла, не искаженные поверхностными эффектами. По этим причинам было принято решение привлечь к решению этой задачи дифракцию нейтронов, успешно развивавшуюся в то время в Лаборатории нейтронной физики (ЛНФ) Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ) (Дубна). Уже первые эксперименты, в которых изучали влияние электростатического поля на домены в сегнетоэлектрике KD_2PO_4 , показали информативность этого метода даже в простейшем варианте его реализации. Опубликованная по результатам первого эксперимента работа [1] стала началом весьма

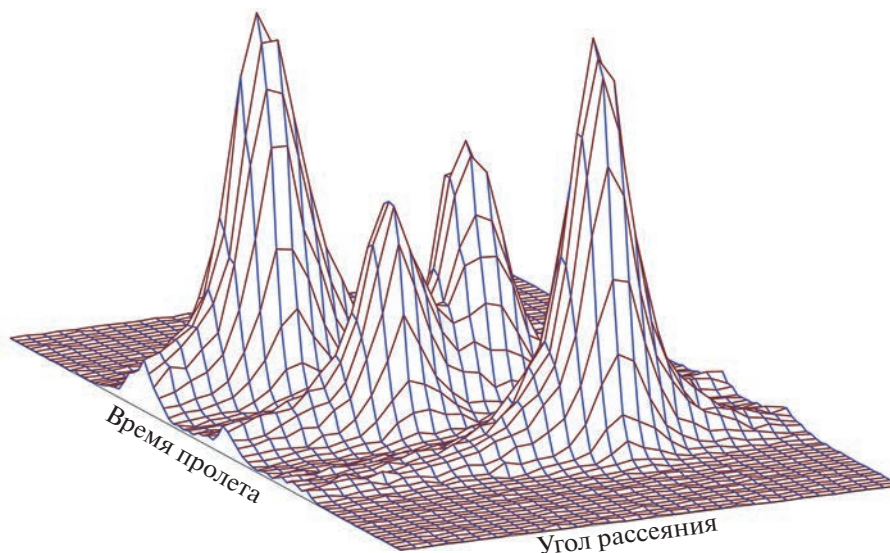


Рис. 1. Экспериментальное распределение интенсивности в узле 220 обратной решетки кристалла DKDP при температуре $T = 80$ К (низкосимметричная фаза). Спектры измерены на дифрактометре ДН-2 (реактор ИБР-2) [1].

плодотворного сотрудничества между лабораторией Л.А. Шувалова и ЛНФ, в ходе которого был получен целый ряд новых интересных и важных результатов. В последующие годы с применением дифракции и неупругого рассеяния нейтронов изучали особенности структуры и фазовых переходов (ФП) в кристаллах нескольких типов со структурой, включающей в себя водородные связи, которые обладают протонной проводимостью. Особенно подробно были исследованы гидросульфаты и гидро(дейтеро)селенаты цезия.

В настоящей работе представлен краткий обзор проведенных с использованием рассеяния нейтронов совместных исследований доменов в кристаллах сегнетоэлектрика KD_2PO_4 и сегнетоэластика $KD_3(SeO_3)_2$, а также структуры, ФП и динамики солей цезия и аммония.

1. ОБРАЗЦЫ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА И АНАЛИЗ ДАННЫХ

Образцы, об экспериментах с которыми пойдет речь далее, выращивали в Институте кристаллографии в лаборатории Л.А. Шувалова в статическом режиме при медленном испарении растворителя. Среди них сегнетоэлектрик-сегнетоэластик KH_2PO_4 (KDP), чистый сегнетоэластик $KH_3(SeO_3)_2$, суперпротоники, такие как $CsHSO_4$ и $CsHSeO_4$, и некоторые другие кристаллы. Известно, что присутствие значительного количества водорода затрудняет набор данных о рассеянии нейтронов из-за большого некогерентного фона. Поэтому многие эксперименты проводили на дейтерированных аналогах с обогащением дейтерием на уровне 70–90%. В основном образцы представляли собой мо-

нокристаллы разного объема (от 3 мм³ до ~1 см³), в некоторых случаях изучали поликристаллы массой от 10 до 40 г.

Эксперименты по рассеянию нейтронов проводили на нескольких импульсных источниках с использованием техники времени пролета. В этом методе основная развертка спектра ведется по длине волны нейтрона, что эквивалентно сканированию вдоль радиус-вектора в обратном пространстве кристалла. В сочетании с однокоординатным позиционно-чувствительным детектором метод позволяет организовать одновременный набор информации в сравнительно большом двумерном секторе обратного пространства кристалла. Рабочие интервалы длин волн и углов рассеяния, как правило, составляли 0.6–6 Å и 12° соответственно. При стандартных минимальных шагах межплоскостных расстояний 0.01 Å и углов рассеяния 0.25° двумерная нейтронограмма содержит ~15 × 10³ “точек”, причем все их измеряют одновременно. Пример измеренного таким образом распределения интенсивности в одном из узлов обратной решетки монокристалла KD_2PO_4 (DKDP), находящегося в сегнетоэлектрической фазе при температуре $T = 80$ К, показан на рис. 1. Большая часть экспериментов была выполнена на импульсных реакторах ЛНФ — сначала на ИБР-30 (работы конца 1970-х гг.), затем на ИБР-2. Кроме того, измерения дифракции, неупругого и квазиупругого рассеяния были проведены на источнике ISIS (RAL, UK).

Выбор метода анализа данных зависел от конкретной задачи. Например, при анализе доменной структуры DKDP или $KD_3(SeO_3)_2$ измеренные двумерные распределения интенсивности

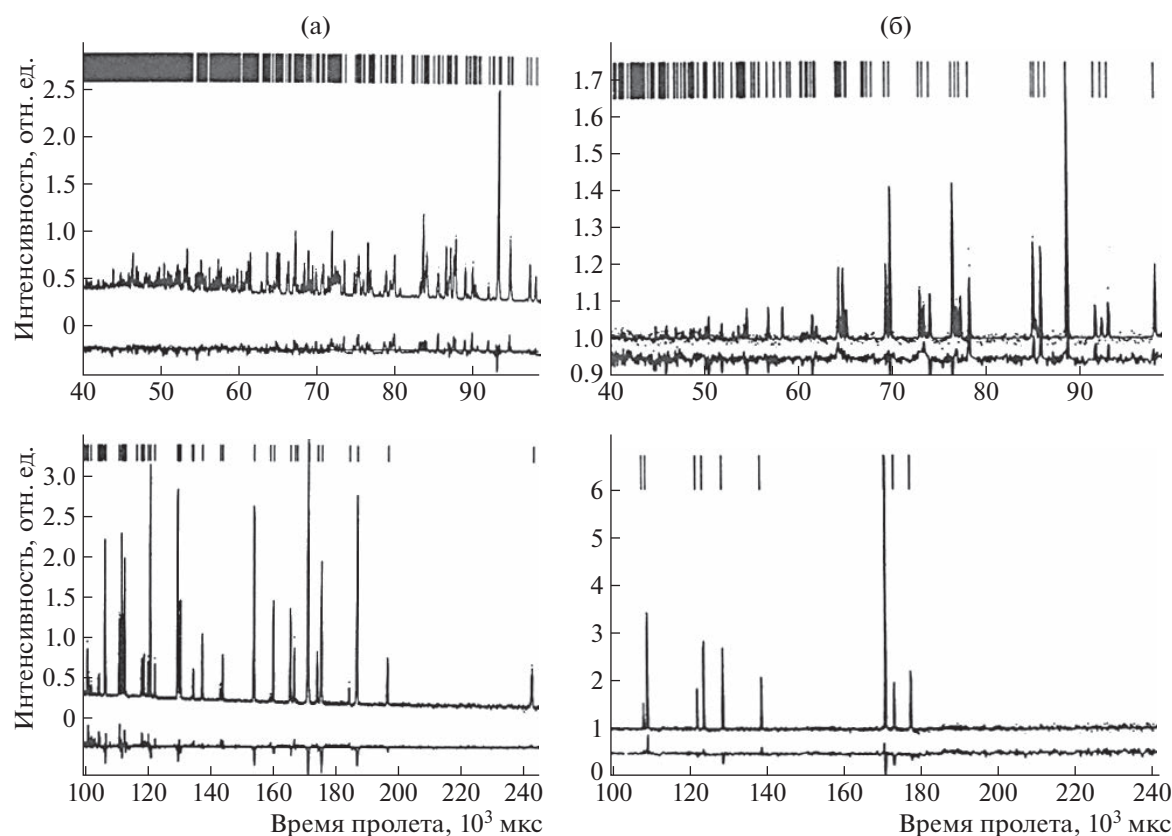


Рис. 2. Измеренный (точки) при температурах 300 (а) и 448 К (б) на нейтронном дифрактометре HRPD (ISIS) и вычисленный методом Ритвельда (линия) спектры CsDSO_4 . Внизу показана разностная функция. Штрихи вверх — вычисленные положения дифракционных пиков [25].

переводили в 2D-сечения обратной решетки по формулам, приведенным в [1], а затем по ним рассчитывали характеристики двойникования — угол спонтанного сдвига, относительный объем доменов определенной ориентации и другие. По дифракционным спектрам, измеренным на монокристаллах, уточняли пространственную группу (**пр. гр.**) симметрии и параметры элементарных ячеек. Спектры, измеренные на поликристаллических образцах, обрабатывали методом Ритвельда, что позволило уточнить координаты всех атомов (включая водород или дейтерий) и определить характеристики их тепловых колебаний. Пример обработки дифракционного спектра порошка CsDSO_4 приведен на рис. 2.

2. ПРОЦЕССЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ KDP

Применение дифракции нейтронов к изучению ФП в сегнетоэлектрике-сегнетоэластике KDP берет начало с классической работы [2], в которой была установлена природа его трансформации в низкосимметричную фазу — локализация водорода в одной из двух потенциальных ям, разделенных расстоянием $0.35 \text{ \AA}$. В парафазе сим-

метрия структуры KDP тетрагональная (пр. гр. $\bar{4}2d$), тогда как в сегнетоэлектрической фазе ($T_C = 122 \text{ K}$) симметрия понижается до ромбической (пр. гр. $Fdd2$). В последующих нейтронных исследованиях (например, [3]) было установлено, что при замене водорода на дейтерий температура ФП поднимается до $\sim 220 \text{ K}$, симметрия пара- и сегнетофаз сохраняется, если уровень замещения $\text{H} \rightarrow \text{D}$ не превышает 95%. В работах использованы кристаллы DKDP, дейтерированные до уровня $\sim 92\%$, температура перехода для них составляла 214 K .

Переход KDP и DKDP в сегнетофазу сопровождается трансформационным двойникованием кристалла и образованием составной обратной решетки по механизму “чистых” или “простых” сдвигов. Из симметричного анализа, проведенного Л.А. Шуваловым, следовало, что в случае “простых” сдвигов одиночные узлы обратной решетки парафазы, расположенные на базовых направлениях $\mathbf{a}^*$ и $\mathbf{b}^*$ (типа $h00$ или $0k0$), расщепятся на три компоненты, а узлы типа $hh0$ — на четыре компоненты. Эксперимент, проведенный на реакторе ИБР-30, полностью подтвердил этот анализ (подробное изложение метода и полученных результатов дано в [1]). Построенные в координа-

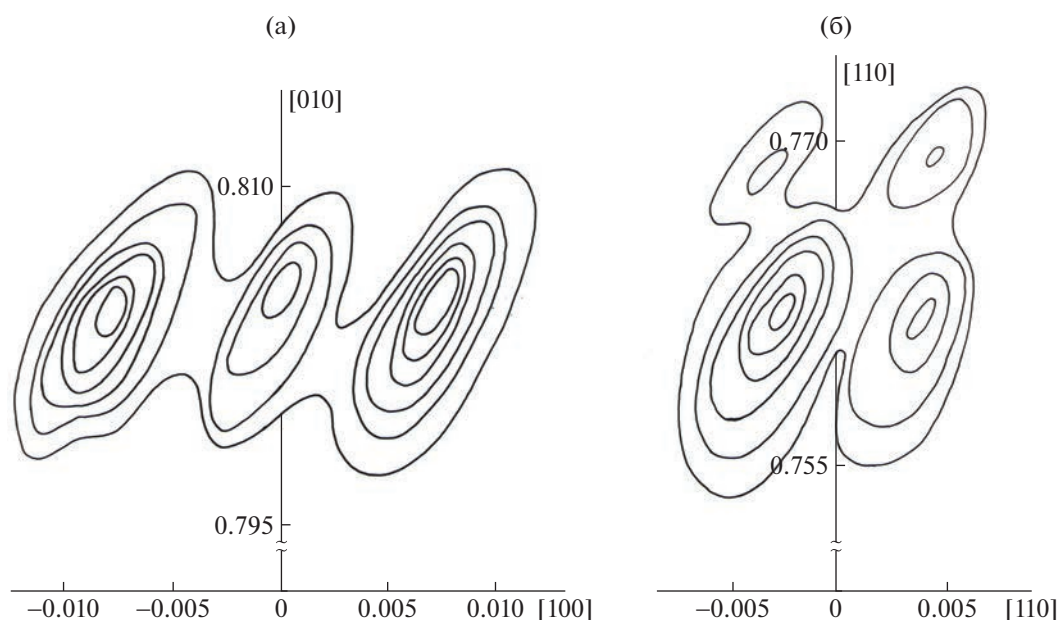


Рис. 3. Распределение дифракционной интенсивности в узлах 060 (а) и 440 (б) обратной решетки кристалла DKDP при $T = 80$ К. Единицы по осям отложены в $\text{\AA}^{-1}$ [5].

тах обратного пространства распределения интенсивности (рис. 3) ясно демонстрируют наличие четырех систем доменов с разными степенями заселенности. Их принято обозначать как $\pm S_a$ и $\pm S_b$, где знак соответствует направлению спонтанной поляризации. После нахождения центров распределений были рассчитаны (для $T = 80$ К) угол спонтанного сдвига $u_{xy} \approx 0.5^\circ$ и изменения параметров ячейки при ФП $|\Delta a| \approx |\Delta b| \approx 0.52 \text{ \AA}$ (соответствующие формулы приведены в [1]). Эти величины близки к данным рентгеноструктурного анализа [4].

При формировании двойниковой доменной структуры в результате простых сдвигов в кристалле между доменами образуются границы двух типов — когерентные (между доменами $+S_{a(b)}$ и $-S_{a(b)}$) и некогерентные (между доменами S_a и S_b). Вопросы, поставленные Л.А. Шуваловым, относились к процессу поляризации доменов при воздействии статического электрического поля. Необходимо было понять, как ведут себя границы разного типа, происходит ли разворот комплекса доменов, как влияет дефектность кристалла (разная величина коэрцитивного поля) на процесс поляризации и другие вопросы. Нейтронные дифракционные эксперименты позволили ответить на многие из этих вопросов.

На рис. 4 показано, как изменяются при увеличении напряженности поля до 1.6 кВ/см распределения интенсивности в одном из узлов обратной решетки монокристалла DKDP, находящегося при $T = 210$ К, что на 4 К ниже температуры перехода.

Для этого кристалла величина коэрцитивного поля составляла всего 0.8 кВ/см (“мягкий” кристалл), т.е. плотность дислокаций и других факторов нарушения идеального дальнего порядка была невелика. Анализ трансформации распределений, проведенный в [5], показал, что она включает в себя несколько этапов, на первом из которых происходит рост объема, занятого доменами с поляризацией вдоль поля, т.е. переходы $-S_a \rightarrow +S_a$ и $-S_b \rightarrow +S_b$, с одновременным небольшим смещением их границ. Затем начинается постепенный разворот комплексов S_a и S_b навстречу друг другу. На заключительном этапе происходит слияние доменов S_a и S_b в положение, которое соответствует узлу обратной решетки при реализации чистого сдвига (образуется домен $+M$).

В аналогичных экспериментах, выполненных на DKDP с коэрцитивными полями 2 и 5 кВ/см, было показано, что поляризация в “жестких” кристаллах на первых двух этапах протекает примерно так же, как в “мягких”. Однако на финальной стадии вместо разворота доменов S_a и S_b навстречу друг другу и образования M -домена исчезает одна из конфигураций и формируется единственное состояние — S_a или S_b [6]. В этой работе был сделан еще один интересный вывод о том, что при переполяризации кристалла, т.е. при переходе $+S_a \rightarrow -S_a$, он проходит стадию полидоменного состояния.

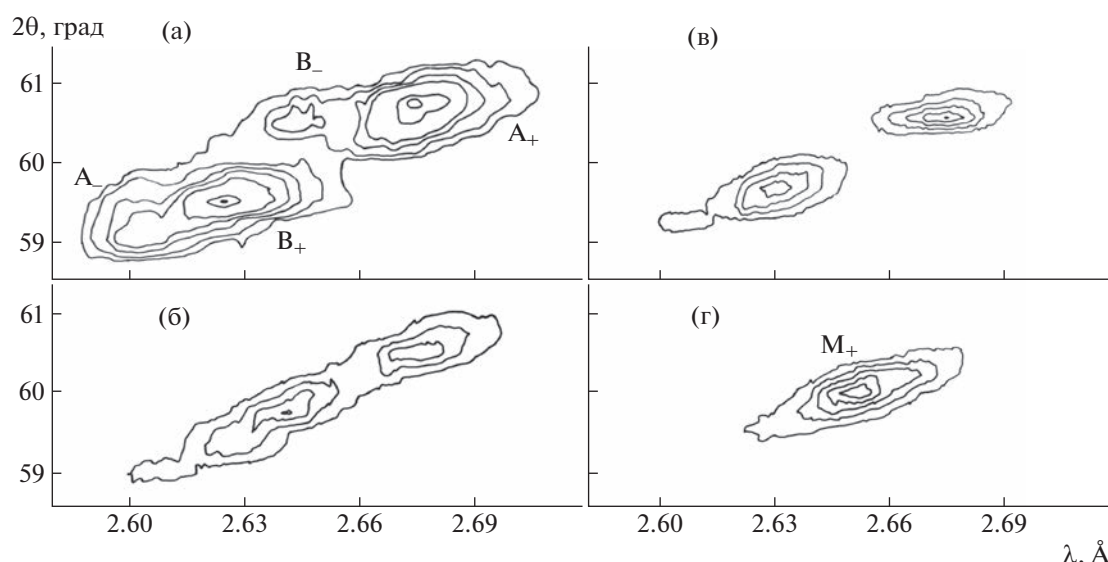


Рис. 4. Распределение дифракционной интенсивности в узле 440 кристалла DKDP при $T = 210$ К при напряженности внешнего электрического поля $E = 0$ (а), 0.8 (б), 1.0 (в) и 1.6 кВ/см (г) [5].

3. ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ $KD_3(SeO_3)_2$

Методика 2D-нейтронографии была успешно применена к анализу трансформационного двойникования кристаллов тридегтероселенида калия $KH_3(SeO_3)_2$ (KTS). Интерес к этому соединению возник после установления Л.А. Шуваловым и соавт. [7] того, что оно является чистым сегнетоэластиком ниже $T_C = 212$ К и может служить удобным модельным объектом. Изучение его структуры показало, что исходя из симметрии пр. гр. $Pbcn$ выше ФП и $P2_1/b$ ниже него геометрия доменной структуры KTS должна быть примерно такой же, как у DKDP.

Для проверки этого предположения и измерения угла спонтанного сдвига на дифрактометре ДН-2 (ИБР-2) был проведен эксперимент на дейтерированном монокристалле $KD_3(SeO_3)_2$ (DKTS) [8]. Температура сегнетоэластического перехода этого кристалла 283 К, что соответствовало ~80%-ному содержанию дейтерия. В эксперименте измеряли 2D-распределения интенсивности в различных сечениях обратного пространства. В частности, для узла 002 они были измерены в плоскости b^*c^* в интервале температур от 158 до 288 К. Измеренные распределения при четырех характерных температурах показаны на рис. 5. Их анализ показал, что они, как и в случае с DKDP, соответствуют двум типам ($\pm S_b$ и $\pm S_c$) конфигураций доменов (здесь знаки $\pm$ означают противоположную направленность спонтанной сдвиговой деформации). Различие состоит только в ориентации направлений двойникования относительно осей координат элементарной ячейки. Из распределений (рис. 5) с

высокой точностью может быть определен угол спонтанного сдвига. Он оказался необычно большим ($u_{xz} \approx 1.4^\circ$ в насыщении), а его зависимость

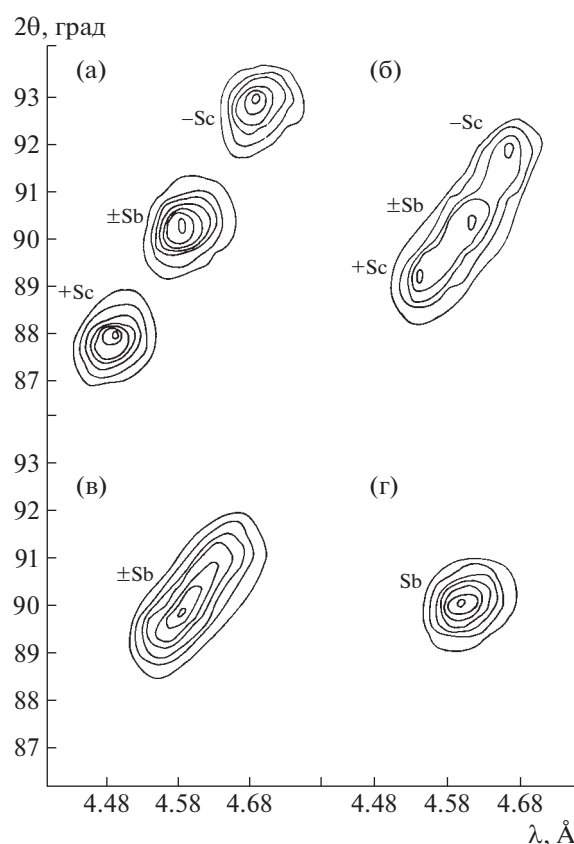


Рис. 5. Распределения дифракционной интенсивности в узле 002 обратной решетки кристалла DKTS, измеренные при температурах 221 (а), 272 (б), 277 (в) и 283 К (г) [8].

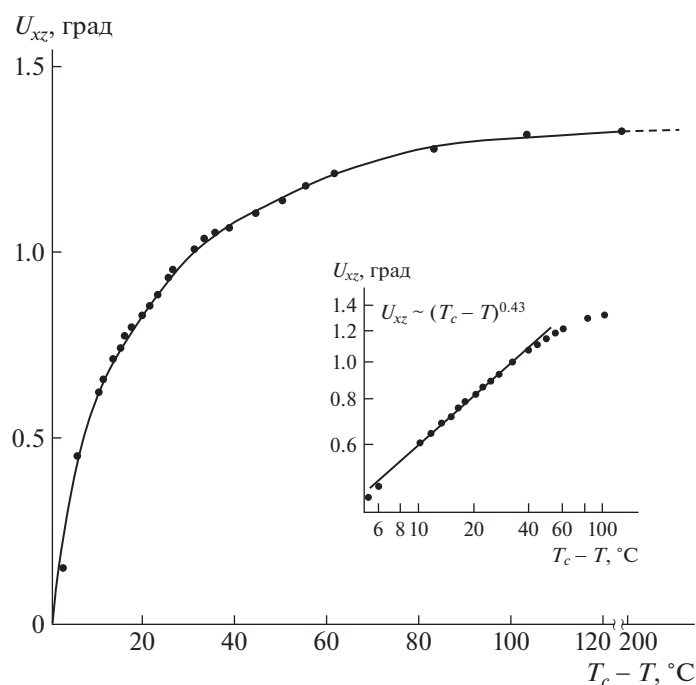


Рис. 6. Температурная зависимость угла спонтанного сдвига, измеренная в ходе охлаждения образца ($T_c = 283$ К). На вставке зависимость показана в двойном логарифмическом масштабе [8].

от температуры (рис. 6) подтверждала предположение о ФП второго рода.

На основе полученных результатов был сделан вывод о полной (в первом приближении) идентичности геометрии доменной структуры DKTS и DKDP. Функциональная зависимость угла спонтанного сдвига от температуры подтвердила предположение о собственном характере сегнетоэластического фазового перехода в DKTS.

4. СТРУКТУРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЫ $\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$

Интерес к кристаллам семейства с общей формулой $M_3X(\text{AO}_4)_2$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $X = \text{H}, \text{D}$; $A = \text{S}, \text{Se}$) вызван наличием у них целого ряда особых физических свойств: сегнетоэлектрических, сегнетоэластических, высокой протонной проводимости [9]. Для кристалла $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ было выявлено, что температуры существующих в нем ФП при 364 и 451 К незначительно изменяются при замене водорода на дейтерий (377 и 448 К соответственно). Наряду с этим температура ФП 50 К для протонированного кристалла повышается до 168 К при дейтерировании. Естественно было предположить, что протонная подсистема кристалла играет ключевую роль в механизме низкотемпературного ФП. Исследования методом неупругого рассеяния нейтронов выявили аномальное температурное поведение спектральных линий, отвечающих колебаниям протонов в цепочках во-

дородных связей, в области низкотемпературного ФП [10]. Уточнение атомной структуры низкотемпературной фазы дейтерированных кристаллов $\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ было реализовано с помощью метода порошковой нейтронной дифракции высокого разрешения [11]. Основным результатом исследования заключался в более точной локализации атомов дейтерия в структуре и определении их анизотропных тепловых параметров по сравнению с ранее проведенными рентгеновскими исследованиями [12]. Было показано, что температурные изменения положений тяжелых атомов в структуре малы и практически не изменяются структурные параметры, определенные при комнатной температуре. Во всех кристаллических фазах тетраэдры SeO_4 образуют пары, связанные водородной связью, и формируются димерные слои в структуре. В высокотемпературных фазах симметрии $C2/m$ водород динамически разупорядочен вдоль водородной связи и эффективно расположен в ее центре. Наряду с этим в низкотемпературной фазе дейтроны упорядочиваются за счет смещений вдоль водородных связей ближе к одной из участвующих в этой связи селеновых групп. В результате кристалл теряет базоцентрированную решетку, которая существует при комнатной температуре, и симметрия понижается до $P2_1/m$. Низкотемпературная фаза формируется за счет антисегнетоэлектрического упорядочения дейтронов в цепочках водородных связей.

5. СТРУКТУРНЫЕ ФАЗЫ ГИДРО- И ДЕЙТЕРОСЕЛЕНАТОВ ЦЕЗИЯ

В 1982 г. в лаборатории Л.А. Шувалова было установлено [13], что в кристаллах CsHSO_4 (**CHS**) и CsHSeO_4 (**CHSe**) при температурах, близких к 400 К, возникает состояние с высокой протонной проводимостью. В дальнейших работах были определены последовательность структурных фаз, кристаллографические данные некоторых фаз, характер проводимости, построена микроскопическая модель суперионного перехода [14]. Выяснилось, что при переходе в суперионную фазу монокристалл CHS разбивается на отдельные крупные блоки и нарушается дальний порядок в отдельных кристаллитах, что не позволяет определить атомную структуру этой фазы стандартными методами. Кроме того, оказалось, что монокристаллы CHSe несколько лучше переносят ФП и, соответственно, лучше подходят для структурного исследования [15].

Нейтронные дифракционные данные были получены на водородных и дейтерированных (~70%, CDSe) поли- и монокристаллах на дифрактометре ДН-2 (ИБР-2). Были подтверждены установленная ранее изоструктурность водородного и дейтерированного аналогов в обеих обнаруженных структурных фазах — высокотемпературной тетрагональной (фаза I) и низкотемпературной моноклинной (фаза II) и примерное равенство температур переходов между ними ($T_C \approx 401$ К). Полученные данные подтвердили определенные рентгенографически в [16] сингонию и параметры элементарной ячейки фазы II ($a = 7.983$, $b = 8.427$, $c = 7.814$ Å, $\beta = 111.3^\circ$) и позволили уточнить пр. гр. этой фазы $P2_1/c$, а не $P2/c$, как утверждалось в [16]. По общепринятым критериям при переходе этих кристаллов в низкосимметричную фазу ($I \rightarrow II$) должно происходить трансформационное двойникование кристаллов с образованием составной обратной решетки. Однако соответствующего расщепления дифракционных пиков не наблюдалось, что до сих пор остается непонятым эффектом.

Изучение перехода в суперионную фазу I показало, что оно сопровождается разбиением кристалла на блоки, число которых растет при циклировании по температуре в точке перехода (рис. 7). По-видимому, блочная микроструктура кристалла помешала сделать правильный выбор пр. гр. и параметров ячейки фазы I в [16]. Полного описания всех наблюдаемых дифракционных пиков удалось добиться, комбинируя данные, полученные на моно- и поликристаллах, в рамках тетрагональной ячейки с параметрами $a = b = 5.906$, $c = 14.43$ Å. Что касается пр. гр., то нейтронные данные не позволили сделать выбор между $I4_1/a$ и $I4_1/amd$, дающими практически одинаковое качество описания спектров. Исходя из наблюдавшейся

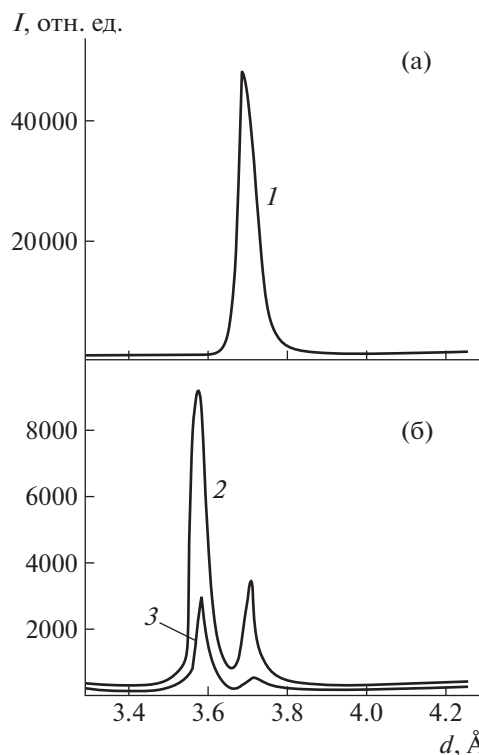


Рис. 7. Вариации профиля дифракционного пика кристалла CDSe при образовании в нем блоков в ходе циклирования по температуре 376 (а) и 406 К (б): 1 — исходное состояние, фаза II, 2 — сразу после перехода в фазу I, 3 — после охлаждения, перехода в фазу II и возврата в фазу I [15].

в [16] ориентации границ сегнетоэластических доменов предпочтение было отдано пр. гр. $I4_1/amd$.

6. СТРУКТУРНЫЕ ФАЗЫ ГИДРО- И ДЕЙТЕРОСУЛЬФАТОВ ЦЕЗИЯ

Гидросульфат цезия и его дейтерированный аналог наиболее полно исследованы как в целях структурного обоснования механизмов ФП, так и изучения динамики кристаллической решетки и механизма диффузии протонов. Кристаллические структуры низкотемпературных фаз этих соединений изоморфны соответствующим фазам гидро- и дейтероселенатов цезия [17, 18]. Это позволило предположить, что кристаллические структуры высокотемпературных фаз и механизм протонной проводимости в них также одинаковы. При комнатной температуре сульфатные тетраэдры в структуре рассматриваемых соединений связаны водородными связями в квазиодномерные цепочки [19, 20].

При приложении высокого давления к кристаллу гидросульфата цезия наблюдается целый ряд ФП. Фазовая диаграмма $P-T$ была установлена на основе измерений электропроводимости и

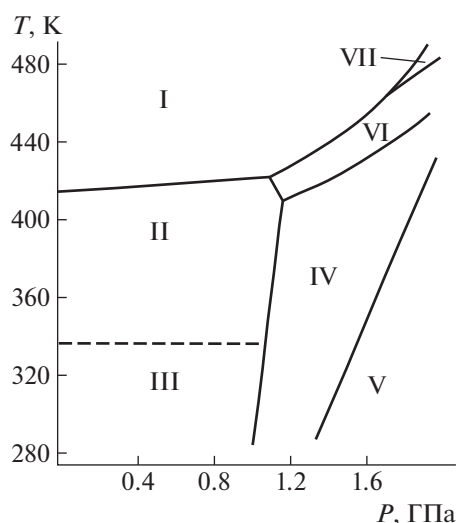


Рис. 8. Фазовая диаграмма P – T кристалла CHS [21].

зависимости объема кристалла от давления и температуры (рис. 8) [21]. Структурные данные при высоких давлениях были получены на дейтерированных образцах CsDSO_4 , но на их основе удалось определить только симметрию соответствующих кристаллических решеток [22, 23]. Результаты были получены с учетом информации об изменении объема кристалла при ФП II–IV–V и с привлечением теоретико-групповых предсказаний о возможных ФП в данном кристалле [24]. Так, было установлено, что фаза IV моноклинная и при комнатной температуре и давлении 1.2 ГПа параметры ее ячейки равны $a = 10.752$, $b = 4.593$, $c = 9.861$ Å, $\beta = 113.42^\circ$, $V = 446.9$ Å³, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/m$. Фаза V также моноклинная с параметрами ячейки при комнатной температуре и давлении 2.0 ГПа $a = 10.574$, $b = 4.225$, $c = 9.920$ Å, $\beta = 94.7^\circ$, $V = 441.9$ Å³, $Z = 4$. Однозначно установить пр. гр. данной фазы не удалось. Она может быть либо $P2_1/m$, либо $P2_1$. Второй случай кажется менее вероятным, поскольку он означает, что с повышением давления симметрия кристалла понижается. Несмотря на то что прямых экспериментов по структуре фазы VI, реализующейся при высоких давлениях и повышенной температуре, сделано не было, на основе теоретического анализа возможных симметричных ФП в данном соединении можно сделать некоторые предсказания. Принимая во внимание, что возможна последовательность ФП I–VI–IV и, по всей видимости, VI–V, симметрия фазы VI должна быть ромбической и описываться пр. гр. $Pnma$. Следует также исключить возможную симметрию $P2_1$ фазы V и считать, что ее пр. гр. $P2_1/m$.

Изменения структуры кристалла CHS и его дейтерированного аналога при ФП в состоянии, характеризующееся высокой протонной проводимо-

стью (фаза I), исследовали как методами рентгеновской дифракции, так и методом нейтронной дифракции стандартного разрешения на монокристаллах и порошках. Как отмечалось выше, были установлены параметры элементарной ячейки кристалла и его пр. гр. Но полную расшифровку структуры суперпротонной фазы удалось сделать только с помощью порошковой нейтронной дифракции высокого разрешения [25]. Полученные структурные данные согласуются со всеми имеющимися данными о характерных свойствах суперпротонной фазы. Было показано, что в фазе I тетраэдры SO_4 распределены по четырем равноправным направлениям и, соответственно, разупорядочены между ними. Это разупорядочение приводит к тому, что водородные связи также становятся ориентационно и позиционно разупорядоченными, и на каждый протон приходится уже не одна, как в низкопроводящей фазе, а шесть энергетически эквивалентных позиций. Аномально большие значения изотропных тепловых факторов протонов указывают на то, что протоны мигрируют по этим позициям, результатом является высокая протонная проводимость. То что ФП приводит к динамическому разупорядочению сульфатных тетраэдров, логично объясняет отсутствие изотопического сдвига температуры ФП. Именно ориентационное разупорядочение сульфатных тетраэдров определяет механизм ФП, а протоны (дейтроны) лишь следуют этому разупорядочению. Четыре возможные ориентации тетраэдров также предполагают, что конфигурационная энтропия ФП должна быть $R \ln 4 = 1.39R$ (R – универсальная газовая постоянная), что близко к экспериментальному значению 1.32R.

Дополнительную информацию о структуре динамически разупорядоченной суперпротонной фазы удалось получить с использованием метода обратного Монте-Карло, позволяющего анализировать как брэгговские дифракционные пики, обусловленные средней по времени упорядоченной кристаллической структурой, так и диффузный вклад, обусловленный статическим или динамическим беспорядком [26]. В результате анализа данным методом спектров дифракции от CsDSO_4 в суперпротонной фазе было получено распределение атомной плотности атомов в элементарной ячейке (рис. 9) [27–29]. Результаты показали, что распределения атомных плотностей различных ядер не перекрываются. Это доказывает корректность проведенного анализа экспериментальных данных. Форма распределения атомной плотности для сульфатных групп подтверждает гипотезу об их динамическом ориентационном разупорядочении. Наблюдаемая неидеальная сферичность распределения находится в полном согласии с наиболее вероятными ориентационными положениями тетраэдров SO_4 ,

найденными на основании дифракционных данных высокого разрешения, которые обсуждаются выше. Детальный анализ распределений атомных плотностей подтвердил наличие сильных корреляций между вращениями сульфатных групп и диффузионным движением протонов. На рис. 9 отчетливо видны трехмерные каналы протекания протонов в кристалле. Таким образом, комплексное использование различных методик анализа данных позволило установить полную непротиворечивую картину транспорта протонов в суперпротонной фазе гидросульфата цезия.

7. ДИНАМИКА ВОДОРОДА В СУПЕРПРОТОНИКАХ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

Как отмечалось выше, кристаллы гидросульфата цезия CHS претерпевают большое количество структурных ФП в зависимости от температуры и давления. Разнообразие фаз, метастабильный характер ряда из них, наличие квазиодномерных цепочек водородных связей предполагают возможность необычного характера динамики решетки в целом и водородной подсистемы в частности. Исследование таких эффектов было проведено с помощью метода неупругого некогерентного рассеяния высокого разрешения [30]. При синтезе кристаллов CHS формируется моноклинная фаза III. При нагреве кристалл претерпевает ФП в новую моноклинную фазу II, которая может быть охлаждена до температуры жидкого гелия, и обратный переход в фазу III не происходит, по крайней мере в течение нескольких суток. Повышение давления до 1.7 ГПа переводит кристалл в моноклинную фазу V. Это дает возможность измерить спектры неупругого некогерентного рассеяния при температуре жидкого гелия для трех различных моноклинных фаз гидросульфата цезия. В результате проведенных экспериментов была осуществлена полная идентификация всех наблюдаемых спектральных особенностей, отвечающих соответствующим колебательным модам кристалла. Наиболее интересные эффекты наблюдаются для мод, отвечающих колебаниям протонов в цепочках водородных связей. Возможны четыре типа колебательных мод: изгибная мода γ_{OH} вне плоскости водородной связи, изгибная мода δ_{OH} в плоскости водородной связи, а также симметричная ν_s и антисимметричная ν_{as} валентные моды. В измеренных спектрах изгибные моды надежно наблюдались в виде достаточно узких интенсивных пиков. В фазе III мода γ_{OH} расщеплена на две (дважды вырожденные) линии. В фазе II этой моде отвечает один (четырекратно вырожденный) пик, интегральная интенсивность которого равна сумме интенсивностей двух пиков фазы III. В фазе V также наблюдается лишь один пик, отвечающий моде γ_{OH} . Это свидетельствует о сильных динами-

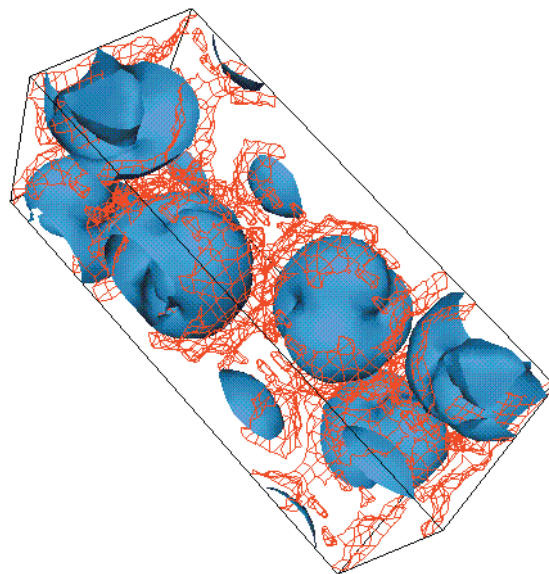


Рис. 9. Распределение атомной плотности в элементарной ячейке CsDSO₄. Сетка показывает поверхность одинаковой вероятности нахождения протонов и демонстрирует трехмерные каналы протекания. Искривленные сферические оболочки соответствуют сульфатным группам. Атомы цезия не показаны для наглядности [29].

ческих протонно-протонных корреляциях в фазе III, которые отсутствуют в фазах II и V. Данный факт можно объяснить особенностями структуры соответствующих кристаллических фаз. В фазе III расстояние между ближайшими протонами меньше, чем в фазе II, и это, видимо, обуславливает появление динамических корреляций в первом случае.

Анализ эффектов ангармонизма колебаний протонов был проведен на основе анализа положения спектральных линий в гармоническом приближении и расчетов гармонического многофононного вклада в экспериментальные спектры. Было установлено, что динамика фазы V такова, что не наблюдаются существенные эффекты ангармонизма. Это логично согласуется с тем, что повышенное давление должно подавлять ангармонизм. В случае фазы II все особенности спектров неупругого рассеяния при энергии меньше 185 мэВ хорошо описываются в гармоническом приближении. В области выше этой энергии расчетное положение первого обертона моды γ_{OH} соответствует большей энергии, чем подтверждает эксперимент. Этот сдвиг по сравнению с предсказаниями гармонической теории обусловлен эффектами ангармонизма. Из экспериментальных данных была рассчитана константа ангармонизма, равная 0.0472. В случае фазы III гармонические расчеты позволили хорошо описать все обертоны, комбинации колебательных мод и фононные крылья, за исключением узкой и до-

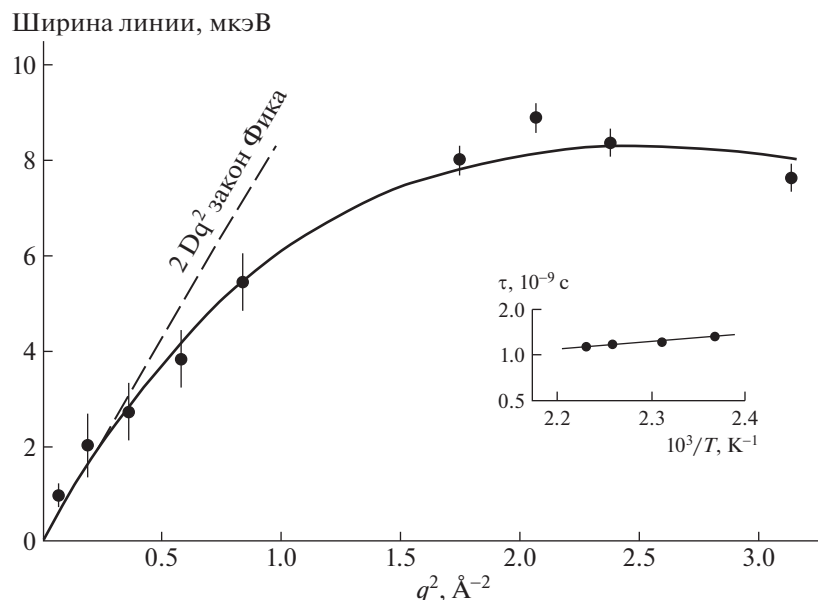


Рис. 10. Зависимость ширины линии квазиупругого рассеяния нейтронов от квадрата вектора рассеяния для CHS при $T = 433$ К: точки со статистическими ошибками — экспериментальные данные, сплошная линия — результат модельного описания процесса диффузии, пунктир — закон Фика с коэффициентом диффузии, определенным методом ЯМР. На вставке — температурная зависимость времени корреляции для прыжковой диффузии протонов [33].

статочной интенсивности особенности при энергии 213 мэВ. Гармонические расчеты такую особенность не предсказывают, т.е. простая модель ангармонизма, приводящая к смягчению колебательного спектра, как в случае фазы II, не работает. Предполагалось, что появление указанного пика обусловлено рождением связанного фононного состояния — бифона. Предположение базируется на теории связанных многофононных состояний [31], которая предсказывает возможность появления достаточно узких интенсивных резонансных пиков вблизи гармонических многофононных особенностей. Для их появления необходимо наличие в кристалле сильно ангармонических фонон-фононных взаимодействий. Формированию связанных многофононных состояний благоприятствует также низкая размерность системы. Кристаллическая структура фазы III идеально удовлетворяет перечисленным условиям. Таким образом, для двух кристаллических фаз гидросульфата цезия были обнаружены различные ангармонические эффекты колебаний протонов в цепочках водородных связей, связанные с особенностями кристаллической структуры этих фаз.

8. ПАРАМЕТРЫ ДИФфуЗИИ ПРОТОНОВ В СУПЕРПРОТОНИКАХ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

Метод квазиупругого рассеяния нейтронов позволяет экспериментально определить времен-

ные и пространственные характеристики процессов диффузии. Это было реализовано в экспериментах на гидросульфате цезия, проведенных с энергетическим разрешением спектрометра 15 и 50 мкэВ [32, 33]. При разрешении 15 мкэВ наблюдалось однородное уширение линии в спектре упругого рассеяния нейтронов. Этот факт однозначно указывал на трансляционную диффузию протонов в кристалле. Количественный анализ данных основывался на модели прыжковой диффузии протонов по регулярной сетке кристаллографических позиций, определенных по данным порошковой нейтронной дифракции высокого разрешения. На рис. 10 приведены для сравнения с модельным описанием процесса экспериментально определенные ширины линии в зависимости от квадрата вектора квазиупругого рассеяния нейтронов при 433 К. На вставке к рисунку показана зависимость времени корреляции (время жизни протона в кристаллографической позиции) от температуры. На основе модельного описания экспериментальных данных было получено расстояние между ближайшими позициями протонов 2.8 Å, которое практически идеально согласуется с кристаллографическими данными. В области малых значений векторов рассеяния нейтрона, что соответствует гидродинамическому пределу, когда микроскопические параметры процесса диффузии усредняются по всему образцу, результаты нейтронного эксперимента можно сравнить с данными ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [34]. На рис. 10 пунктиром показан

закон Фика с коэффициентом диффузии, полученным в ЯМР-экспериментах. Макроскопический коэффициент диффузии из данных нейтронного рассеяния был рассчитан по формуле $D = l^2/6\tau$, где l — расстояние между ближайшими позициями протонов в кристалле, τ — время жизни протона в позиции. В результате в диапазоне температур 423–448 К изменения коэффициента диффузии протонов оказались в пределах $(1.00–1.17) \times 10^{-7}$ см²/с, что хорошо согласуется с данными ЯМР.

При проведении экспериментов с разрешением 50 мкЭВ было обнаружено дополнительное квазиупругое рассеяние, отвечающее более быстрым процессам, чем трансляционная диффузия протонов. Его количественный анализ показал, что этот процесс связан с реориентациями групп HSO₄ вокруг атома серы. На основе моделирования сигнала квазиупругого рассеяния временные и пространственные характеристики процесса реориентаций оказались в хорошем согласии с имеющимися данными экспериментов, проведенных другими методами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные материалы хорошо иллюстрируют эффективность использования рассеяния нейтронов в решении некоторых задач физики диэлектриков. Основную роль играют высокая проникающая способность нейтронов, позволяющая регистрировать объемные эффекты, не искаженные локальными флуктуациями свойств на поверхности, и, что еще более важно, высокая чувствительность нейтронов к легким элементам, в данном случае к водороду (дейтерию). Именно эта особенность рассеяния нейтронов позволила правильно определить структуру многочисленных кристаллических фаз, выяснить особенности динамики водорода в суперпротониках, определить временные и пространственные характеристики процессов диффузии водорода.

Рассмотренные в настоящем обзоре работы Л.А. Шувалова с соавторами из ЛНФ ОИЯИ все еще активно цитируют, а изложенные в них результаты продолжают обсуждать. В качестве примера можно сослаться на работы [35–37], в которых рассмотрены суперпротоники CHS и CHSe, их структура и ФП, а также особенности динамики водорода.

Необходимо упомянуть, что помимо проведения совместных экспериментов и написания статей сотрудничество между лабораторией Л.А. Шувалова и ЛНФ включало в себя проведение в Дубне рабочих совещаний по проблемам физики диэлектриков, начало которым было положено в 1988 г. Благодаря высокому научному авторитету и широким научным связям Л.А. Шувалова эти пона-

чалу узкие совещания вскоре стали ежегодными и фактически всесоюзными. Для участия в них приезжали многие известные физики из ведущих твердотельных научных центров: Е.Г. Понятовский, В.Ш. Шехтман и А.И. Колесников (ИФТТ РАН, Черноголовка), В.П. Дмитриев и В.Б. Налбандян (РГУ, Ростов-на-Дону), С.А. Гриднев и Л.Н. Коротков (ПИ, Воронеж), С.Б. Вахрушев и С.Г. Лушников (ФТИ им А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург) и целая группа сотрудников ИК РАН (Москва) — А.И. Баранов, И.П. Макарова, Б.А. Максимов, Б.В. Меринов, Н.М. Шагина и другие.

Были организованы и международные совещания. Так, в сентябре 1993 г. в Дубне по инициативе и под руководством Л.А. Шувалова прошел международный семинар по суперпротонным проводникам. В нем приняли участие ученые из России и научных центров Великобритании, Германии, Италии, Польши, Сербии, Словении, США, Франции, Швеции и Японии. В докладах были представлены результаты исследований физических свойств, особенностей структурных ФП, обсуждали структурные механизмы протонной проводимости. Представленные на семинаре доклады были опубликованы в специальном выпуске журнала *Ferroelectrics* [38].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-10-2021-115 от 13 октября 2021 г., внутренний номер 15.СИН.21.0021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balagurov A.M., Dutt I.D., Gheorghiu Z. et al. // *Phys. Status Solidi*. A. 1979. V. 51. P. 367.
2. Bacon G.E., Pease R.S. // *Proc. Roy. Soc.* 1955. V. 230. P. 359.
3. Kennedy N.S.J., Nemes R.J., Thornley F.R., Rouse K.D. // *Ferroelectrics*. 1976. V. 14. P. 591.
4. Nakano J., Shiozaki Y., Nakamura E. // *Ferroelectrics*. 1974. V. 8. P. 483.
5. Балагуров А.М., Дамт И.Д., Савенко Б.Н., Шувалов Л.А. // *ФТТ*. 1980. Т. 22. С. 2735.
6. Balagurov A.M., Savenko B.N., Dutt I.D., Shuvalov L.A. // *Ferroelectrics*. 1983. V. 48. P. 163.
7. Шувалов Л.А., Иванов Н.Р., Ситник Т.К. // *Кристаллография*. 1967. Т. 12. С. 366.
8. Балагуров А.М., Бескровный А.И., Дамт И.Д. и др. // *Сообщения ОИЯИ*, № 14–84–69 (Дубна, ОИЯИ, 1984).
9. Baranov A.I., Merinov B.V., Tregubchenko A.B. et al. // *Ferroelectrics*. 1988. V. 81. P. 187.
10. Belushkin A.V., Tomkinson J., Shuvalov L.A. // *J. Phys. C: France*. 1993. V. 3. P. 217.
11. Белишкин А.В., Ибберсон Р.М., Шувалов Л.А. // *Кристаллография*. 1993. Т. 38. С. 63.
12. Ichikawa M., Gustavsson T., Olovsson I. // *Acta Cryst.* B. 1992. V. 48. P. 633.

13. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. С. 381.
14. Плакида Н.М. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41. С. 95.
15. Балагуров А.М., Бескровный А.И., Дамт И.Д. и др. // Кристаллография. 1986. Т. 31. С. 1087.
16. Yokota S. // J. Phys. Soc. Jpn. 1982. V. 51. P. 1884.
17. Балагуров А.М., Белишкин А.В., Бескровный А.И. и др. // Краткие сообщения ОИЯИ. 1985. № 13–85. С. 18.
18. Belushkin A.V., Natkaniec I., Plakida N.M. et al. // J. Phys. C. 1987. V. 20. P. 671.
19. Меринов Б.В., Баранов А.И., Максимов Б.А., Шувалов Л.А. // Кристаллография. 1986. Т. 31. С. 450.
20. Jirak Z., Dlouhá M., Vratislav S. et al. // Phys. Status Solidi. A. 1987. V. 100. P. K117.
21. Понятовский Е.Г., Рацупкин В.И., Синицын В.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41. С. 114.
22. Belushkin A.V., Adams M.A., Hull S., Shuvalov L.A. // Solid State Ionics. 1995. V. 77. P. 91.
23. Belushkin A.V., Adams M.A., Hull S. et al. // Physica B. 1995. V. 213–214. P. 1034.
24. Шахматов В.С. // Кристаллография. 1993. Т. 38. С. 176.
25. Belushkin A.V., David W.I.F., Ibberson R.M., Shuvalov L.A. // Acta Cryst. B. 1991. V. 47. P. 161.
26. McGreevy R.L. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1995. V. 354. P. 1.
27. Belushkin A.V., McGreevy R.L., Zetterstrom P., Shuvalov L.A. // Physica B. 1998. V. 241–243. P. 323.
28. Zetterström P., Belushkin A.V., McGreevy R.L., Shuvalov L.A. // Solid State Ionics. 1999. V. 116. P. 321.
29. Белишкин А.В. // Успехи физических наук. 2003. Т. 173. С. 1258.
30. Belushkin A.V., Adams M.A., Kolesnikov A.I., Shuvalov L.A. // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 5823.
31. Agranovich V.M. // Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems / Eds. Agranovich V.M., Hochstrasser R.M. Elsevier Science Pub. Co., 1983. P. 83.
32. Belushkin A.V., Carlile C.J., David W.I.F. et al. // Physica B. 1991. V. 174. P. 268.
33. Belushkin A.V., Carlile C.J., Shuvalov L.A. // J. Phys.: Condens. Matter. 1992. V. 4. P. 389.
34. Blinc R., Dolinšek J., Lahajnar G. et al. // Phys. Status Solidi. B. 1984. V. 123. P. K83.
35. Menes D. De Sousa, Simon P., Luspín Y. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 14382.
36. Chisholm R.I., Jang Y.H., Haile S.M., Goddard W.A. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 134103.
37. Wood B.C., Marzari N. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 134301.
38. Proceedings of the International Seminar on Superprotonic Conductors (ISSPC). Ferroelectrics. 1995. V. 167. P. 1–136 / Guest Ed. Shuvalov L.A. Dubna, Russia, 7–11 September, 1992.

ПОТЕРЯ КУБИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ МИЛЛИМЕТРОВЫМИ КРИСТАЛЛАМИ SrTiO_3 : ПРОЯВЛЕНИЯ В СПЕКТРАХ ЭПР© 2023 г. Б. Ф. Габбасов^{1,*}, И. Н. Грачева¹, С. И. Никитин¹, В. А. Трепаков², Р. В. Юсупов¹¹Казанский федеральный университет, Казань, Россия²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: BFGabbasov@kpfu.ru

Поступила в редакцию 31.12.2022 г.

После доработки 22.03.2023 г.

Принята к публикации 22.03.2023 г.

Обсуждается обнаруженное явление понижения симметрии кристаллической структуры тонких, менее миллиметра, пластинок и брусков монокристаллов титаната стронция SrTiO_3 , проявляющееся в спектрах электронного парамагнитного резонанса примесных центров ионов Fe^{3+} и Mn^{4+} , использованных в качестве парамагнитных зондов. Показано, что понижение симметрии наблюдается при температурах $T > 105$ К, обычно отвечающих кубической фазе SrTiO_3 , и приводит к формированию тетрагональной неполярной структуры, отличной от антиферродисторсной фазы D_{4h}^{18} , характерной для титаната стронция при $T < 105$ К и не наблюдавшейся ранее в SrTiO_3 . Установлено, что факторами, определяющими величину искажения, являются геометрия и соотношение размеров образцов, качество обработки поверхностей и кристаллографическая ориентация пластинок.

DOI: 10.31857/S0023476123600556, EDN: DOJDMV

ВВЕДЕНИЕ

Модельный представитель семейства ABO_3 перовскитоподобных оксидов квантовый параэлектрик титанат стронция (SrTiO_3 , **СТО**), синтезированный в 1953 г. Л. Меркером в США, является синтетическим аналогом таусонита — минерала группы перовскита, обнаруженного в 1981 г. (Южная Якутия) и названного в честь выдающегося советского геохимика и петролога, академика Л.В. Таусона. Примечательно, что таусонит является единственным минералом отмеченного семейства, кристаллизующимся в идеальной кубической структуре типа перовскита, сохраняя ее вплоть до температуры $T_{\text{АФД}} = 105$ К, отвечающей антиферродисторсному (АФД) структурному фазовому переходу из кубической фазы O_h^1 в тетрагональную D_{4h}^{18} со смягчением низкочастотной трехкратно вырожденной мягкой моды R_{25} [111] на границе зоны Бриллюэна.

Благодаря удивительному богатству интереснейших физических свойств от высокополяризуемого диэлектрика, квантового параэлектрика, сегнетоэлектрика с фазовыми переходами и мягкими фононными модами, полупроводника, материала с электронной и ионной проводимостью,

металла, в том числе демонстрирующего фермижидкостное электронное поведение, сверхпроводника (одна из самых разбавленных сверхпроводящих систем, первый пример сверхпроводника, не вписывающегося в стандарт парадигмы БКШ), магнетика и многое другое, титанат стронция является объектом повышенного интереса академической физики. Это многообразие и относительная простота структуры обуславливают широчайшую область применений **СТО** и его модификаций в самых разнообразных областях современной оксидной электроники, линейной и нелинейной оптики — от создания сенсоров, варисторов, фотоэлектродов, эффективных электромеханических, пьезоэлектрических, электрокалорических, фотовольтаических, электрооптических устройств, мемристоров, в качестве подложек эпитаксиального выращивания высокотемпературных сверхпроводников и разнообразных оксидных тонких пленок, гетероструктур, материала, содержащего стронций-90 в радиоизотопных термoeлектрических генераторах, в твердооксидных топливных элементах, до ювелирного имитатора алмаза (наиболее часто встречающегося под названием “фабулит”).

При этом, несмотря на колоссальное число работ и, казалось бы, всестороннюю изученность,

исследования титаната стронция обнаруживают новые интересные свойства этого материала, такие как возникновение сверхпроводимости за счет двухфононного обмена мягкими поперечными оптическими фононами в слаболегированном STO [1, 2], возникновение индуцированного кислородными вакансиями и *p*-примесями магнетизма STO ([3] и ссылки в ней), а также обнаруженное недавно неизвестное ранее явление понижения симметрии в области считающейся кубической фазы в миллиметровых образцах STO [4, 5].

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) является информативным экспериментальным методом исследования кристаллической структуры диамагнитных материалов по свойствам примесных парамагнитных ионов-зондов. Интересно, что истинная кристаллическая структура и симметрия низкотемпературной АФД-фазы титаната стронция впервые были установлены именно по спектрам ЭПР примесных ионов железа и гадолиния [6, 7].

В настоящей работе обобщаются недавно полученные нами и представлены новые данные исследований потери кубической симметрии в параэлектрической фазе миллиметровых образцов SrTiO₃.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения спектров ЭПР проводили на серийном спектрометре X-диапазона (9.4 ГГц) марки ESP300 производства компании Bruker.

В работе использовали монокристаллы SrTiO₃ высокого качества, выращенные методом Вернейля с использованием исходных компонентов чистоты не ниже 99.999%. Монокристаллы SrTiO₃: Mn синтезированы в компании Furuuchi Chemical Corporation (Токио, Япония). Образцы SrTiO₃: Fe были предоставлены профессором Каппханом (Университет Оснабрюка, Германия). Экспериментальные образцы изготавливались в виде ориентированных по основным кристаллографическим осям прямоугольных параллелепипедов (пластинок и брусков). Ориентация определялась на дифрактометре Bruker D8 Advance, оснащенном столиком Эйлера, с точностью $\pm 2^\circ$. Образцы имели форму прямоугольных призм в двух вариациях. Первый вид образцов представлял собой квадратные пластинки с соотношением размеров $a \gg h$, где a — сторона основания, h — толщина пластинки. Второй вид — бруски с $a \ll h$. Качество обработки поверхностей определялось из ширины гауссова распределения высот, измеренных методом атомно-силовой микроскопии на приборе Bruker Dimension Fastscan в Междисциплинарном центре аналитической микроскопии Казанского федерального университета.

Исследования титаната стронция, представленные в настоящей работе, для достижения необходимой достоверности выполнялись на более чем 10 различных образцах. При этом образцы, использованные в различных экспериментах, существенно различались по размерам, форме, ориентации и качеству обработки поверхности. В частности, ряд образцов представлял собой ориентированные монокристаллические пластинки толщиной в десятые доли миллиметра. Именно для таких образцов было замечено, что структура спектров ЭПР центров Mn⁴⁺ при температурах значительно выше 105 К не отвечала высокой кубической симметрии.

Отметим, что сходное понижение симметрии отмечалось в 1959 г. Мюллером [8], связавшим это наблюдение с возможной нецентральностью иона Mn⁴⁺. Однако в дальнейшем это предположение не подтвердилось. Поскольку кристалл при $T > 105$ К находится в кубической фазе, возник вопрос о природе наблюдающегося понижения симметрии. Учитывая, что отмеченное понижение симметрии может носить как локальный (являясь свойством конкретного примесного центра), так и глобальный (быть обусловленным структурой кристалла-матрицы) характер, для исследования эффекта использовали два сорта примесных *d*-ионов-зондов с орбитальным синглетом в основном состоянии, а именно Mn⁴⁺ и Fe³⁺. Ионы Fe³⁺ замещают позицию Ti⁴⁺ в решетке, имеют спин $S = 5/2$ и орбитальный синглет 6A_1 в основном состоянии. Кроме того, известна чувствительность этих ионов к различного рода искажениям ближайшего окружения [9]. Все это делает их хорошим парамагнитным зондом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры ЭПР номинально кубических центров примесных ионов Fe³⁺ и Mn⁴⁺ в монокристаллических образцах STO, имеющих форму квадратных пластинок размером $2 \times 2 \times 0.5$ мм³ с плоскостью пластинки (001) и боковыми гранями (100) и (010), представляющими собой шлифованные поверхности. Для кристалла STO: Fe³⁺ приведены также спектры ЭПР образца в форме столбика размером $0.4 \times 0.4 \times 5.0$ мм³ с основанием (001) и боковыми гранями (100) и (010). Спектры измерены при температурах, соответствующих кубической фазе STO и значительно превосходящих T_c . Хорошо видно, что для ионов как Fe³⁺, так и Mn⁴⁺ спектры, измеренные в кристаллографически эквивалентных ориентациях [001] и [100], различаются, а спектр в направлении [010] идентичен последнему.

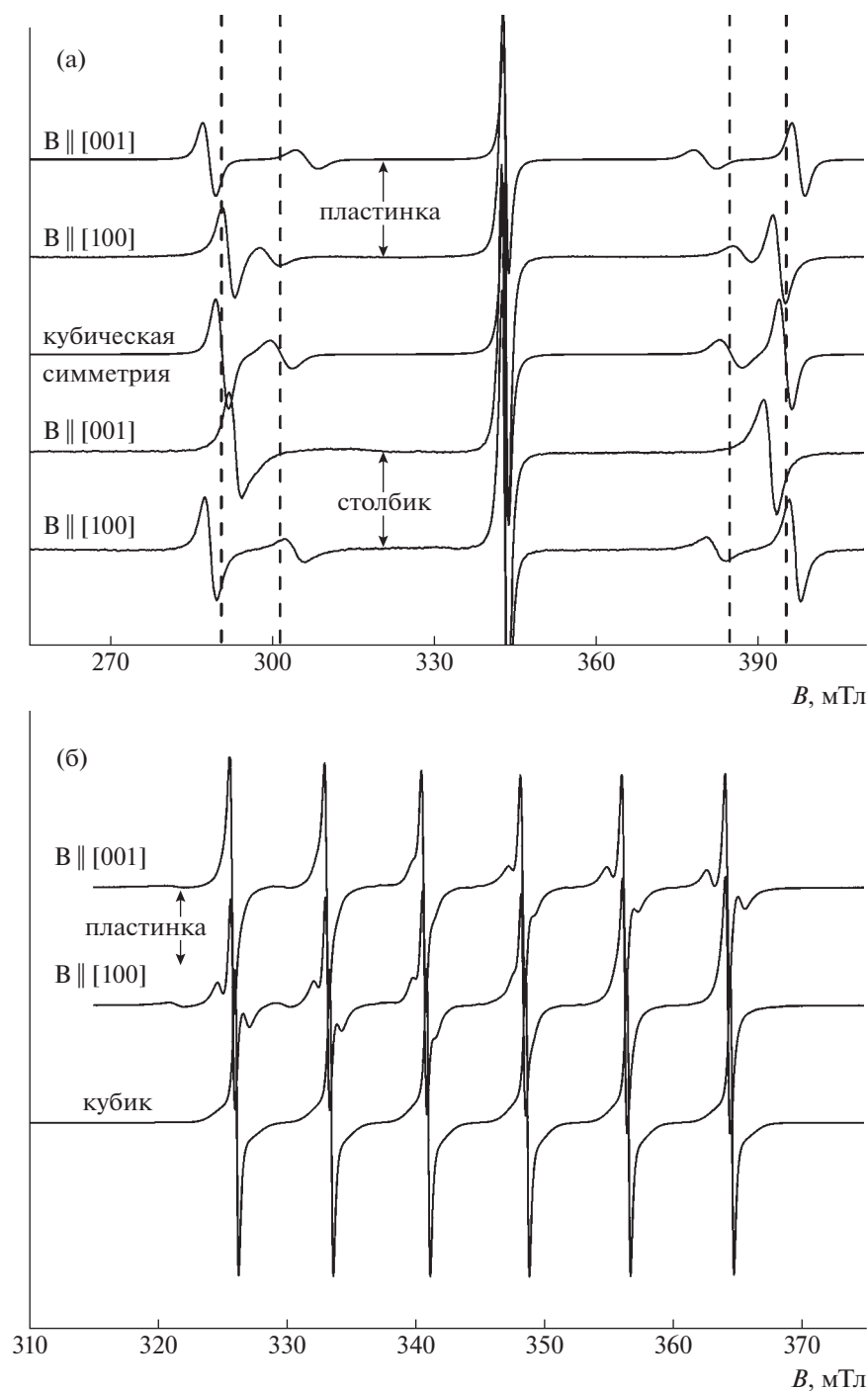


Рис. 1. Спектры ЭПР (001)-ориентированных монокристаллических образцов, имеющих форму столбика и пластинки для $\text{SrTiO}_3:\text{Fe}^{3+}$ при $T = 300\text{ K}$ (а), пластинки и кубика — для $\text{SrTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$ при $T = 150\text{ K}$ (б); ориентации, в которых записаны спектры, обозначены на рисунке.

На рис. 1б показаны спектры ЭПР пластинки $\text{STO}:\text{Mn}^{4+}$ размером $2.4 \times 2.4 \times 0.6\text{ мм}^3$ для ориентаций магнитного поля $\mathbf{B} \parallel [001]$ (перпендикулярно пластинке, верхний спектр) и $\mathbf{B} \parallel [100]$ (в плоскости пластинки, нижний спектр). Спектр, измеренный в направлении $\mathbf{B} \parallel [010]$, идентичен спектру с $\mathbf{B} \parallel [100]$. Для того чтобы на качествен-

ном уровне воспроизвести картину расщеплений для столбика размером $0.6 \times 0.6 \times 3.4\text{ мм}^3$, два спектра для пластинки на рис. 1б следует поменять местами.

Заметно, что спектры образцов в форме пластинок (столбиков), измеренные с магнитным полем, приложенным вдоль номинально эквива-

лентных в кубической фазе направлений [001] и [100], не идентичны. Более того, оба спектра отличаются от спектра образца, имеющего форму кубика (рис. 1б). Ясно, что анизотропия проявляется в спектрах всего ансамбля примесных ионов Fe^{3+} и Mn^{4+} и эта анизотропия как-то связана с формой макроскопического кристаллического образца. Сходная анизотропия была обнаружена для кристаллических образцов $\text{SrTiO}_3: \text{Mn}^{4+}$ [8] и $\text{SrTiO}_3: \text{Fe}^{3+}$ [9] в исследованиях Мюллера, однако никакой информации о форме использовавшихся им образцов в работах не содержалось. Фактически мы столкнулись с такой анизотропией в каждом образце, представлявшем собой (001)-ориентированную тонкую, менее 1 мм, пластинку (или брусок) кристаллов $\text{SrTiO}_3: \text{Mn}$ или $\text{SrTiO}_3: \text{Fe}$. В последнем случае эффект хорошо наблюдается при комнатной температуре.

Следовательно, как расщепления каждой из сверхтонких компонент спектра ЭПР ионов Mn^{4+} , так и тонкая структура спектров ионов Fe^{3+} изменяются количественно и качественно, если изменяется форма образца. Эффект особенно велик, если образец имеет форму прямоугольной призмы квадратного сечения с размерами $a \times a \times h$ и гранями, перпендикулярными направлениям $\langle 100 \rangle$. Были изучены два типа призм: пластинка ($h \ll a$) и брусок ($h \gg a$).

Для описания структуры спектров ЭПР использовали спиновый гамильтониан вида

$$H = H_{Ze} + H_{hf} + H_{ZFS} + H_{Zn}, \quad (1)$$

где H_{Ze} и H_{Zn} — слагаемые, описывающие электронный и ядерный эффекты Зеемана соответственно, H_{hf} отвечает сверхтонкому взаимодействию, H_{ZFS} описывает расщепления спиновых подуровней кристаллическим полем. Последний вклад в общем случае может быть представлен как

$$H_{ZFS} = \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^k B_k^q \hat{O}_k^q(S), \quad (2)$$

где $\hat{O}_k^q$ — операторы Стивенса [10], а коэффициенты B_k^q — параметры, определяющие расщепления спиновых подуровней в нулевом магнитном поле. Максимальное значение k определяется величиной спина: для спина $S \geq 1$ учитываются слагаемые с $k = 2$, для $S \geq 2$ — с $k = 2, 4$, для $S \geq 3$ — с $k = 2, 4, 6$ и т.д. Понижение симметрии парамагнитного центра отражается в увеличении числа ненулевых параметров B_k^q . Параметром спинового гамильтониана, описывающим в рассматриваемых случаях отклонение симметрии от кубической (величину тетрагонального искажения), является B_2^0 .

Полученное значение параметра B_2^0 для пластинки $\text{SrTiO}_3: \text{Mn}^{4+}$ составило $B_2^0 = -3.3 \pm 0.7$ МГц, ширина Гауссова распределения параметра B_2^0 — $w = 29 \pm 3$ МГц. Для образца в виде столбика $B_2^0 = 4.0 \pm 0.7$ МГц, $w = 10.3 \pm 1.2$ МГц. Следовательно, параметр B_2^0 для образцов, изготовленных в форме пластинки и столбика, имеет хорошо определенное ненулевое значение. Более того, знак параметра B_2^0 изменяется при переходе от (001)-ориентированной пластинки к столбику. Таким образом, спектр всего ансамбля ионов Mn^{4+} в высококачественных (001)-ориентированных монокристаллах SrTiO_3 обнаруживает понижение симметрии от кубической до тетрагональной при изменении формы макроскопического образца от кубика к пластинке или столбику. Кроме того, структура спектров показывает, что весь ансамбль примесных центров Fe^{3+} и Mn^{4+} обнаруживает одинаковое расщепление. Подобное может иметь место, только если анизотропное искажение происходит от кристалла-матрицы. Сопоставление экспериментальных и смоделированных спектров представлено в [11].

Параметры, использованные при описании спектров ЭПР ионов Fe^{3+} в пластинке и столбике SrTiO_3 , также различались величиной и знаком константы B_2^0 : -11 МГц и $+14$ МГц соответственно [5]. Отметим, что представленные величины параметра B_2^0 имеют тот же порядок величины, что и в АФД-фазе титаната стронция, где $|1 - c/a| \sim 10^{-4}$.

Ориентационная зависимость резонансных полей для компонент тонкой структуры для пластинки $\text{SrTiO}_3: \text{Fe}^{3+}$ при вращении постоянного магнитного поля в плоскости (001) и перпендикулярной ей плоскости (100), а также результаты их аппроксимации с использованием спин-гамильтониана (1) показаны на рис. 2. Видно, что угловые зависимости в двух плоскостях различаются: если в плоскости (001) проявляются периодичность в 90° , то в плоскости (100) — 180° . Это однозначно подтверждает тетрагональную симметрию центров Fe^{3+} .

На следующем шаге исследовали температурную зависимость расщепления компонент спектра ЭПР для ориентированных по (001) пластинок и столбиков кристаллов $\text{STO}: \text{Fe}(\text{Mn})$, описанных выше. Зависимость от температуры значения параметра B_2^0 спинового гамильтониана (1) показана на рис. 3. Высокотемпературный предел в 170 К для ионов Mn^{4+} (рис. 3б) определяется возможностью спектрально разрешать тонкие компоненты спектра ЭПР, обусловленной его релаксационным уширением при повышении

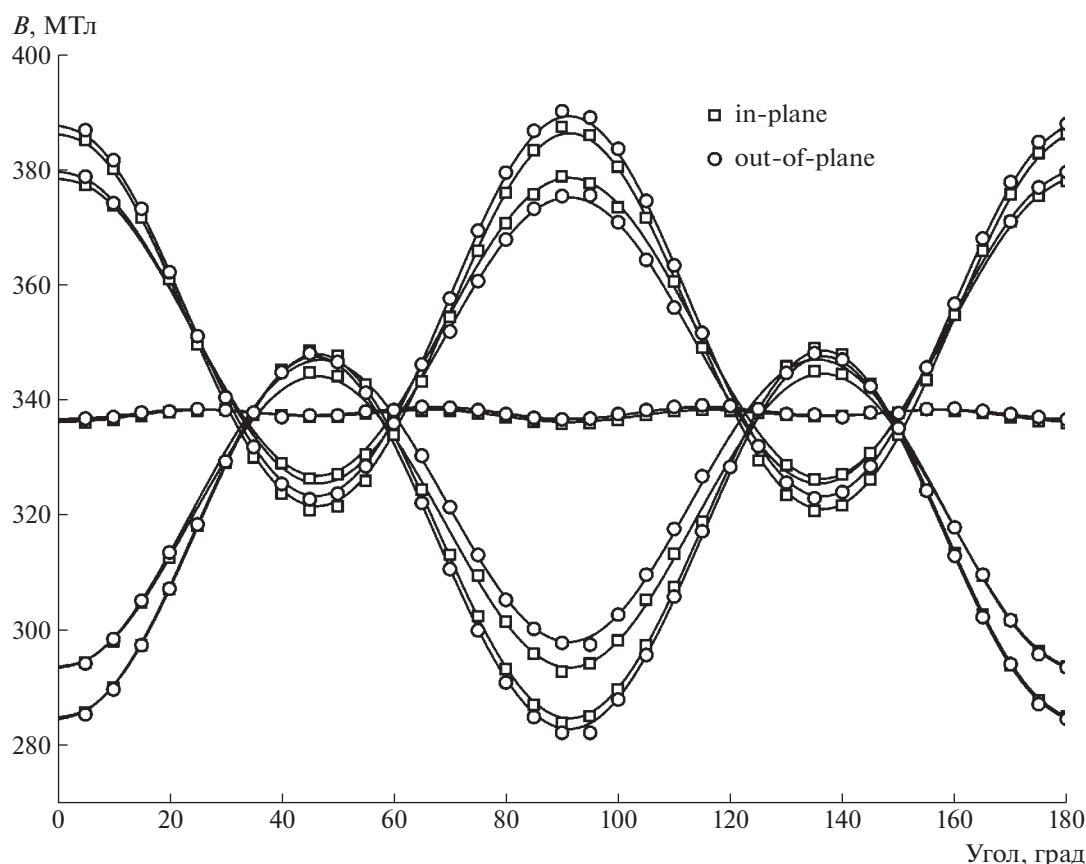


Рис. 2. Ориентационная зависимость резонансных полей центров Fe^{3+} в (001)-ориентированной пластинке SrTiO_3 : $:\text{Fe}^{3+}$ при вращении магнитного поля в плоскостях (001) и (100) (кружки и квадраты соответственно); ее аппроксимация с использованием гамильтониана (1) показана сплошными линиями.

температуры. Замечено, что значение параметра B_2^0 для обоих образцов почти не зависит от температуры выше 120 К, начинает уменьшаться при приближении к температуре структурного фазового перехода $T_{\text{АФД}}$ и при 100 К оказывается нулевым в пределах экспериментальной погрешности. Это указывает на специфичность наблюдаемого явления для кубической фазы титаната стронция.

Далее исследовали зависимость величины аксиального искажения от толщины исследуемых образцов. Для изучения были выбраны два образца — пластинки SrTiO_3 : Fe^{3+} и SrTiO_3 : Mn^{4+} с грубо шлифованными гранями. В процессе исследования толщина образцов вдоль направления [001] уменьшалась. Результаты приведены на рис. 4, на вставках показаны зависимости параметра B_2^0 от толщины. Видно, что с уменьшением толщины пластинки величина аксиального искажения увеличивается пропорционально параметру $(1 - a/h)$. Малая ширина линий в спектре указывает на то, что в тонких пластинках аксиальная деформация существенно однородна по объему образца.

Относительно возможной природы наблюдаемого явления следует отметить, что отсутствие орбитального вырождения основного состояния иона Mn^{4+} исключает эффект Яна–Теллера [12]. Другим возможным источником является остаточное напряжение. Обычно это происходит из-за пластических деформаций, возникающих во время шлифования/полировки образца. Пластические деформации реализуются путем генерации и накопления дислокаций. Для того чтобы создать квазироднородное искажение решетки образца, дислокации должны возникать однородно по всему объему образца.

Заметим, что искажение, обнаруженное в спектрах ЭПР примесных ионов Mn^{4+} , в хорошо полированной пластинке SrTiO_3 уменьшилось примерно на 20% после отжига при температуре 1100°C в течение 12 ч на воздухе. Однако наблюдаемое уменьшение эффекта может быть связано либо с восстановлением кристаллической структуры в объеме образца, либо с восстановлением поверхности.

Таким образом, для двух типов ионов с разной электронной оболочкой, но с орбитальным син-

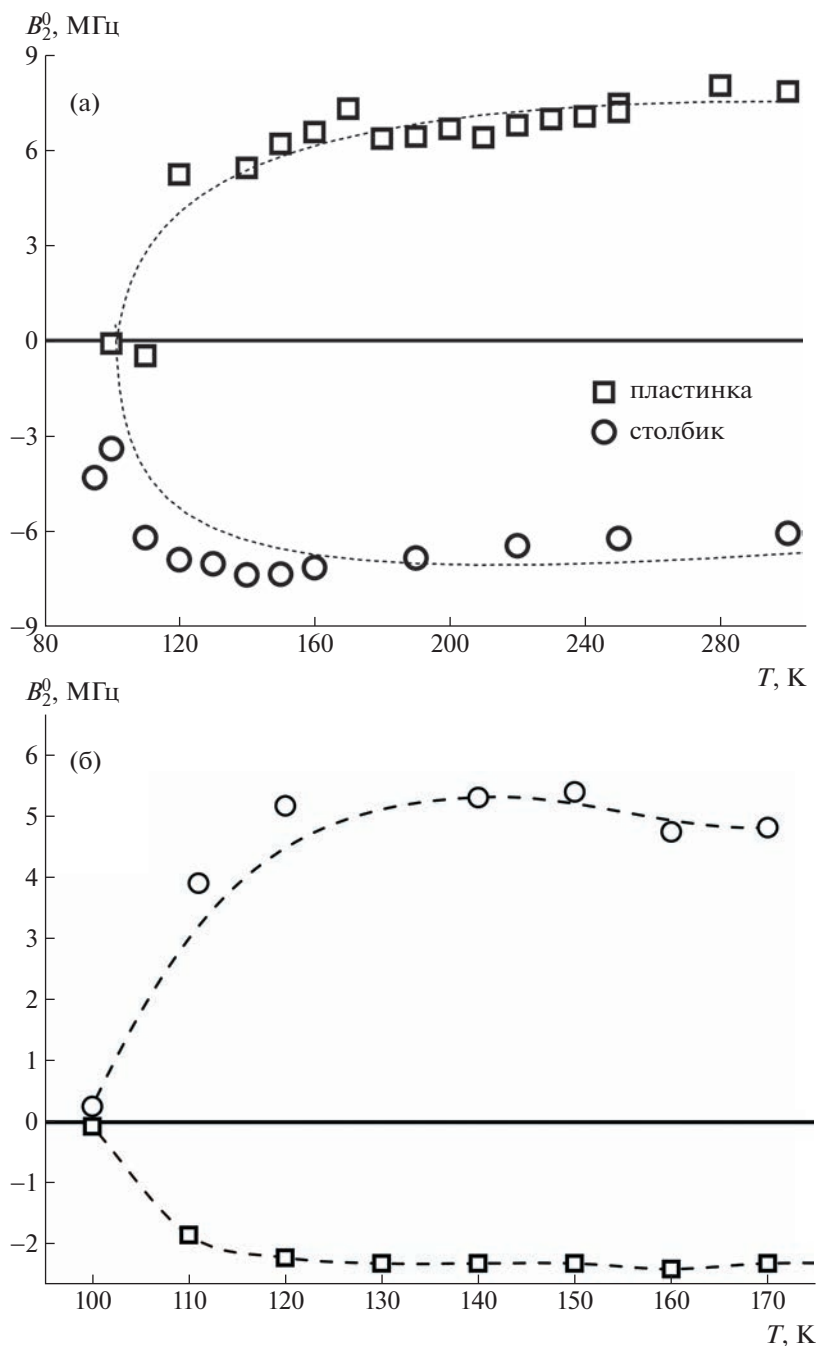


Рис. 3. Температурные зависимости параметра тонкой структуры B_2^0 спин-гамильтониана (1) столбика ($h \gg a$, круги) и пластинки ($h \ll a$, квадраты) для кристаллов $\text{SrTiO}_3: \text{Fe}^{3+}$ (а) и $\text{SrTiO}_3: \text{Mn}^{4+}$ (б).

глетом в основном состоянии наблюдается понижение симметрии примесных зондовых центров до тетрагональной. Это однозначно указывает на анизотропию кристаллического поля в позиции ионов Ti^{4+} , которая определяется симметрией кристалла-матрицы и не связана со свойствами самих примесных центров. Единственным источником анизотропии для исследованных образцов была их форма, а именно разница в размерах

вдоль направления $[001]$, с одной стороны, и $[010]$ и $[100]$ — с другой.

На рис. 5 приведены результаты исследования изменения симметрии образцов, исходно не являвшихся тонкой пластинкой. Здесь зависимость структуры спектров ЭПР от высоты призмы с квадратом в основании ($a = 1.0$ мм) качественно иная. При больших значениях высоты ($h > 0.7$ мм) наблюдается спектр ЭПР, характерный для цен-

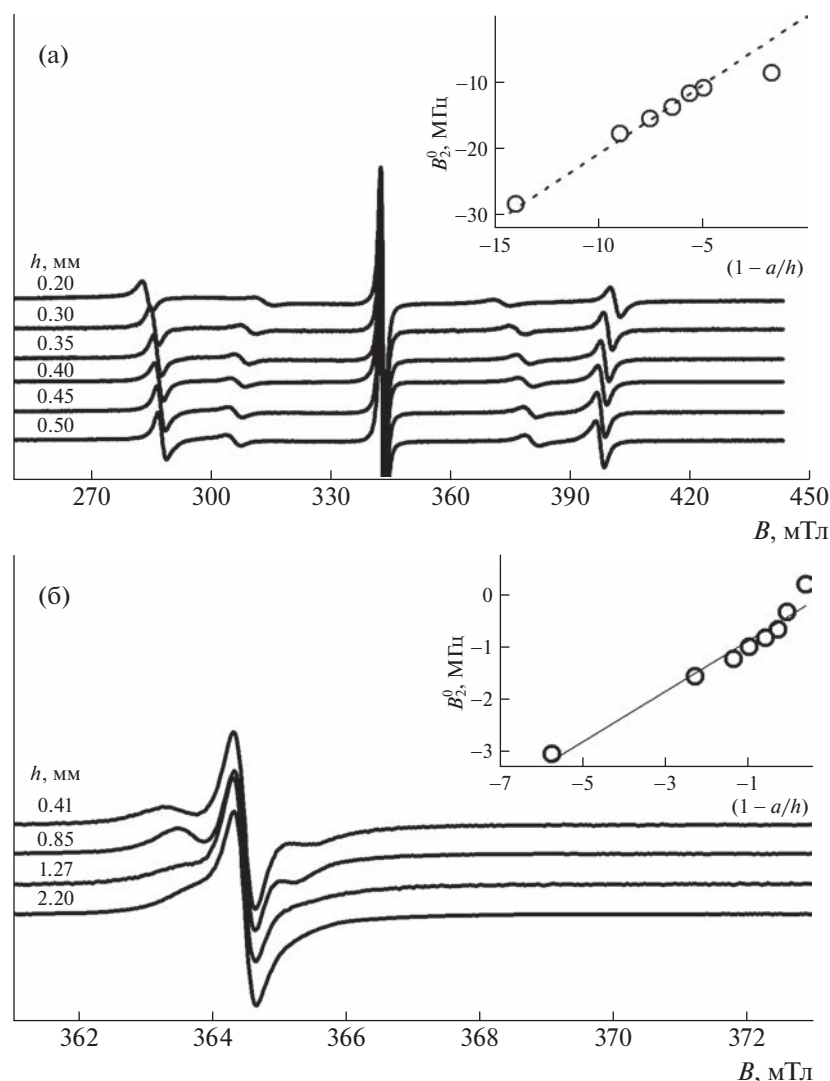


Рис. 4. Зависимость спектра ЭПР ионов Fe^{3+} (а) и Mn^{4+} (б) в исходно тонкой (001)-ориентированной пластинке монокристаллического STO при изменении ее толщины.

тров Fe^{3+} с близкой к нулевой величиной аксиальной деформации, аналогичный по свойствам описанному в литературе спектру примесных ионов Fe^{3+} в кубической фазе STO. При $h < 0.7$ мм в спектре ЭПР можно выделить сигналы от двух ансамблей парамагнитных центров Fe^{3+} с различной симметрией ближайшего окружения. Один из них — это упоминавшийся выше центр с симметрией, близкой к кубической, и второй — центр с аксиальной симметрией, при этом величина параметра B_2^0 и относительная интенсивность сигналов от второго центра растут с уменьшением высоты призмы. При толщине $h < 0.3$ мм в спектре доминирует составляющая, обусловленная сильно искаженными центрами Fe^{3+} . Рассмотрение центров Fe^{3+} в качестве парамагнитных зондов приводит к выводу, что исходно подавляю-

щая часть объема образца имела высокую, кубическую симметрию. При уменьшении высоты образца часть кристалла, имеющая аксиальную симметрию, сначала стала заметной и экспериментально детектируемой, а в дальнейшем заняла весь объем образца. Важно, что в наблюдаемом спектре четко проявляются сигналы от двух определенных по величине искажений центров, а не некий усредненный сигнал между двумя крайними случаями. Такая совокупность экспериментальных фактов указывает на формирование в достаточно толстых (сотни микрон) приповерхностных областях призмы низкосимметричной (аксиальной) фазы с малой по объему/толщине переходной областью (доменной стенкой) между ней и областью с высокосимметричной (кубической) фазой.

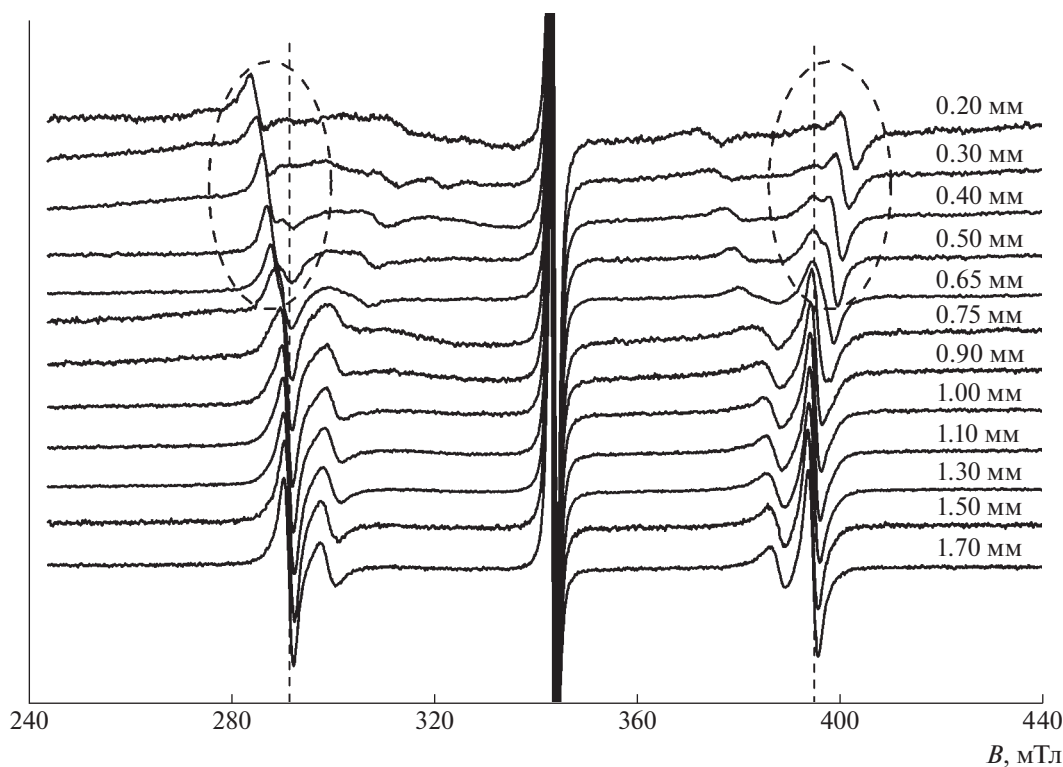


Рис. 5. Зависимость спектра ЭПР ионов Fe^{3+} в ориентированных монокристаллах STO в образце с формой прямоугольной призмы с квадратом в основании и высотой исходно большей стороны основания (спектры нормированы на интенсивность центральной линии).

Интересным и важным в этой ситуации является вопрос о зависимости величины эффекта от качества обработки поверхностей тонкой (001)-ориентированной пластинки SrTiO_3 . Для ответа на него сравнивали спектры ЭПР образцов $\text{SrTiO}_3: \text{Fe}^{3+}$ с различным качеством обработки граней, измеренные при поле $\mathbf{B} \parallel [001]$. Результаты показаны на рис. 6. Исходно обе большие грани пластинки имели шероховатость ~ 150 нм. Далее была тщательно отполирована одна из больших граней (шероховатость ~ 3 нм) и измерен спектр ЭПР. Третий спектр был измерен после полировки второй большой грани пластинки. Отметим, что в ходе полировки толщина пластинки уменьшилась менее чем на 2% от исходной (400 мкм).

Сравним сначала спектры пластинки при одинаковом качестве обработки больших граней (шлифованные и полированные). Во-первых, ширина компонент тонкой структуры для этих двух случаев примерно идентична. Это говорит о высокой степени однородности основного объема образца. Во-вторых, полировка обеих больших граней пластинки привела к заметному уменьшению анизотропии: тонкая структура спектра ЭПР ионов Fe^{3+} стала ближе к структуре кубического центра (пунктирные линии на рис. 6).

Таким образом, один из важных источников наблюдаемого эффекта, несомненно, связан с качеством обработки поверхности: при худшем качестве обработки величина анизотропии больше. Второе заключение состоит в том, что эффект не связан с остаточными деформациями, накопленными при обработке образца. Даже тонкая полировка является достаточно грубым воздействием, сопровождающимся механическим разрушением поверхностных неровностей, и в результате такой обработки остаточные деформации могли только вырасти [13].

В спектре ЭПР пластинки с разным качеством обработки больших граней наблюдается значительное уширение тонких компонент. Резонансные поля для компонент $|\pm 3/2\rangle \rightarrow |\pm 5/2\rangle$, наиболее чувствительных к деформациям, в первом приближении распределены между значениями для пластинок с обеими шлифованными и обеими полированными большими гранями. Ширина тех же компонент при $\mathbf{B} \parallel [100]$ испытывает значительно меньшую модификацию в результате полировки. Это наблюдение однозначно отражает наличие распределения величины аксиальной деформации в направлении нормали к плоскости пластинки. На рис. 6 также представлен результат моделирования спектра ЭПР центров Fe^{3+} с ли-

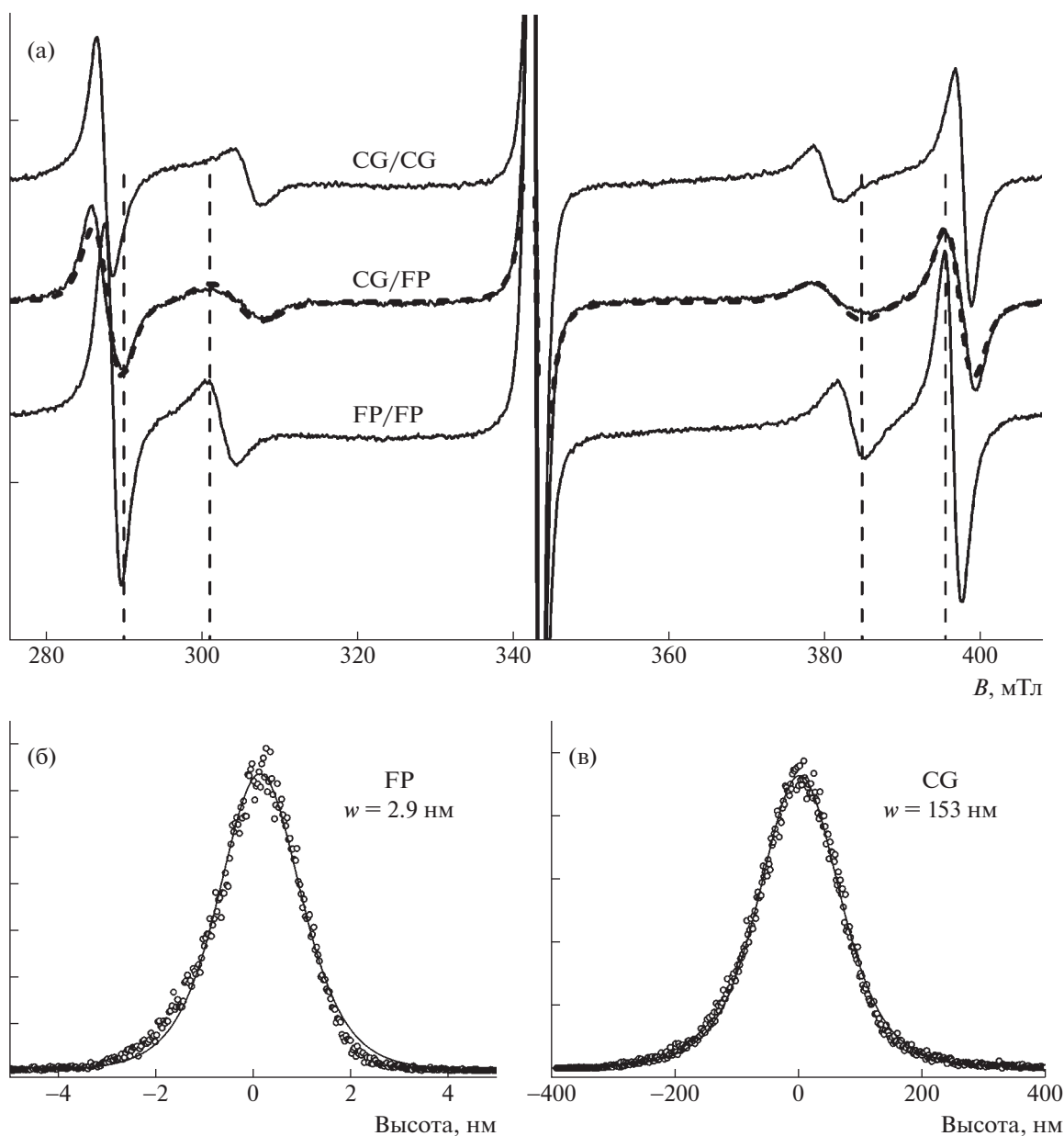


Рис. 6. Спектры ЭПР пластинки $\text{SrTiO}_3: \text{Fe}^{3+}$ с разными комбинациями обработки больших граней (а): обе стороны шлифованные (CG/CG), одна шлифованная и одна полированная (CG/FP) и обе стороны полированные (FP/FP); прерывистая линия — результат симуляции спектра в предположении линейного распределения величины тетрагонального искажения по толщине пластинки, пунктирная — положения резонансных линий в кубическом кристалле; распределения высот по данным атомно-силовой микроскопии для грубо шлифованной (б) и тонко полированной (в) поверхностей (001)-ориентированной пластинки $\text{SrTiO}_3: \text{Fe}^{3+}$.

нейным распределением величины аксиальной деформации между значениями, характерными для пластинки со шлифованными и полированными гранями. Видно, что такое приближение позволяет неплохо описать структуру спектра и форму его компонент. Обобщая результаты, показанные на рис. 6, приходим к заключению, что качество обработки больших граней пластинки является фактором, определяющим наряду с ее толщиной величину аксиальной деформации.

Наблюдаемая склонность кристаллических пластинок STO к понижению симметрии характеризуется выраженной избирательностью. Так, для квадратных (001)-ориентированных пластинок структура спектров ЭПР ионов Fe^{3+} различна при $\mathbf{B} \parallel [001]$ и $\mathbf{B} \parallel [100]$, а при $\mathbf{B} \parallel [100]$ и $\mathbf{B} \parallel [010]$ спектры одинаковы. Соответственно, в таких образцах направления $[001]$ и $[100]$ неэквивалентны, а направления $[100]$ и $[010]$, лежащие в плоскости, эквивалентны (рис. 7). То есть кристалли-

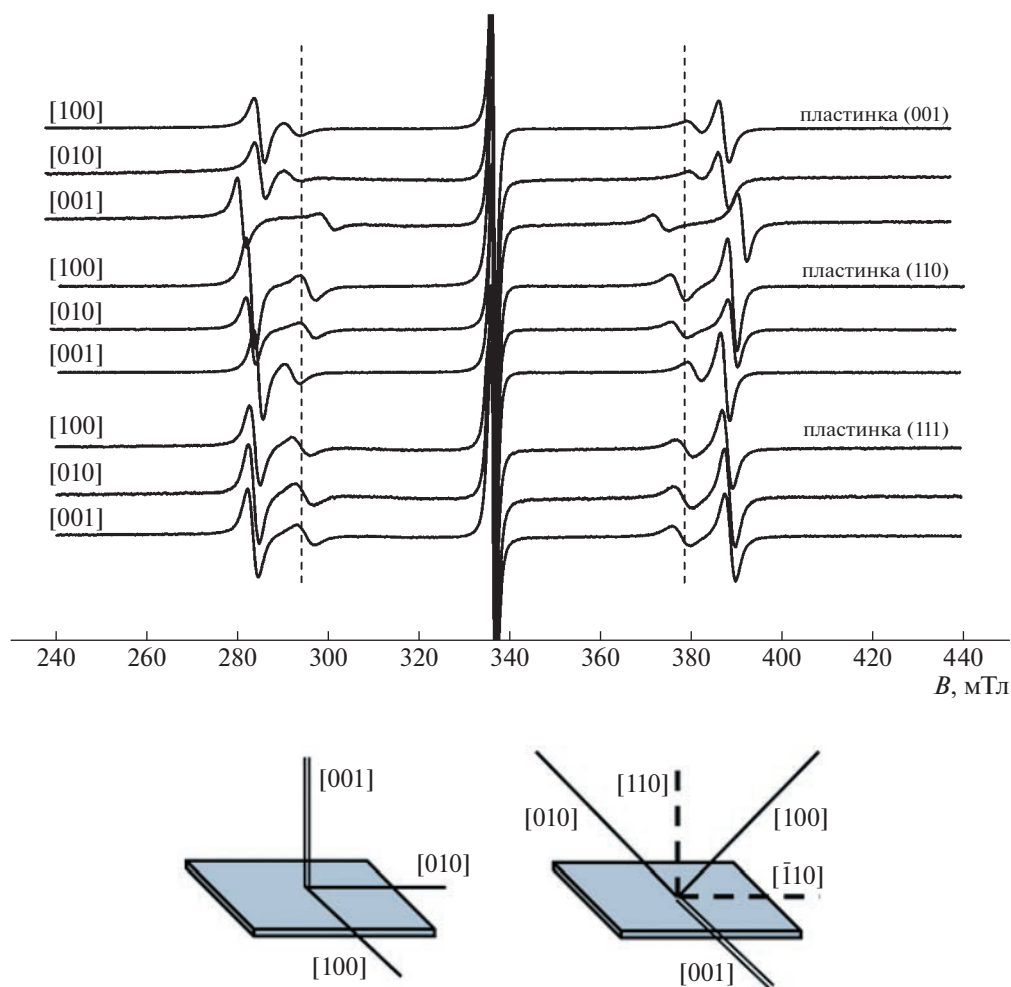


Рис. 7. Спектры ЭПР примесных центров Fe^{3+} в кристалле STO, измеренные в направлениях трех осей четвертого порядка для различно ориентированных пластинок (вверху). Кристаллографические направления в (001)- и (110)-ориентированных пластинках титаната стронция (внизу). Сплошные линии – структурно-эквивалентные направления в кубической фазе SrTiO_3 ; одиночные и двойные – направления в пластинках SrTiO_3 , оказывающиеся структурно-неэквивалентными по спектрам примесных ионов Fe^{3+} .

ческая структура матрицы STO имеет аксиальную (тетрагональную) симметрию с осью c , параллельной нормали к плоскости. Аналогичное сравнение спектров ЭПР пластинки с ориентацией (110) показывает, что кристаллографически эквивалентные направления вдоль нормали к плоскости и в плоскости – $[110]$ и $[\bar{1}10]$ соответственно – остаются эквивалентными. При этом лежащее в плоскости направление $[001]$, с одной стороны, и составляющие угол 45° с плоскостью направления $[100]$ и $[010]$ – с другой, оказываются структурно неэквивалентными, а $[100]$ и $[010]$ – эквивалентными (рис. 7). Это возможно для пластинки с тетрагональной кристаллической структурой с осью c , направленной вдоль $[001]$, лежащей в ее плоскости. Для (111)-ориентированной пластинки STO, в которой направления $\langle 100 \rangle$ эквивалентны относительно плоскости образца, а направления $\langle 111 \rangle$ неэквивалентны, все направления $\langle 100 \rangle$

и $\langle 111 \rangle$ по спектрам ЭПР центров Fe^{3+} оказываются структурно эквивалентными в пределах каждого типа. Таким образом, понижение симметрии проявляется в образцах (пластинках), у которых кубические оси четвертого порядка оказываются неэквивалентными по отношению к граням с несовершенной поверхностью. При этом симметрия понижается до тетрагональной. Пластинка SrTiO_3 с плоскостью, перпендикулярной оси $\langle 111 \rangle$, сохраняет кубическую симметрию. Сохранение эквивалентности осей вдоль нормали и структурно эквивалентных им в кубической фазе для (110)- и (111)-ориентированных пластинок однозначно свидетельствует о том, что наблюдаемый эффект не связан с остаточными деформациями, накопленными при обработке поверхности.

Набор описанных экспериментальных наблюдений однозначно указывает на проявление в

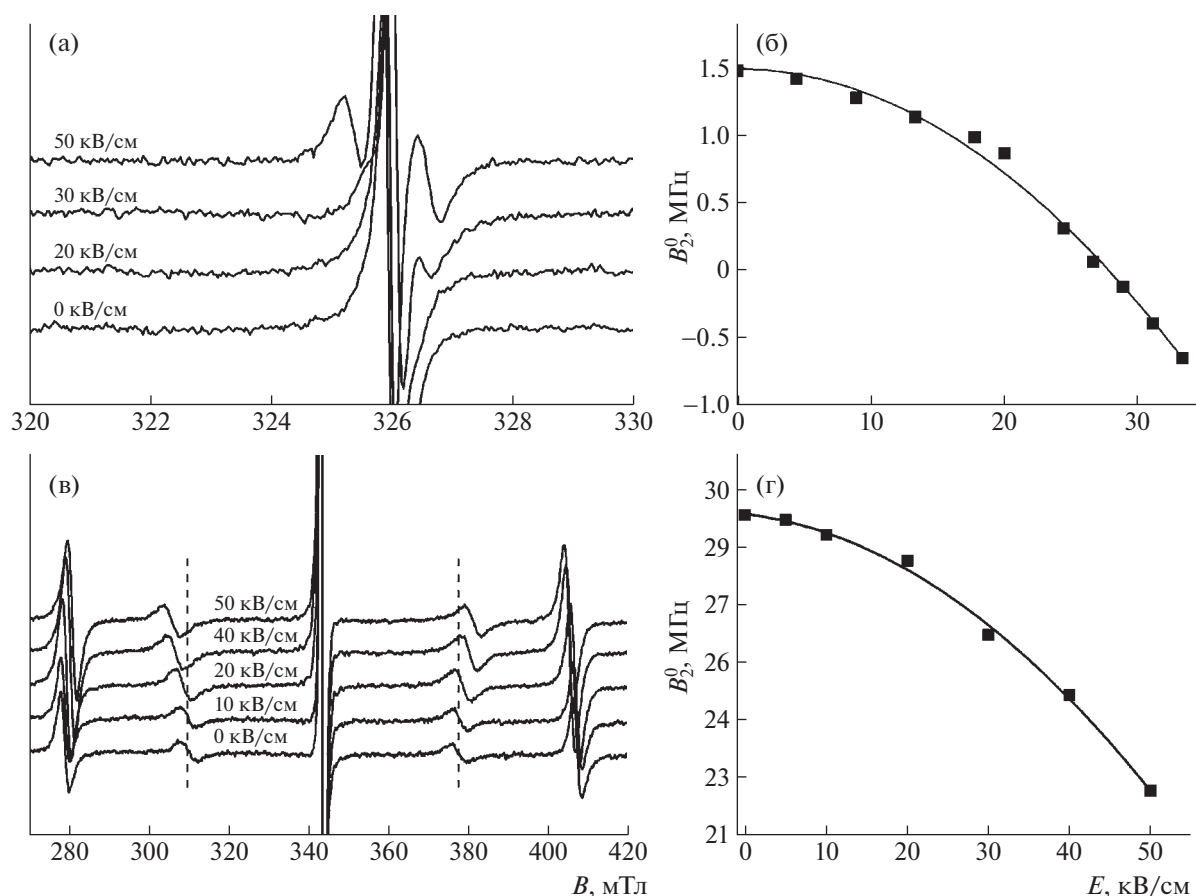


Рис. 8. Зависимости от напряженности приложенного электрического поля: а, в — спектров ЭПР центров Mn^{4+} и Fe^{3+} в ориентированной пластинке SrTiO_3 , б, г — величины параметра B_2^0 ; $T = 150$ К.

ориентированных монокристаллических образцах STO структурной неустойчивости по отношению к понижению симметрии до тетрагональной — в фазу, структура которой отлична от АФД, стабилизируемой ниже $T_{\text{АФД}} \sim 105$ К. Эта неустойчивость присуща кубической фазе, а переход в низкосимметричное состояние индуцируется поверхностью, геометрией, величиной и соотношением размеров образцов. При этом факторами, определяющими степень искажения, являются качество поверхности и толщина пластинки.

Титанат стронция является высокополяризуемым оксидом, полярное состояние которого может быть индуцировано многими способами. Поэтому важным вопросом, следующим за установлением понижения симметрии в тонких пластинках STO, является вопрос о полярном либо неполярном характере индуцируемой тетрагональной фазы. Определенная в [5] величина тетрагонального искажения в пластинках STO весьма мала: $|1 - c/a| \sim 10^{-4}$. В такой ситуации спектроскопия ЭПР является одним из немногих экспериментальных методов, обладающих необходимой чувствительностью и информативностью. Классиче-

ские методы спектроскопии ЭПР не позволяют исследовать состояние кристалла-матрицы STO на предмет наличия спонтанной поляризации. Вместе с тем изучение электрополевых эффектов в спектрах ЭПР примесных центров позволяет однозначно установить полярность или отсутствие таковой у обнаруженного тетрагональноискаженного состояния [14, 15]. Электрополевые эффекты значительной амплитуды, проявляющиеся в сдвигах и/или расщеплениях линий ЭПР, как правило, носят линейный по полю характер и наблюдаются в полярной фазе или при отсутствии центра инверсии в группе симметрии парамагнитного центра. Эффекты более высоких порядков обычно трудно наблюдаемы ввиду их малости. Однако для высокополяризуемых оксидов со структурой перовскита, в частности STO, наблюдаемым в структуре спектров оказывается и квадратичный по электрическому полю эффект (Глинчук, Грачёв, Дейген, Ройцин, Суслин, 1981).

В проведенных электрополевых ЭПР-экспериментах исследуемые образцы охлаждали до $T = 150$ К, после чего подвергали воздействию постоянного электрического поля. Полученные результаты представлены на рис. 8. Видно, что при-

ложение электрического поля сопровождается изменением тонкой структуры спектра ЭПР как для центра иона Mn^{4+} (рис. 8а), так и центра иона Fe^{3+} (рис. 8в). При анализе структуры спектров в модели тетрагонального центра были получены значения параметра B_2^0 спинового гамильтониана (1) для разных значений напряженности электрического поля E .

На рис. 8б, 8г показаны зависимости величины параметра B_2^0 от приложенного электрического поля. Их нелинейный характер очевиден, поэтому аппроксимация экспериментальных данных осуществлялась квадратичной функцией, а ее результат показан на рис. 8 сплошной линией. Зависимость параметра B_2^0 от приложенного электрического поля описывается выражением

$$B_2^0(E) = B_2^0(CF) + \alpha E^2. \quad (3)$$

Величина параметра α для центра Fe^{3+} в $SrTiO_3$ при $T = 150$ К составила -7.2×10^{-9} МГц·см²/В².

Для спектра иона Mn^{4+} также наблюдается перестройка триплета тонкой структуры для каждой сверхтонкой компоненты. На рис. 8б точками представлена зависимость величины параметра B_2^0 от приложенного электрического поля, полученная из анализа структуры спектров ЭПР в модели центра тетрагональной симметрии. Линией показана аппроксимация данной зависимости квадратичной функцией. Параметр α для центра Mn^{4+} в STO составил -5.8×10^{-9} МГц см²/В².

Величины параметра $B_2^0 = B_2^0(CF)$ для центров Fe^{3+} и Mn^{4+} в исследованных образцах были равны 29.3 и 1.5 МГц соответственно.

Наблюдение квадратичного электрополевого эффекта в спектрах ЭПР примесных центров как Fe^{3+} , так и Mn^{4+} в монокристаллических пластинках однозначно свидетельствует о наличии центра инверсии в группе симметрии центров и неполярности кристалла-матрицы.

Естественным предположением, объясняющим обнаруженное понижение симметрии кристаллической структуры монокристаллов титаната стронция, является наличие метастабильного минимума свободной энергии, отвечающего тетрагональной фазе, в то время как глобальным при $T > T_{АФД}$ является минимум, отвечающий кубической фазе. Энергия локального минимума должна быть немного выше энергии глобального, а сам он отделен от глобального энергетическим барьером. Поверхность, геометрия, форма, размеры и их соотношение для исследованных образцов являются факторами, приводящими к тому, что низкосимметричное состояние оказывается основным [16–20]. Эволюция системы в

этом случае сходна с наблюдаемой при фазовых переходах первого рода и хорошо иллюстрируется рис. 5: наблюдается сосуществование высоко- и низкосимметричной фаз, проявляющееся в спектрах при толщине образца 0.50–0.30 мм, и постепенное уменьшение доли высокосимметричной фазы при уменьшении толщины образца. При этом следует учесть, что величина влияния со стороны поверхности, видимо, распределена по толщине пластинки неоднородно.

Тонкая пластинка, согласно полученным данным, с течением времени переходит в однородно-деформированное состояние. Уменьшая толщину при заданном качестве обработки, увеличиваем искажение. Полировка поверхностей при заданной толщине уменьшает величину искажения, но не сводит его на нет. Интересно, что тонкая полировка одной из граней тонкой пластинки при грубо шлифованной второй приводит к существенно неоднородному распределению деформации по толщине, что, вероятно, свидетельствует о ведущей роли качества поверхности в величине наблюдаемого эффекта наряду с толщиной образца и остальными отмеченными выше факторами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффект, описанный в работе, с одной стороны, носит фундаментальный, качественный характер: в небольших, менее миллиметра, макроскопических образцах, имеющих форму ориентированных пластин или брусков с несовершенными поверхностями, наблюдается понижение симметрии кристаллической структуры до тетрагональной. Величина искажения в этой новой тетрагональной фазе имеет тот же порядок, что и в АФД-фазе. Эффект может играть значимую роль в некоторых явлениях, наблюдаемых в титанате стронция, и должен приниматься во внимание при интерпретации экспериментальных наблюдений. Он может также вызвать зависимость от конкретного образца определенных эффектов в $SrTiO_3$. В то же время описываемое понижение симметрии может стать технологически значимой степенью свободы, пригодной для тонкой настройки структуры подложек STO для синтеза на них эпитаксиальных тонких пленок: (1) (001)-пластины с несовершенными гранями сжимаются вдоль направления [001], (110)-пластины вытянуты вдоль [001]; (2) шероховатость поверхности и толщина пластины определяют величину искажения. Важно отметить, что ориентированная по плоскостям {111} пластина STO обладает кубической симметрией независимо от шероховатости поверхности.

Авторы выражают благодарность профессору В. Яновцу за интерес к работе, полезные дискуссии и замечания.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-72-00132.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gastiasoro M.N., Rouhman J., Fernandes R.M.* // *Ann. Phys.* 2020. V. 417. P. 168107.
<https://doi.org/10.1016/j.aop.2020.168107>
2. *Kiselov D.E., Feigelman M.V.* // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 104. P. 220506.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.L220506>
3. *Makarova M.V., Prokhorov A., Stupakov A. et al.* // *Crystals.* 2022. V. 12. P. 1275.
<https://doi.org/10.3390/cryst12091275>
4. *Габбасов Б.Ф., Родионов А.А., Никитин С.И. и др.* // *ФТТ.* 2021. Т. 63. С. 2.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2021.02.50467.223>
5. *Gabbasov B.F., Gracheva I.N., Rodionov A.A. et al.* // *Europhys. Lett.* 2021. V. 133. P. 37002.
<https://doi.org/10.1209/0295-5075/133/37002>
6. *Unoki H., Sakudo T.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1967. V. 23. P. 546.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.23.546>
7. *Rimai L., DeMars G.* // *Phys. Rev.* 1962. V. 127. P. 702.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.702>
8. *Müller K.A.* // *Phys. Rev. Lett.* 1959. V. 2. P. 341.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.2.341>
9. *Müller K.A.* "Paramagnetische Resonanz von Fe^{3+} in SrTiO_3 Einkristallen" Ph.D. dissertation. Basel, 1958.
<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000104546>
10. *Abragam A.* *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions.* Oxford: Oxford Univ. Press, 2012. 911 p.
11. *Gabbasov B.F., Gracheva I.N., Nikitin S.I. et al.* // *Magn. Reson. Solids.* 2018. V. 20 (2). Art. 18201.
12. *Ham F.S.* // *Phys. Rev.* 1965. V. 138. P. 1727.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.138.A1727>
13. *Aso K.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* V. 15 1976. P. 1243.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.15.1243>
14. *Глинчук М.Д.* Электрические эффекты в радиоспектроскопии. Электронный парамагнитный, двойной электронно-ядерный и параэлектрический резонансы. М.: Наука, 1981. 336 с.
15. *Mims W.B.* *The Linear Electric Field Effect in Paramagnetic Resonance.* Oxford: Clarendon Press, 1976. 339 p.
16. *Каганов М.И., Омелянчук А.Н.* // *ЖЭТФ.* 1971. Т. 61. С. 1679.
17. *Zhou Y., Rabe K.M., Vanderbilt D.* // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. Art. 041102.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.041102>
18. *Vanderbilt D.* // *Surf. Rev. Lett.* 1997. V. 4. P. 811.
<https://doi.org/10.1142/S0218625X9700081X>
19. *Okazaki A., Ohama N., Muller K.A.* // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1986. V. 19. P. 5019.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/19/25/019>
20. *Höchli U.T., Rohrer H.* // *Phys. Rev. Lett.* 1982. V. 48. P. 188.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.48.188>

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК-РЕЛАКСОР $\text{PbNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

© 2023 г. А. А. Левин¹, Т. А. Смирнова¹, Е. Д. Обозова¹, В. Г. Залесский¹,
А. И. Федосеев¹, С. Г. Лушников^{1,*}

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: Sergey.Lushnikov@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 30.12.2022 г.

После доработки 31.12.2022 г.

Принята к публикации 26.01.2023 г.

Представлены результаты исследований структуры сегнетоэлектриков-релаксоров $\text{PbNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (PNT) с помощью порошковой рентгеновской дифракции. Измерения проводились при температуре 313.5 ± 1 К на порошке, приготовленном перетиранием из выращенных методом спонтанной кристаллизации монокристаллов PNT. Уточнение структуры и подгонка теоретически рассчитанной дифрактограммы к экспериментальной проводились методом Ритвельда. Показано, что выращенные кристаллы PNT имеют структуру перовскита (пр. гр. $Pm\bar{3}m$ (221), $a = 4.02679(2)$ Å). Поляризованные спектры комбинационного рассеяния PNT получены при комнатной температуре. Предложено соотнесение основных мод спектров рассеяния света с E_1 - и A_1 -компонентами поперечного оптического фонона (TO1) и A_1 -компонентой продольного оптического фонона (LO3). На температурной зависимости диэлектрической проницаемости наблюдается широкая частотно-зависимая аномалия с максимумом в районе 89 К на частоте 1 кГц.

DOI: 10.31857/S0023476123600532, EDN: DLIWSO

ВВЕДЕНИЕ

Соединение $\text{PbNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (PNT) относится к большому семейству сегнетоэлектриков-релаксоров с общей формулой $AB'B''\text{O}_3$, обладающих кубической структурой. Первыми представителями этого семейства были кристаллы $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) и $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PNN), выращенные в 1958 г. в лаборатории Г.А. Смоленского [1]. Спустя год были опубликованы результаты диэлектрических и оптических исследований других представителей этого семейства $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (PMT), $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PCN), $\text{PbCo}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (PCT) и PNT [2]. Все они обладали широкой, растянутой на сотни градусов аномалией диэлектрического отклика, не связанной со структурными фазовыми переходами. Эти соединения получили названия сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом, а позже в мировой литературе для представителей этого семейства было принято наименование сегнетоэлектриков-релаксоров [3]. Исследования кристаллов этого семейства сложных перовскитов показали наличие у них уникальных физических свойств (большие величины

диэлектрической проницаемости, пьезомодулей и др.), которые сейчас широко используются в промышленности [4]. Соединения PMN и PMT являются модельными при исследовании механизмов возникновения релаксорного состояния в кристалле и наиболее изученными кристаллами из семейства сегнетоэлектриков-релаксоров [5]. Соединения с магнитными ионами в B-подрешетке перовскита из этого семейства, такие как PCN, PNN, PNT, изучены существенно хуже. Интерес к ним проявился в начале 2000-х гг. после открытия мультиферроиков [6] и мультиферроиков-релаксоров, представителем которых является соединение $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ [7]. Предполагалось, что в кристаллах PCN, PNN и ряде других из этого семейства сосуществуют магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочение. Исследование магнитных свойств PCN и PNN показало отсутствие у них магнитного упорядочения [8, 9]. Детальное изучение диэлектрического отклика, проводимости и других физических свойств кристаллов PCN позволило установить существование зарядового разделения фаз в низкотемпературной области [10]. Результаты наших первых диэлектри-

ческих измерений PNT дают основание предполагать возможность возникновения аналогичного фазового состояния и в этом соединении [11].

Анализ литературных источников показал, что с 1960 г. исследования PNT практически не проводились, а опубликованные работы весьма противоречивы [2, 12, 13]. Найденные данные по структуре кристаллов PNT, относящиеся к 1960-м гг., указывают на кристаллическую структуру типа перовскита с кубической элементарной ячейкой с параметром $a = 4.01 \text{ \AA}$ [2]. В то же время исследование структуры и диэлектрических свойств керамики PNT-PbTiO_3 (PNT-PT) дали основание подтвердить отсутствие перовскитовой фазы в чистом PNT [12]. В [13] после рентгенодифракционных (РД) измерений керамики PNT с помощью метода Ритвельда было показано, что образцы обладают структурой пироклора с кубической пр. гр. $Fd\bar{3}m$ (227) и параметром элементарной ячейки $a = 10.5867(4) \text{ \AA}$. Проведение дальнейших исследований динамики решетки и фазовых превращений в PNT требует детальной информации о структуре синтезированного соединения PNT, решения накопившихся в литературе противоречий и пополнения данных о возможных модификациях PNT. В связи с этим цель настоящей работы — подробные исследования структуры, спектров комбинационного рассеяния света (КРС) и диэлектрических свойств выращенных нами кристаллов PNT. Поскольку порошковая РД позволяет наиболее просто и наглядно определить тип и симметрию решетки, а также дает более прецизионное значение параметров элементарной ячейки, усредненное по большому количеству кристаллических частиц порошка, на первом этапе для исследования структуры был выбран метод Ритвельда порошковой РД.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Впервые монокристаллы PNT были выращены по керамической технологии методом спонтанной кристаллизации [2]. В настоящей работе для роста этого соединения использовался тот же метод, но исключалась стадия синтеза керамики. Это позволило сделать процесс роста монокристаллов PNT более технологичным. Для приготовления шихты использовали соединения Ni_2O_3 , Ta_2O_5 , PbO в необходимых пропорциях. В качестве растворителя был взят PbO (80%). Растертые с добавлением этилового спирта вещества помещали в платиновый тигель. Для того чтобы предотвратить потери свинца, тигель закрывали специально подогнанной платиновой крышкой и замазывали смесью порошка Al_2O_3 с глиноземом, разведенной водой. После этого тигель с крышкой помещали в алуновое тигель, полностью засыпали Al_2O_3 и сверху закрывали еще одним

алуновым тиглем меньшего размера как крышкой. Место контакта алуновых тиглей также засыпали Al_2O_3 . Кристаллы PNT фазы перовскита синтезировали при температуре 1543 К с выдержкой 5–6 ч. Скорость охлаждения до 1073 К составляла 1 К/ч. Отмывали полученные кристаллы в кипящей разбавленной уксусной кислоте. Кристаллы PNT были зеленого цвета и имели (в основном) форму куба с максимальным размером ребра 2–2.5 мм. По габитусу, размеру и цвету синтезированные кристаллы совпадали с монокристаллами, выращенными по керамической технологии [2].

Образец в виде порошка получен перетиранием выращенных кристаллов PNT в корундовом тигле. Для РД-измерений порошковый образец приготавливали на бесфоновом монокристаллическом $\text{Si}(111)$ -держателе. Измерения проводили на порошковом дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS, Germany) с использованием $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучения рентгеновской трубки с медным анодом, отфильтрованного CuK_{β} -фильтром в виде Ni-фольги. Для детектирования дифрактограмм применяли полупроводниковый линейный детектор рентгеновского излучения LYNXEYE (Bruker AXS). Температура в камере образца во время измерений была $313.5 \pm 1 \text{ К}$. Для корректировки измеренной порошковой дифрактограммы PNT на ноль счетчика ($\Delta 2\theta_{\text{zero}}$) и ввода поправки на смещение углов Брэгга рефлексов из-за непопадания поверхности образца в фокальную плоскость дифрактометра ($\Delta 2\theta_{\text{displ}}$) проводили дополнительные измерения порошкового образца PNT, смешанного с порошковым рентгеновским стандартом Si640f (NIST, USA).

Параметры наблюдаемых рефлексов (угол Брэгга $2\theta_{\text{obs}}$, полная ширина на половине максимума $FWHM$ (full width at half maximum (FWHM)), максимальная (I_{max}) и интегральная (I_{int}) интенсивности) после коррекции на вклад фона и $\text{CuK}_{\alpha 2}$ -излучения определяли с помощью программ EVA [14]. Рентгенофазовый анализ (РФА) с использованием порошковой РД-базы данных Powder Diffraction File-2 (PDF-2) [15] проводили также с помощью программы EVA.

Для расчета параметров элементарной ячейки PNT по углам Брэгга $2\theta_{\text{B}}$ наблюдаемых рефлексов (полученных после внесения угловых поправок $\Delta 2\theta_{\text{zero}}$ и $\Delta 2\theta_{\text{displ}}$ в наблюдаемую величину $2\theta_{\text{obs}}$, $2\theta_{\text{B}} = 2\theta_{\text{obs}} + \Delta 2\theta_{\text{zero}} + \Delta 2\theta_{\text{displ}} \cdot \cos(\theta_{\text{obs}})$) с индексами Миллера hkl использовали программу Celsiz [16], проводящую уточнение параметров методом наименьших квадратов. Образцы проверяли на наличие микродеформаций ϵ_s по РД-данным программой SizeCr [17]. Графические методы анализа профиля РД-линии (line profile analysis (LPA)), а именно график Уильямсона–Холла (Williamson–

Hall Plot (WHP)) [18] и график метода Размер кристаллита—Микродоформация (Size-Strain Plot (SSP)) [19], включенные в SizeCr, были применены в соответствии с процедурами, разработанными для отражений типа псевдо-Войта (pV), наблюдаемых на рентгеновских дифрактограммах.

Уточнение структуры PNT и подгонку теоретически рассчитанной дифрактограммы к экспериментальной проводили методом Ритвельда [20]. Подгонку наблюдающихся очень слабых рефлексов примесных фаз проводили методом Ле Бойла (Le Bail (LB)) [21]. Оба метода, Ритвельда и Ле Бойла, применяли с использованием программы TOPAS [22].

Обычно оценочные стандартные отклонения (estimated standard deviations, e.s.d.s), полученные при подгонке по Ритвельду (или LB), занижены из-за серийных корреляций между соседними точками рентгенограммы [23]. Проверку серийных корреляций и вычисление коэффициента — множителя $m_{e.s.d.}$ для коррекции e.s.d.s, полученных при уточнении по Ритвельду/LB, выполняли с использованием программы RietESD [24] по методике [23, 25].

Спектры КРС кристаллов PNT получены при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 (Horiba Jobin Yvon SAS, Франция) с тройным монохроматором, работающим в режиме вычитания дисперсии. Спектральное разрешение для записанных спектров стоксовых компоненты спектра КРС составило 2.2 см^{-1} . В качестве источника возбуждающего света использовали твердотельный одномодовый лазер Spectra-Physics Excelsior (Spectra-Physics, MKS Instruments Inc., США) с длиной волны 532 нм. В оптическую схему был интегрирован поляризационный микроскоп Olympus BX41 (Olympus Corp., Япония). Ориентация падающего света была вдоль направления [100] кристалла.

Для диэлектрических и КРС-измерений были отобраны кристаллы PNT хорошего оптического качества, из которых были вырезаны пластины толщиной 0.47 мм и площадью наибольшей грани 1 мм^2 в плоскости (001). На отполированные до оптического качества поверхности наносили серебряные электроды для диэлектрических измерений. Измерения диэлектрической проницаемости проводили импедансометром Good Will LCR-819 (Good Will Instrument Co. Ltd., Тайвань) в поле с амплитудой 1 В и частотой от 10 Гц до 100 кГц в диапазоне температур 77–400 К. Скорость нагрева и охлаждения составляла 1–3 К/мин. Проводимость на постоянном токе (direct current, dc) измеряли тераомметром E6-13A.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенодифракционное исследование PNT

На дифрактограмме, приведенной на рис. 1, наблюдаются все рефлексы, как сильные, так и слабые, которые могут быть отнесены к кубической фазе PNT со структурой перовскита (пр. гр. $Pm\bar{3}m$ (221), например, структурная модель в [26]). Рефлексы показывают двойную структуру с хорошим разрешением, отвечающие $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -дублету. Профили рефлексов, отвечающих структуре перовскита, — симметричные, без раздвигания или уширений из-за возможного нарушения кубической симметрии структуры. Рефлексов, отвечающих кратному увеличению параметров ячейки, не выявлено. Обнаружено лишь небольшое количество рефлексов очень слабой интенсивности, которые согласно РФА отнесены к загрязняющим фазам PNT со структурой пироклора и оксидов Pb, Ni и Ta (табл. 1), сформировавшимся, по-видимому, из шихты, из которой выращивались кристаллы.

Расчет программой Celsiz по углам Брэгга 21 наблюдаемого рефлекса PNT дал достаточно прецизионное значение параметра a кубической ячейки исследуемого PNT (табл. 2).

Анализ профилей показал (рис. 2), что все наблюдаемые рефлексы PNT относятся к pV-типу ($0.636 < \text{FWHM}/B_{\text{int}} < 0.939$ [32], где $B_{\text{int}} = I_{\text{int}}/I_{\text{max}}$ — наблюдаемая интегральная ширина рефлекса). На рис. 2 представлены WHP- и SSP-графики, построенные для PNT (при построении использовали коэффициенты $K_{\text{strain}} = 4$ и $K_{\text{Scherrer}} = 0.94$ в уравнениях Стокса—Вильсона [33] и Шеррера [34], θ — половина угла Брэгга рефлекса с индексами Миллера hkl , d_{hkl} — межплоскостное расстояние, отвечающее рефлексу hkl , $\text{FWHM}_{\text{corr}}$ — FWHM-рефлекса hkl (при 2θ в радианах), исправленная на инструментальное уширение согласно pV-типу профиля [19], $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ — длина волны после коррекции вклада $\text{CuK}_{\alpha 2}$ -излучения; все обозначения такие же, как в [18, 19], кроме микродоформаций, которые в [18, 19] обозначены символом s , а на рис. 2 и в тексте статьи — символом ϵ_s). Как видно из рис. 2, WHP-график имеет отрицательный наклон, что означает [18, 32] отсутствие микродоформаций ($\epsilon_s = 0$). WHP — это широко известный и наглядный метод. Однако из-за большой разницы в амплитудах величин, отложенных по осям X и Y , графики WHP часто характеризуются большим разбросом экспериментальных точек вокруг аппроксимирующей прямой $Y = A + BX$, что отражается в уменьшенных значениях регрессионного коэффициента детерминации (regression coefficient of determination) R_{cod} (определение в [17] и дополнительных материалах к [19]), который заметно меньше 100%. Как правило, это приводит к довольно большому оценочным стандартным отклонениям

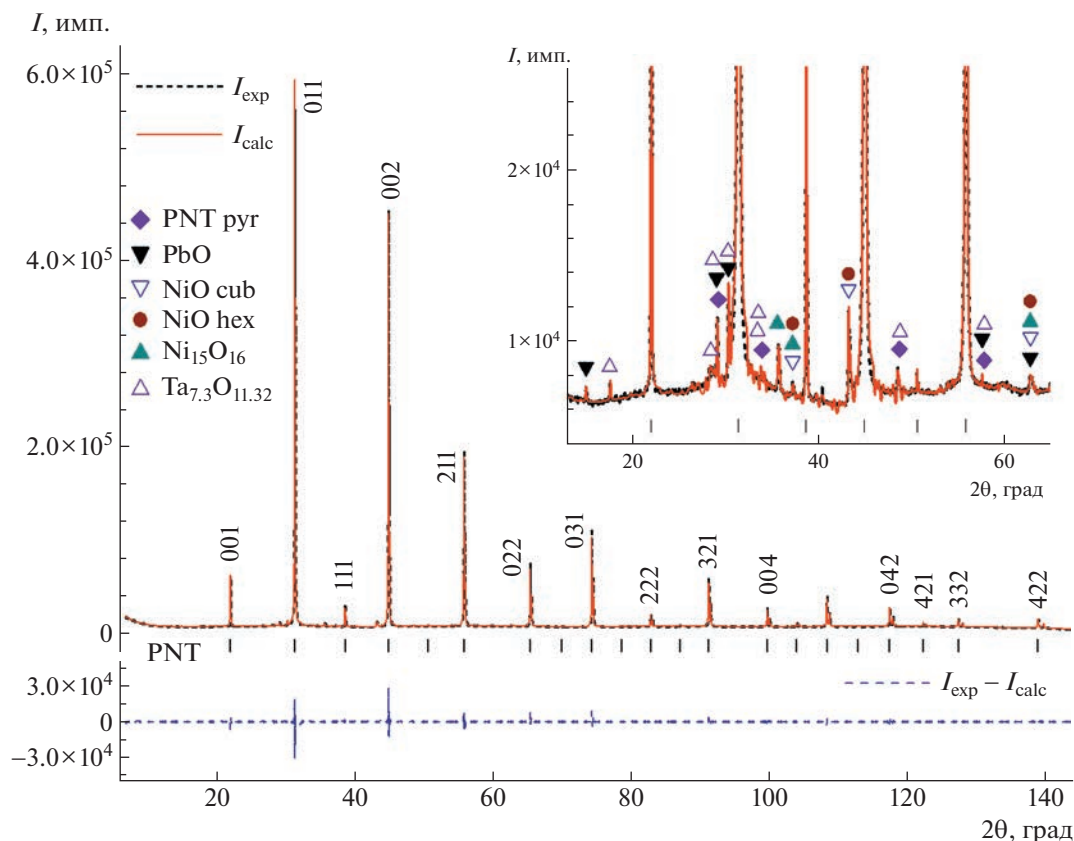


Рис. 1. Финальные графические результаты подгонки методом Ритвельда смоделированной порошковой дифрактограммы к экспериментальной для PNT со структурой перовскита и LV для примесных фаз. $I_{\text{diff}} = I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}}$ – разностная кривая дифрактограммы. Вертикальными черточками показаны угловые брегговские позиции рефлексов PNT со структурой перовскита, полученные подгонкой по методу Ритвельда. Указаны также индексы Миллера наиболее сильных по интенсивности рефлексов PNT. На вставке (дифрактограмма в увеличенном масштабе при углах $2\theta < 65^\circ$) разными символами показаны табличные угловые позиции (согласно соответствующим карточкам PDF-2, табл. 1) рефлексов, относимых к примесным фазам PNT со структурой пироклора (“PNT pyr” на рисунке) и оксидов Pb, Ni и Ta.

определяемых параметров, а именно, размера D кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения) и микродеформаций ϵ_s в них. Из-за этих недостатков метод WHP может оказаться нечувствительным к наличию микродеформаций [19]. Поэтому чтобы убедиться в отсутствии микродеформаций, был применен графический метод SSP, лишенный указанных недостатков. Действительно, построенный SSP-график характеризуется значительно более высоким значением $R_{\text{cod}} = 99.21\%$ в сравнении с $R_{\text{cod}} = 66.19\%$ для WHP (рис. 2), отражая меньший разброс экспериментальных точек. Тем не менее построенный SSP-график имеет отрицательное значение при пересечении с осью Y (рис. 2), что означает [19] отсутствие микродеформаций ($\epsilon_s = 0$). Таким образом, оба метода, WHP и SSP, показали отсутствие микродеформаций в кристаллитах PNT. В этом случае размеры кристаллитов вычисляли программой SizeCr для каждого рефлекса из уравнения Шеррера и усред-

няли методом наименьших квадратов. В кристаллитах примесных фаз построенные графики WHP и SSP также показали отсутствие микродеформаций. Полученные методами анализа профилей РД-рефлексов результаты суммированы в табл. 2.

Для подтверждения полученных результатов и уточнения структуры PNT провели подгонку смоделированной дифрактограммы к экспериментальной методом Ритвельда с помощью программы TOPAS. В качестве исходной модели для уточнения методом Ритвельда брали координаты атомов изоструктурного перовскита PCN [26] и параметр элементарной ячейки, определенный программой Celsiz (табл. 2). $\text{Cu}K_{\alpha 1,2}$ -дублет описан спектром из пяти линий [35], как рекомендуется [22] в случае фильтрации излучения рентгеновской трубки с медным анодом Ni-фильтром. Уточнены параметры фона, описываемые полиномом Чебышева [22] 8-го порядка, и параметр гиперболической функции, который дает дополнительный вклад в основном для диапазона $2\theta < 12^\circ$. Кроме того, из параметров, не связанных со

Таблица 1. Углы Брэгга $2\theta_B$ (после внесения угловых поправок) слабых рефлексов, неиндексированных в пределах кубической структуры перовскита PNT

$2\theta_B$, град	PNT (структура пироклора), 00-052-1789 $Fd\bar{3}m$ (225)		PbO, 01-077-1971, $Pbcm$ (57)		NiO, 01-071-1179, $Fm\bar{3}m$ (225)		Ni ₁₅ O ₁₆ , 01-074-6700 $I4_1/amd$ (141)		Ta _{7.3} O _{11.32} , 01-071-1077, $Pmmm$ (47)	
	$2\theta_p$, град	hkl	$2\theta_p$, град	hkl	$2\theta_p$, град	hkl	$2\theta_p$, град	hkl	$2\theta_p$, град	hkl
15.026			15.021	100						
17.644									17.566	102
28.295									28.450	120
28.534									28.659	116
29.160	29.271	222	29.081	111						
30.331			30.308	200					30.282	123
33.806	33.930	004							33.537	027
35.718							35.590	103	35.562	204
37.237					37.245	111 ^a	37.228	202		
40.451									40.667	216
43.285					43.275	002 ^a				
48.567	48.741	044							48.809	0014
57.660	57.874	226	57.656	320					57.888	308
62.881			62.839	231	62.861	022 ^a	62.830	224		

Примечание. Индексы Миллера hkl и углы Брэгга $2\theta_B$ отражений возможных примесных кристаллических фаз приведены по базе данных порошков PDF-2 (указаны состав фазы, код карты PDF-2 и пр. гр. фазы с номером пр. гр. в круглых скобках).

^a Наблюдаемые рефлексы ($hkl = 111, 200$ и 220), приписываемые кубической модификации NiO, могут также быть отнесены к рефлексам тригональной модификации NiO (карта PDF-2 01-078-4359, пр. гр. $R\bar{3}m$ (166)) с индексами Миллера в гексагональной установке $hkil = 0003, 01-12$ и $10-14$ соответственно.

структурой и микроструктурой, уточнены фактор масштабирования дифрактограммы к абсолютной шкале (scale factor) и параметры угловых поправок (сдвига нуля детектора $\Delta 2\theta_{zero}$ и смещения $Displ$ (displacement) поверхности образца из фокальной плоскости дифрактометра). Учитывая небольшое содержание загрязняющих фаз и малую интенсивность приписываемых к ним рефлексов, их наличие на первом этапе подгонки не принимали во внимание.

Чтобы уточнить параметры микроструктуры из РД-данных, профили рефлексов задавались FP (first principles, fundamental parameters) типа [22, 36]. В этом случае программа TOPAS рассчитывает инструментальное уширение рефлексов, исходя из геометрии дифрактометра и размеров используемых щелей. Согласно результатам LPA, показавшим отсутствие уширения РД-рефлексов, связанного с микродеформациями в кристаллитах, в уточнение было включено только уширение рефлексов, вызываемое размерами кристаллитов. В целях сравнения с результатами LPA (табл. 2) в качестве размеров кристаллитов D рассматривали величину L_{vol} -FWHM, выдаваемую программой TOPAS после уточнения и вы-

числяемую методом приближения двойного Войта [37] из FWHM-рефлексов с применением того же коэффициента $K_{Scherrer} = 0.94$ в уравнении Шеррера, что и в WHP- и SSP-методиках LPA.

Наблюдавшийся эффект преимущественной ориентации вдоль кристаллографического направления $[001]$ (завышенные наблюдаемые значения экспериментальных интенсивностей рефлексов с индексами Миллера типа $00l$) корректировали в рамках модели Марч–Долласа (MD) [38], что привело к улучшению весового профильного фактора согласия R_{wp} на 11.5%. Полученный в результате уточнения параметр преимущественной ориентации $r_{MD}^{[001]} = 0.540(1)$ меньше единицы, что отвечает частицам порошка в виде пластинок [39].

После уточнения неструктурных параметров и параметра кубической элементарной ячейки на следующем этапе уточняли изотропные температурные факторы атомов и коэффициенты заполнения позиций атомами. Атомы в кубической ячейке PNT находятся в специальных позициях, поэтому их координаты фиксированы и не уточнялись. При уточнении предполагалось, что атомы Ni и Ta занимают позицию Ta полностью, без

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек и средний размер кристаллитов D по результатам анализа порошковых дифрактограмм методами LPA (программы Celsiz, SizeCr) и Ритвельда для перовскита PNT и LB для остальных фаз (программа TOPAS)

	LPA	Ритвельд ^а	Литературные данные		
				PDF-2 карта	Литература
PNT (перовскит), $Pm\bar{3}m$ (221), $Wt = 96.43(9)$ мас. %					
a , Å	4.02670(2)	4.02679(2)	4.01		[2]
D , нм	314(91)	259(2)			
PNT (пирохлор), $Fd\bar{3}m$ (227), $Wt = 0.28(2)$ мас. %					
a , Å	10.5966(8)	10.6000(16)	10.5867(4)	00-052-1789	[13]
D , нм	152(36)	102(10)	10.5599(1)		
PbO, $Pbcm$ (57), $Wt = 1.49(5)$ мас. %					
a , Å	5.8921(5)	5.8884(8)	5.8931(1)	01-077-1971	[27]
b , Å	5.4911(5)	5.4966(9)	5.4904(14)		
c , Å	4.7229(11)	4.7223(11)	4.7528(1)		
D , нм	102(51)	105(7)			
NiO, $Fm\bar{3}m$ (225) or $R\bar{3}m$ (166), $Wt = 1.03(4)$ мас. %					
NiO, $Fm\bar{3}m$ (225)					
a , Å	4.1773(5)	4.1777(5)	4.178(1)	01-071-1179	[28]
D , нм	130(18)	111(15)			
NiO, $R\bar{3}m$ (166)					
a , Å	2.9528(12)	— ^b	2.9556	01-078-4359	[29]
c , Å	7.2368(18)	— ^b	7.2412		
D , нм	130(18)	— ^b			
Ni ₁₅ Oк ₁₆ , $I4_1/amd$ (141), $Wt = 0.67(3)$ мас. %					
a , Å	5.927(7)	5.9303(16)	5.911(5)	01-074-6700	[30]
c , Å	8.322(9)	8.3147(16)	8.360(3)		
D , нм	57(13)	43(4)			
Ta _{7,3} O _{11,32} , $Pmmm$ (47), $Wt = 0.10(2)$ мас. %					
a , Å	5.476(14)	5.4918(6)	5.47	01-071-1077	[31]
b , Å	7.672(44)	7.6613(8)	7.65		
c , Å	26.238(74)	26.2272(31)	26.1		
D , нм	97(43)	46(3)			

Примечание. Указаны пространственные группы кристаллической фазы и оценен ее массового процентного содержания Wt в исследуемом образце. ^а В круглых скобках стандартные отклонения, поправленные на влияние серий корреляций путем умножения стандартных отклонений, полученных во время уточнения методами Ритвельда и LB, на коэффициент $m_{e.s.d.} = 2.785$, вычисленный программой RietESD. ^б Поскольку тригональная и кубическая модификации NiO характеризуются одними и теми же РД-рефлексами, в расчетах тригональная модификация не задавалась.

вакансий ($p_{\text{Ni}} + p_{\text{Ta}} = 1$, где p_{Ni} и p_{Ta} соответственно коэффициенты заполнения позиции Ta атомами Ni и Ta), и характеризуются общим изотропным температурным фактором. Чтобы найти в первом приближении коэффициенты заполнения позиции, занятой атомами Ni и Ta, сильно коррелирующие при уточнении с температурными фактора-

ми атомов и фактором масштабирования (scale factor), строили график зависимости весового профильного фактора согласия R_{wp} от величины коэффициента заполнения p_{Ta} , задаваемой вручную при уточнении всех остальных параметров дифрактограммы и структуры PNT (рис. 3). Далее величину p_{Ta} , найденную из минимума зависимо-

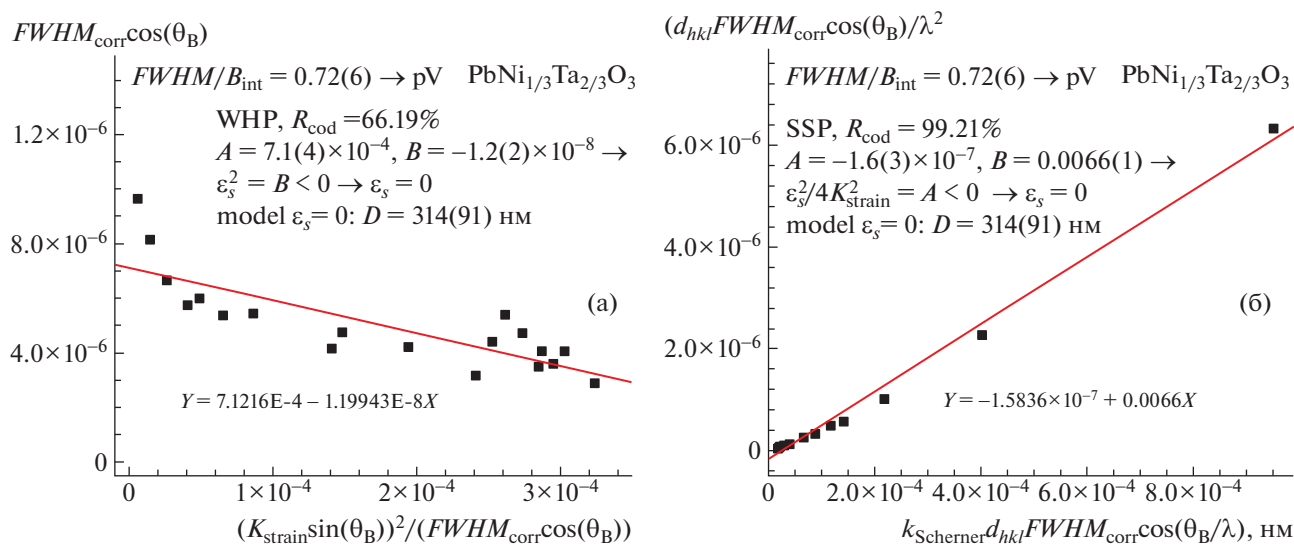


Рис. 2. Результаты графического анализа профилей рентгенодифракционных линий для PNT на наличие микродеформаций с помощью метода Вильямсона–Холла (WHP) (а) и зависимости “размер кристаллита–микродеформация (SSP)” (б). На графиках приведены результаты аппроксимаций с помощью уравнения $Y = A + B \cdot X$.

сти $R_{wp}(p_{Ta})$, задавали в качестве стартового значения для уточнения.

Чтобы снизить корреляции при уточнении параметров, параметры элементарной ячейки и угловые поправки, параметр преимущественной ориентации и температурные факторы атомов и заселенности позиций атомами, а также фактор масштабирования и коэффициенты заполнения позиций атомами уточняли в отдельных циклах. Лишь на заключительном этапе была предпринята попытка уточнить их в одном цикле. При этом уточняемые параметры практически не изменились. Достигнутые на этом этапе уточнения факторы согласия составили $R_{wp} = 6.36\%$, $R_p = 4.20\%$ и фактор Брэгга $R_B = 2.45\%$. Как отмечалось выше, R_{wp} – это весовой профильный фактор, а R_p – профильный фактор согласия. Оба они отражают качество подгонки дифрактограмм. В отличие от них R_B отражает качество уточнения структуры. Определение факторов согласия описано, например, в [40].

Чтобы повысить качество подгонки дифрактограммы, на заключительных этапах уточнения 14 слабых рефлексов загрязняющих фаз (табл. 1) были добавлены в уточнение в качестве отдельных пиков. Это дало улучшение профильных факторов согласия до $R_{wp} = 5.10\%$, $R_p = 3.51\%$. Величина фактора Брэгга, $R_B = 2.39\%$, изменилась слабо.

Полученные результаты по структуре PNT (значение параметра кубической элементарной ячейки и параметры атомов структуры) не зависят от типа профиля XRD-отражения примесных фаз при уточнении по Ритвельду. Уточненные

значения параметров структуры PNT не изменялись или изменялись только в пределах не более одной e.s.d., если задавался другой тип профилей РД-рефлексов, не FP с уточнением параметров микроструктуры, как описано выше. Качество подгонки также практически не меняется ($R_{wp} = 5.09\%$, $R_p = 3.46\%$, $R_B = 2.43\%$ или $R_{wp} = 5.12\%$,

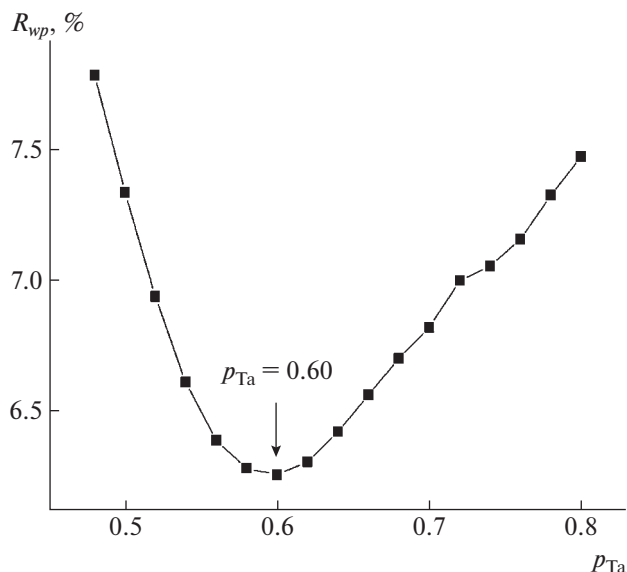


Рис. 3. Зависимость весового профильного фактора согласия R_{wp} от величины коэффициента заполнения p_{Ta} позиций Ta/Ni атомами Ta (при условии, что $p_{Ta} + p_{Ni} = 1$), задаваемой вручную при уточнении всех остальных параметров дифрактограммы и структуры PNT.

$R_p = 3.47\%$, $R_B = 2.45\%$, если принять профиль отражения примесной фазы соответственно pV -типа в модификации Томпсона–Кокса–Гастингса (pV -Thompson–Cox–Hastings (pV -TCHZ), например, [22, 41]) или типа Пирсона VII (Pearson VII (PVII)) [42].

Была предпринята попытка также путем подгонки получить параметры элементарных ячеек и размеров кристаллитов загрязняющих фаз, которые дают малое количество рефлексов слабой интенсивности. Принимая во внимание их очень малое содержание (менее 5 об. % для всех пяти фаз), подгонку осуществляли методом LB [21]. В этом методе для подгонки дифрактограммы необходимо только знание сингонии и примерных значений параметров элементарной ячейки кристаллической фазы. Для минорных примесных фаз, как и для основной перовскитовой PNT-фазы, был применен FP-тип профиля рефлексов и, принимая во внимание результаты LPA об отсутствии микродеформаций, в качестве причины уширения рефлексов рассматривали только размеры кристаллитов этих фаз. После подгонки параметров минорных загрязняющих фаз факторы согласия снизились до финальных значений $R_{wp} = 3.58\%$, $R_p = 2.30\%$ и $R_B = 0.79\%$. Вероятно, это заметное улучшение качества подгонки объясняется тем, что при уточнении LB подошлись не только профили наблюдаемых рефлексов, отвечающих этим минорным фазам, которые являются слабыми по интенсивности. За счет рефлексов минорных фаз, близких по углу Брэгга к рефлексам PNT перовскита, также лучше подошлись профили рефлексов, в которые основной вклад дает фаза PNT перовскита. При этом параметры структуры PNT перовскита изменились очень слабо, лишь в пределах одного e.s.d.

Окончательные графические результаты подгонки дифрактограммы методом Ритвельда представлены на рис. 1. На рисунке под РД-диаграммой вертикальными черточками указаны угловые позиции рефлексов PNT со структурой перовскита, рассчитанные согласно уточненному значению параметра элементарной ячейки. Для загрязняющих фаз с малым содержанием разными символами показаны лишь наблюдаемые рефлексы согласно табл. 1. Уточненные значения размеров кристаллитов и параметров элементарных ячеек кристаллических фаз даны в табл. 2. Как видно, для PNT они очень хороши, в пределах 1–2 e.s.d.s, согласуются с величинами, найденными независимо методами LPA. Для загрязняющих фаз, очевидно, из-за их малого содержания согласие не такое хорошее, но тоже удовлетворительное.

В табл. 2 приведены также оценки массового содержания основной и примесной кристаллических фаз в порошковом образце. Метод LB не позволяет получить количественные оценки мас-

сового содержания кристаллических фаз. Для их оценки объемное содержание фазы Q_{vol} сначала оценивали как $Q_{vol}(\%) = \frac{q}{\sum q}$, где доля $q = I_{int}/I_{int}^{011}$,

I_{int} — максимальная интегральная интенсивность наблюдаемого отражения фазы, а I_{int}^{011} — интегральная интенсивность отражения фазы перовскита PNT с индексами Миллера $hkl = 011$, характеризующаяся максимальной интенсивностью на рентгенограмме (рис. 1). Затем объемное содержание было преобразовано в массовое,

$$Wt(\%) = \frac{Q_{vol}\rho}{\sum Q_{vol}\rho} 100\%, \text{ где } \rho - \text{массовые плотнос-}$$

ти фаз, известные из карт PDF-2 (для PNT со структурой перовскита массовая плотность ρ была рассчитана программой TOPAS по структурным данным). Конечно, оценка весового содержания очень приблизительна. Тем не менее она показывает, что PNT со структурой перовскита занимает более 96 мас. % от содержания порошкового образца, полученного при измельчении выращенных монокристаллов. Слабые отражения примесных фаз, образовавшихся из исходной смеси, видны на рентгенограмме только из-за высокого разрешения ее измерения и низкого фона. При более высоком фоне отражения примесных фаз (по крайней мере большинства из них) были бы неразличимы из-за статистического разброса фоновых точек.

Уточненные параметры структуры перовскита PNT даны в табл. 3 вместе с достигнутыми факторами согласия, весовой фактор профиля $R_{wp} = 3.58\%$, профильный фактор $R_p = 2.30\%$, их аналоги [40] с поправкой на фоновый вклад, $cR_{wp} = 7.31\%$ и $cR_p = 6.32\%$, фактор Брэгга $R_B = 0.79\%$. Значения факторов согласия были проверены с помощью программы RietESD. Значения cR_{wp} и cR_p приведены по данным расчетов RietESD ([24] для объяснения). Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номером CSD 2150128. Избранные межатомные расстояния в структуре PNT показаны в табл. 4 (стандартные отклонения расстояний посчитаны с учетом стандартного отклонения параметра элементарной ячейки). Состав формульной единицы PNT по результатам уточнения — $\text{PbNi}_{0.386(6)}\text{Ta}_{0.614(6)}\text{O}_3$, что близко к номинальному составу $\text{PbNi}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$. Сравнение со структурными данными для PCN [26] показывает, что изотропные температурные факторы U_{iso} атомов Pb и O примерно в 1.6 раза меньше в PNT, чем в PCN. Для атомов Ta/Ni в PNT U_{iso} примерно в 20 раз меньше, чем для Nb/Co в PCN.

Таким образом, порошковые РД-исследования подтвердили, что выращенные кристаллы PNT характеризуются структурой перовскита.

Таблица 3. Результаты уточнения структуры PNT (пр. гр. $Pm\bar{3}m$ (221) номинального состава $PbNi_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ методом Ритвельда ($R_{wp} = 3.58\%$, $R_p = 2.30\%$, $cR_{wp} = 7.31\%$, $cR_p = 6.32\%$, $R_B = 0.79\%$)

Атом	Вайкофф-позиция	x/a	y/b	z/c	p^a	$U_{iso}^{a,b}, \text{\AA}^2$
Pb	1a	0	0	0	1.000 ^c	0.0440(3)
Ta	1b	0.5	0.5	0.5	0.614(6) ^d	0.0011(3) ^d
Ni					0.386(6) ^d	0.0011(3) ^d
O	3c	0.5	0.5	0	1.00	0.0258(25)

^a В круглых скобках приводятся e.s.d.s, исправленные на влияние серий корреляций путем умножения e.s.d.s, полученных во время уточнения методом Ритвельда, на коэффициент $m_{e.s.d.} = 2.785$, вычисленный программой RietESD. ^b Пересчитано из изотропного температурного фактора атома B_{iso} , выдаваемого в программе TOPAS, как $U_{iso} = B_{iso}/(8\pi^2)$. ^c Уточнение дает $p_{Pb} = 0.997(2)$, округлено до 1. ^d Уточнение в предположении полной заселенности позиции атомами Ta и Ni ($p_{Ni} = 1 - p_{Ta}$) и $U_{iso Ni} = U_{iso Ta}$.

Монокристалльные РД-исследования планируются с целью уточнения изотропных и анизотропных температурных факторов атомов.

*Спектры комбинационного
рассеяния кристалла PNT*

На рис. 4 показаны поляризованные спектры КРС кристалла PNT, полученные при комнатной температуре. Хорошо видно, что в спектре с вертикально-вертикальной (VV) поляризацией наблюдаются две интенсивные линии в окрестности частот $\nu_1 \approx 38$ и $\nu_2 \approx 778 \text{ см}^{-1}$. Отметим, что низкочастотная линия ν_1 имеет сложную структуру — с высокочастотной стороны линии видно плечо, что свидетельствует о расщеплении этой моды и наличии второй составляющей.

В спектре с вертикально-горизонтальной (VH) поляризацией наблюдается одна расщепленная низкочастотная линия с частотами $\nu_3 \approx 37$ и $\nu_4 \approx 56 \text{ см}^{-1}$. Характерной особенностью спектров является аномальная ширина линий КРС. Она достигает 60 см^{-1} для высокочастотной моды в VV-поляризации.

Для сравнения на рис. 4 показаны спектры КРС кристалла $PbMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ (PMT) — родственного соединения из семейства сегнетоэлектриков-релаксоров. Эти спектры были получены при тех же экспериментальных условиях (геометрия рассеяния, ориентация кристалла), что и для кристалла PNT. Как и PNT, кристаллы PMT характеризуются кубической структурой перовскита с пр. гр. $Pm\bar{3}m$ (221) [44]. На рис. 4 хорошо видно, что спектры КРС кристаллов PNT и PMT подобны.

Отметим, что природа спектров КРС в сегнетоэлектриках-релаксорах со структурой перовскита является предметом многолетних дискуссий. Согласно правилам отбора, КРС неактивно в кристаллах с симметрией $Pm\bar{3}m$ [45]. Однако результаты многочисленных исследований КРС в

релаксорах со структурой перовскита подтверждают существование подобных друг другу поляризованных спектров первого порядка в соединениях этого семейства ([5, 45] и ссылки в них). Основные представления о природе КРС в релаксорах со структурой перовскита изложены в [5], однако единого мнения до сих пор нет.

Таким образом, хорошо известно, что все сегнетоэлектрики-релаксоры с общей формулой $AB'B''O_3$ имеют поляризованные спектры КРС, сходные между собой, показывая две интенсивные и широкие линии в VV-поляризации и две в VH-поляризации с близкими частотами для всех соединений [46]. По результатам анализа колебательных спектров кристалла PMN (табл. 1 в [5]) можно сопоставить расщепленную низкочастотную моду в PNT (частоты ν_3 и ν_4) соответственно с E_1 - и A_1 -компонентами поперечного оптического фонона TO1. Кроме того, высокочастотная мода с частотой ν_2 в поляризации VV коррелирует с компонентой A_1 продольного оптического фонона LO3. Вопрос в отношении низкочастотной моды с частотой ν_1 в поляризации VV остается пока открытым. Анализ и подгонка этой сложной линии показали наличие двух компонент этой моды с частотами $\nu_{11} \approx 36.8$ и $\nu_{12} \approx 55.4 \text{ см}^{-1}$. Значения этих частот близки к частотам мод ν_3 и ν_4 в VH-

Таблица 4. Избранные межатомные расстояния r в перовскитовой структуре PNT и количество эквивалентных расстояний N до соседних атомов

	$r, \text{\AA}$	N
Ta/Ni—O	2.01340(2)	6
Pb—O	2.84737(2)	12
Pb—Ta/Ni	3.48730(2)	8
O—O	2.84737(2)	8

^a В круглых скобках стандартные отклонения, рассчитанные с учетом стандартных отклонений параметра элементарной кубической ячейки.

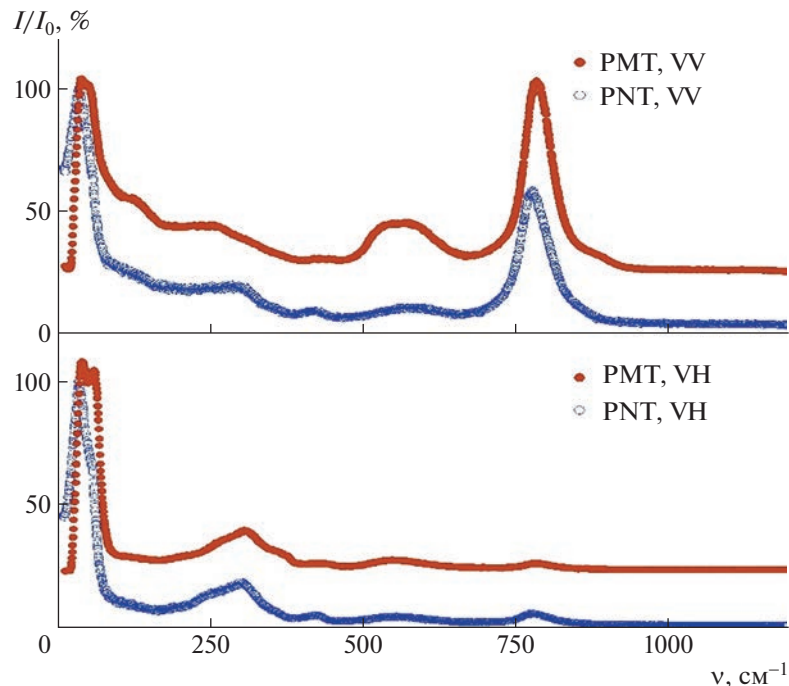


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния света кристаллов PNT и PMT с поляризацией VV и VH. Данные КРС для кристалла PMT взяты из [43]. Для наглядности спектры PMT смещены по вертикальной оси.

поляризации. Можно предположить, что компоненты моды TO1 активны как в VV-, так и в VH-поляризации.

Исследования диэлектрической восприимчивости в PNT

Температурная зависимость $\epsilon'(T)$ действительной части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(T) = \epsilon'(T) - i\epsilon''(T)$, измеренная на различных частотах, показана на рис. 5. Ее поведение хорошо коррелирует с результатами первой работы по исследованию диэлектрических свойств PNT [2]. Широкий максимум диэлектрической проницаемости на частоте 1 кГц достигает значения $\epsilon'_{\max} = 1300$ при температуре $T_m = 89$ К (для сравнения в модельном релаксоре PMN $\epsilon'_{\max} = 11400$ при $T_m = 265$ К [4], а в родственном кристалле PNN $\epsilon'_{\max} = 5500$ при $T_m = 153$ К [11]). Положение T_m максимума $\epsilon'_{\max}$ зависит от частоты измерительного сигнала. При увеличении частоты в диапазоне 10^2 – 10^5 Гц наблюдается сдвиг T_m на 20 К в сторону более высоких температур в PNT (этот сдвиг в PMN и PNN равен 18 и 17 К соответственно), ширина максимума на половине его высоты составляет 160 К, что вдвое больше, чем в PMN (80 К), и сопоставимо с PNN (145 К) [11]. На вставке к рис. 5 показана температурная зависимость обратного значения диэлектрической проницаемости, из которой видно, что

$1/\epsilon'(T)$ не подчиняются закону Кюри–Вейсса $1/\epsilon'(T) = C_{\text{CW}}(T - T_m)$ при $T > T_m$, где C_{CW} – постоянная Кюри–Вейсса. В области 350–400 К обнаружена заметная частотная дисперсия, природа которой будет изучена подробнее позже. Широкий частотно-зависимый максимум диэлектрической проницаемости, отчетливо видимый на рис. 5, соответствует частотно-зависимому максимуму мнимой части диэлектрической проницаемости, “сдвинутой” в низкотемпературную область за пределы возможности настоящих измерений. При комнатной температуре (T_k) в используемом диапазоне частот величина диэлектрических потерь PNT достаточно мала, $\text{tg}(\delta) < 0.02$ – 0.03 , что может быть связано с низкой удельной проводимостью кристаллов. Действительно, проводимость на постоянном токе (dc -проводимость) ниже T_k оценивается величиной $\sim 10^{-13}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, что на 1–2 порядка величины меньше, чем в PNN [11]. В пределах точности проведенных измерений она практически не зависит от температуры при $T < 300$ К.

Требуются дальнейшие исследования диэлектрического отклика, анализа петель диэлектрического гистерезиса кристалла PNT при гелиевых температурах, но уже на текущем этапе исследований можно согласиться с предложением [2] и отнести кристалл PNT со структурой перовскита к семейству сегнетоэлектриков-релаксоров.

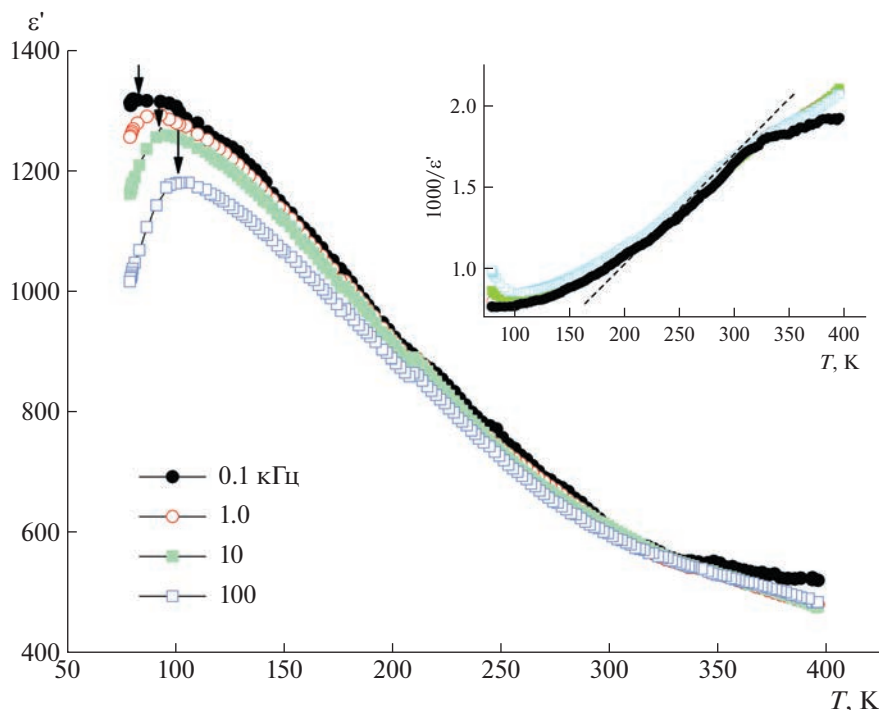


Рис. 5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости монокристалла PNT на разных частотах. На вставке показана температурная зависимость обратной величины диэлектрической проницаемости.

ВЫВОДЫ

Методом спонтанной кристаллизации выращены кристаллы с номинальным составом $\text{PbNi}_{0.333}\text{Nb}_{0.667}\text{O}_3$ в виде кубиков с максимальным размером ребра до 2.5 мм, аналогичные по габитусу, размеру и цвету кристаллам, полученным ранее по керамической технологии. Методами рентгеновской дифракции на порошках, полученных перетиранием выращенных кристаллов, показано, что кристаллы имеют структуру кубического перовскита. Методом Ритвельда уточнены параметры элементарной ячейки и атомные параметры структуры. Согласно результатам уточнения кристаллы имеют состав $\text{PbNi}_{0.386(6)}\text{Nb}_{0.614(6)}\text{O}_3$, близкий к номинальному. Небольшое количество слабоинтенсивных рефлексов, относящихся к фазе PNT со структурой пироклора, наблюдаемое на рентгенограмме порошка, по-видимому, свидетельствует о том, что и при других условиях синтеза может кристаллизоваться PNT со структурой пироклора. Получены поляризованные спектры КРС кристалла PNT, анализ которых показал их близкое сходство со спектрами КРС других сегнетоэлектриков-релаксоров со структурой перовскита. Предложено отнесение основных мод спектров КРС PNT к компонентам E_1 , A_1 поперечного оптического фонона (TO1) и компоненте A_1 продольного оптического фонона (LO3). Диэлектрические измерения показали широкую частотно-зависимую аномалию диэлектрической проницаемости с

максимумом вблизи $T_m = 89$ К на частоте 1 кГц. Подводя итог, можно сделать вывод, что кристалл PNT, выращенный по предложенному в работе методу синтеза, имеет структуру перовскита и относится к семейству сегнетоэлектриков-релаксоров.

Рентгеновские измерения на порошковых образцах выполнены с использованием оборудования федерального Центра коллективного пользования “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях” (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург, Россия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смоленский Г.А., Аграновская А.И. // ФТТ. 1959. Т. 1. С. 1562.
2. Боков В.А., Мильникова И.Е. // ФТТ. 1960. Т. 11. С. 2728.
3. Cross L.E. // *Ferroelectrics*. 1987. V. 76. P. 241. <https://doi.org/10.1080/00150198708016945>
4. Смоленский Г.А., Боков В.А., Юсупов В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985.
5. Cowley R.A., Gvasaliya S.N., Lushnikov S.G. et al. // *Adv. Phys.* 2011. V. 60. P. 229. <https://doi.org/10.1080/00018732.2011.555385>
6. Kimura T., Goto T., Shintani H. et al. // *Nature*. 2003. V. 426. P. 55. <https://doi.org/10.1038/nature02018>

7. *Blin R., Cevc P., Zorko A. et al.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 033901.
<https://doi.org/10.1063/1.2432309>
8. *Chillia S.* Microscopic coexistence of antiferromagnetic and spin glass states in disordered perovskites, PhD Thesis. ETH, Zurich, 2015.
9. *Shirakami T., Mituskawa M., Imai T., Urabe K.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. L678.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.39.L678>
10. *Ханнанов Б.Х., Залесский В.Г., Головенчик Е.И. и др.* // ЖЭТФ. 2020. Т. 157. С. 523.
<https://doi.org/10.31857/S004445102003013X>
11. *Полушина А.Д., Обозова Е.Д., Залесский В.Г. и др.* // ФТТ. 2021. Т. 63. С. 1382.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2021.09.51314.088>
12. *Li Z., Vilarinho P.M.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. P. 2527.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.213>
13. *Preeti C., Pandey A., Selvamani R. et al.* // Ferroelectrics. 2017. V. 517. P. 90.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1370265>
14. Bruker AXS. Diffrac. Suite Eva. Version 5.1.0.5. Bruker AXS, Karlsruhe. Germany, 2019.
15. International Centre for Diffraction Data (ICDD), Powder Diffraction File-2 Release 2014. ICDD: Newton Square, PA, USA, 2014.
16. *Maunders C., Etheridge J., Wright N., Whitfield H.J.* // Acta. Cryst. B. 2005. V. 61. P. 154.
<https://doi.org/10.1107/S0108768105001667>
17. *Levin A.A.* Program SizeCr for calculation of the microstructure parameters from X-ray diffraction data. Preprint. ResearchGate. 2022.
<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.15922.89280>
18. *Terlan B., Levin A.A., Börrnert F. et al.* // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 5106.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01856>
19. *Terlan B., Levin A.A., Börrnert F. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 6. P. 3460.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201600315>
20. *Rietveld H.M.* // Acta Cryst. 1967. V. 22. P. 151.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>
21. *Le Bail A., Duroy H., Fourquet J.L.* // Mat. Res. Bull. 1988. V. 23. P. 447.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90019-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90019-0)
22. Bruker AXS, TOPAS, Version 5, Technical reference, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2014.
23. *Bérar J.-F., Lelann P.J.* // J. Appl. Cryst. 1991. V. 2. P. 1.
<https://doi.org/10.1107/S0021889890008391>
24. *Levin A.A.* "Program RietESD for correction of estimated standard deviations obtained in Rietveld-refinement programs", Preprint, ResearchGate. 2022.
<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.10562.04800>
25. *Andreev Yu.G.* // J. Appl. Cryst. 1994. V. 27. P. 288.
<https://doi.org/10.1107/S002188989300891X>
26. *Popova E.A., Zalesky V.G., Shaplygina T.A. et al.* // Ferroelectrics. 2011. V. 412. P. 15.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2011.542688>
27. *Hill R.J.* // Acta Cryst. C. 1985. V. 41. P. 1281.
<https://doi.org/10.1107/S0108270185007454>
28. *Sasaki S., Fujino K., Takeuchi Y.* // Proc. Jpn. Acad. B. 1979. V. 55. P. 43.
<https://doi.org/10.2183/pjab.55.43>
29. *Konyasheva E., Suard E., Irvine J.T.S.* // Chem. Mater. 2009. V. 21. P. 5307.
<https://doi.org/10.1021/cm902443n>
30. *Shimomura Y., Kojima M., Saito S.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1956. V. 11. P. 1136.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.11.1136>
31. *Хитрова В.И., Ключковская В.В., Пинскер З.Г.* // Кристаллография. 1972. Т. 17. С. 506.
32. *Langford J.I., Cernik R.J., Louer D.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 24. P. 913.
<https://doi.org/10.1107/S0021889891004375>
33. *Stokes A.R., Wilson A.J.C.* // Proc. Phys. Soc. London 1944. V. 56. P. 174.
<https://doi.org/10.1088/0959-5309/56/3/303>
34. *Scherrer P.* // Nachr. Königl. Ges. Wiss. Göttingen. 1918. V. 26. P. 98. (in German).
35. *Berger H.* // X-ray Spectrom. 1986. V. 15. P. 241.
<https://doi.org/10.1002/xrs.1300150405>
36. *Cheary R.W., Coelho A.A.* // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 109.
<https://doi.org/10.1107/S0021889891010804>
37. *Balzar D.* Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis / Eds. Snyder R.L. et al. Defect and Microstructure Analysis by Diffraction, IUCr, Oxford Uni. Press, 1999. P. 94.
<https://doi.org/10.1107/S0021889890008391>
38. *Dollase W.A.* // J. Appl. Cryst. 1986. V. 19. P. 267.
<https://doi.org/10.1107/S0021889886089458>
39. *Pecharsky V.K., Zavalij P.Y.* Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, 2nd edition, Springer Science+Business Media, LLC, 2009.
<https://doi.org/10.1007/978-0-387-09579-0>
40. *Hill R.J., Fischer R.X.* // J. Appl. Cryst. 1990. V. 23. P. 462.
<https://doi.org/10.1107/S0021889890006094>
41. *Young R.A.* Introduction to the Rietveld Method / Ed. Young R.A. The Rietveld Method, IUCr Book Series Oxford Uni. Press, Oxford, UK, 39 p.
42. *Hall M.M. Jnr, Veeraraghavan V.G., Rubin H., Winchell P.G.* // J. Appl. Cryst. 1977. V. 10. P. 66.
<https://doi.org/10.1107/S0021889877012849>
43. *Lushnikov S.G., Gvasaliya S.N., Katiyar R.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. 172101.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.172101>
44. *Gvasaliya S.N., Roessli B., Sheptyakov D. et al.* // Eur. Phys. J. B. 2004. V. 40. P. 235.
<https://doi.org/10.1140/epjb/e2004-00276-8>
45. *Siny I.G., Katiyar R.S., Bhalla A.S.* // Ferroelectr. Rev. 2000. V. 2. P. 51.
46. *Lee J.W., Ko J.-H., Fedoseev A.I. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. 2021. V. 33. 025402.
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/abb67f>

ГАРМОНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ КРИСТАЛЛА Rb_2ZnCl_4 В НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗЕ

© 2023 г. В. В. Горбатенко^{1,*}, Б. Н. Прасолов², С. А. Горбатенко³, Н. В. Даценко⁴

¹Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

²ООО “Инвестиции и технологии”, Воронеж, Россия

³Воронежская государственная академия спорта, Воронеж, Россия

⁴Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

*E-mail: vlgorbatenko@mail.ru

Поступила в редакцию 20.02.2023 г.

После доработки 03.03.2023 г.

Принята к публикации 03.03.2023 г.

Методом гармонического анализа исследован процесс переполяризации кристалла Rb_2ZnCl_4 в несоответствующей фазе вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода (ФП) под действием гармонического электрического поля. В процессе переполяризации исследуемого образца под действием гармонического электрического поля происходят индуцированный электрическим полем ФП из несоответствующей фазы в сегнетоэлектрическую фазу и ФП из индуцированной электрическим полем сегнетоэлектрической фазы обратно в несоответствующую фазу. Исследование активных и реактивных вкладов в амплитуды гармоник плотности тока позволило установить величины текущих значений напряженности гармонического электрического поля, при которых происходят соответствующие ФП.

DOI: 10.31857/S0023476123600453, EDN: DIWRCY

ВВЕДЕНИЕ

Влияние постоянного электрического поля E на соответствующий-несоответствующий фазовый переход рассматривалось в ряде экспериментальных и теоретических работ [1–6]. На основе феноменологического подхода для равновесных состояний было показано, что температура Кюри T_C изменяется с полем почти линейно. Для хлорцинката рубидия (Rb_2ZnCl_4) – $dT_C/dE = 0/35$ (К см)/В [7, 8].

Известно, что индуцирование полем фазового перехода (ФП) в несоответствующую фазу (НФ) приводит к образованию “двойных” гистерезисных петель поляризации (P) под действием гармонического поля (E). Характерно, что для получения “двойных” петель критическое поле намного больше, чем коэрцитивное поле в соответствующей фазе (СФ) при одинаковом удалении от T_C . Кроме того, форма петель $P(E)$ существенно зависит от скорости изменения электрического поля. Это наглядно продемонстрировано на примере титомочевины [9].

В настоящее время остается открытым вопрос, связанный с изучением гистерезисных явлений в сильных электрических полях, при каких величинах текущего значения напряженности гармонического электрического поля E возникают инду-

цированный ФП из несоответствующей в соответствующую фазу при увеличении E и ФП из соответствующей в несоответствующую фазу при уменьшении E .

Известен ряд работ, посвященных исследованию нелинейного диэлектрического отклика, обусловленного отрывом доменных границ от дефектов кристаллической решетки [10–14] в сегнетоэлектрических материалах. Исследование спектральных составляющих поляризации (P_k) и плотности тока (J_k), полученных в результате переполяризации исследуемых образцов гармоническим электрическим полем, позволяет проследить основные закономерности доменной динамики, что свидетельствует о перспективности гармонического анализа как метода изучения механизмов процесса переполяризации.

Цель настоящей работы – установить величины текущих значений напряженности гармонического электрического поля, при котором происходят ФП, связанные с индуцированием СФ в НФ при увеличении E и с аннигиляцией СФ при уменьшении E , в процессе изотермической выдержки образцов кристаллов Rb_2ZnCl_4 в НФ

вблизи T_C путем исследования спектральных составляющих P_k и J_k .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ

Для построения на мониторе компьютера петли диэлектрического гистерезиса использовалась схема [15, 16], состоящая из двух, последовательно включенных относительно источника гармонического напряжения элементов: измерительного образца X с импедансом Z_x и эталонного токового резистора $R_{э}$ с сопротивлением, удовлетворяющим условию $R \ll |Z_x|$. Напряжение, возникающее на $R_{э}$, пропорционально протекающему через исследуемый образец периодическому току сложной формы, и напряжение, приложенное к исследуемому образцу, оцифровывали в реальном времени. С помощью пакета прикладных программ Mathcad оцифрованные временные зависимости напряжения, пропорциональные току, протекающему через исследуемый образец, описали отрезком ряда Фурье.

Эквивалентная электрическая схема замещения исследуемого образца представлена в виде параллельного соединения емкости C_x и проводимости G_x , обусловленной диэлектрическими потерями, преимущественно связанными с затратами энергии на переключение поляризации. В этом случае в исследуемых образцах кристаллов под действием переменного электрического поля $E(t) = E_m \sin \omega_0 t$ с частотой ω_0 и амплитудой E_m , достаточной для полной монодоменизации образца, возникает ток сложной периодической формы, плотность которого описывается рядом Фурье:

$$J_x(t) = \sum_{k=1}^{\infty} J_k \cos(k\omega_0 t - |\varphi_k|), \quad (1)$$

где k — номера гармоник ряда Фурье, J_k — амплитуда k -й гармоники плотности тока, φ_k — углы сдвига фаз между соответствующими гармониками тока и их реактивными составляющими.

Зависимость $J_x(t)$ имеет две составляющие: $J_c(t)$ и $J_g(t)$. Первая из них — $J_c(t) = \sum_{k=1}^{\infty} J_k \cos \varphi_k \cos k\omega_0 t$ обусловлена емкостной плотностью тока, вторая — $J_g(t) = \sum_{k=1}^{\infty} J_k \sin \varphi_k \sin k\omega_0 t$ — током проводимости. Временная зависимость общей плотности тока $J_x(t) = J_c(t) + J_g(t)$ приводит к временной зависимости поляризации $P_x(t)$, возникающей в исследуемом образце и соответственно имеющей две составляющие $P_c(t)$ и $P_g(t)$:

$$P_x(t) = \sum_{k=1}^{\infty} P_k \sin(k\omega_0 t - \varphi_k) = P_c(t) + P_g(t), \quad (2)$$

где P_k — амплитуда k -й гармоники поляризации;

$P_c(t) = \sum_{k=1}^{\infty} P_k \cos \varphi_k \sin k\omega_0 t$, обусловлена емкостной плотностью тока $J_c(t)$ и соответствует временной зависимости поляризации исследуемого образца;

$P_g(t) = \sum_{k=1}^{\infty} P_k \sin \varphi_k \cos k\omega_0 t$, обусловлена плотностью тока $J_g(t)$, т.е. вкладом в поляризацию диэлектрических потерь, преимущественно связанных с затратами энергии на переключение поляризации.

Достоверность результатов эксперимента контролировали одновременной регистрацией методом параллельного гармонического анализа [17] 32 гармоник напряжения, возникающего на эталонном резисторе модифицированной схемы Сойера—Тауэра. Схема установки, реализующей указанную методику, подробно описана в [18].

После определения амплитуд гармоник J_k и соответствующих им углов φ_k обработка результатов измерений обеспечивает построение временных зависимостей $J_x(t)$, $J_c(t)$, $J_g(t)$, $P_x(t)$, $P_c(t)$ и $P_g(t)$. Возможность ввода или удаления при синтезе отдельных спектральных составляющих поляризаций или плотностей тока позволяет оперативно оценивать их влияние на формы получаемых зависимостей, что расширяет возможности интерпретации результатов измерений, полученных ранее другими способами.

Построение полевых зависимостей $P_x(E)$ и $P_g(E)$ осуществлялось путем синтеза зависимостей $P_c(t)$ и $P_g(t)$ от $E(t)$.

Кристаллы Rb_2ZnCl_4 выращивали методом Чохральского. Измерения проводили на образцах в форме прямоугольных $7 \times 5 \times 0.5$ мм³ пластин X -среза с напыленными серебряными электродами.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

При изотермической выдержке исследуемого образца кристалла Rb_2ZnCl_4 в НФ в равновесных условиях [14] вблизи температуры Кюри T_C на частоте 3 Гц определяли амплитуды J_k и фазы φ_k гармоник плотности тока при амплитуде напряженности синусоидального электрического поля $E_m = 1.65 \times 10^6$ В/м (выше поля насыщения). Измеренные при температуре $T = T_C + 3.2$ К амплитуды гармоник J_k и соответствующие им углы φ_k позволили синтезировать временные и полевые

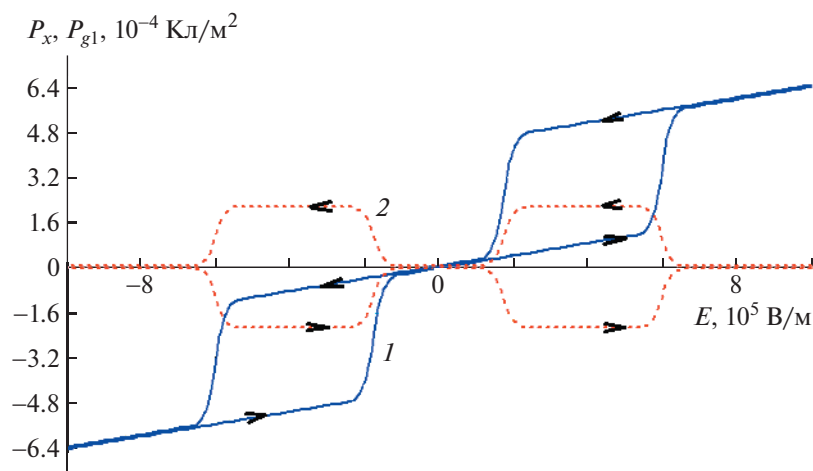


Рис. 1. Полевые зависимости $P_{x1}(E)$ (1) и $P_{g1}(E)$ (2) кристалла Rb_2ZnCl_4 .

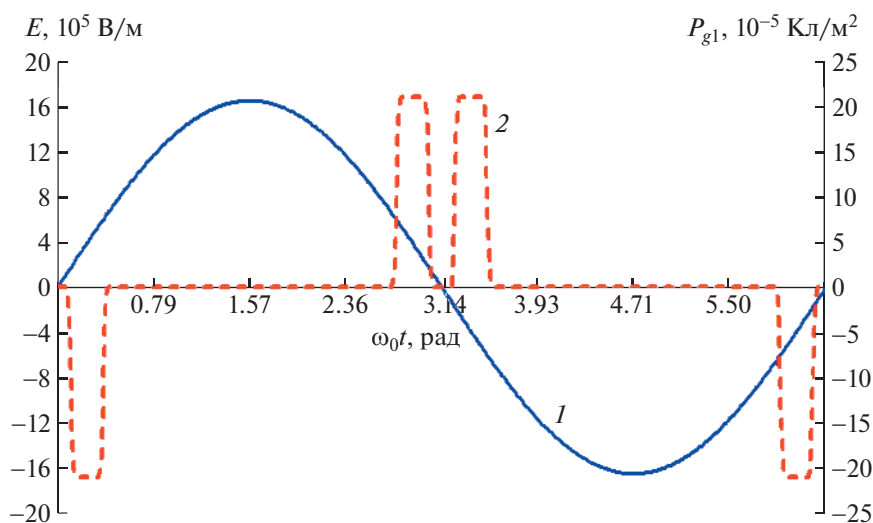


Рис. 2. Временные зависимости электрического поля $E(t)$ (1) и поляризации $P_{g1}(t)$ (2) кристалла Rb_2ZnCl_4 от нормированного времени $\omega_0 t$.

зависимости компонент поляризации и плотности тока. Полевая зависимость $P_x(E)$ показана на рис. 1 (кривая 1).

Согласно методике, описанной в [19], получена полевая зависимость поляризации $P_{g1}(E)$ (рис. 1, кривая 2), вызванная плотностью J_{g1} тока проводимости, связанного только с индуцированием СФ. Временные зависимости $P_{g1}(t)$ и $J_{g1}(t)$, приведенные на фоне временной зависимости приложенного к исследуемому образцу переменного электрического поля $E(t) = E_m \sin \omega_0 t$ (кривые 1 на рис. 2, 3), показаны на рис. 2, 3 (кривые 2) соответственно.

Из рис. 3 видно, что в моменты времени, когда $E(t)$ достигает значения E_k , имеют место импуль-

сы 1, 4, 5 и 8 тока проводимости J_{g1} . В эти моменты времени исследуемый образец не поглощает энергию, как это имеет место при появлении импульсов 2, 3, 6, и 7 тока проводимости J_{g1} , а выделяет ее, что, по всей видимости, связано с индуцированием фазового перехода из НФ в СФ при увеличении E (импульсы 1 и 5 тока проводимости J_{g1}) и фазового перехода из СФ в НФ при уменьшении E (импульсы 4 и 8 тока проводимости J_{g1}).

ВЫВОДЫ

Выделены активные и реактивные вклады в амплитуды гармонических составляющих плотности тока, протекающего в исследуемом образце

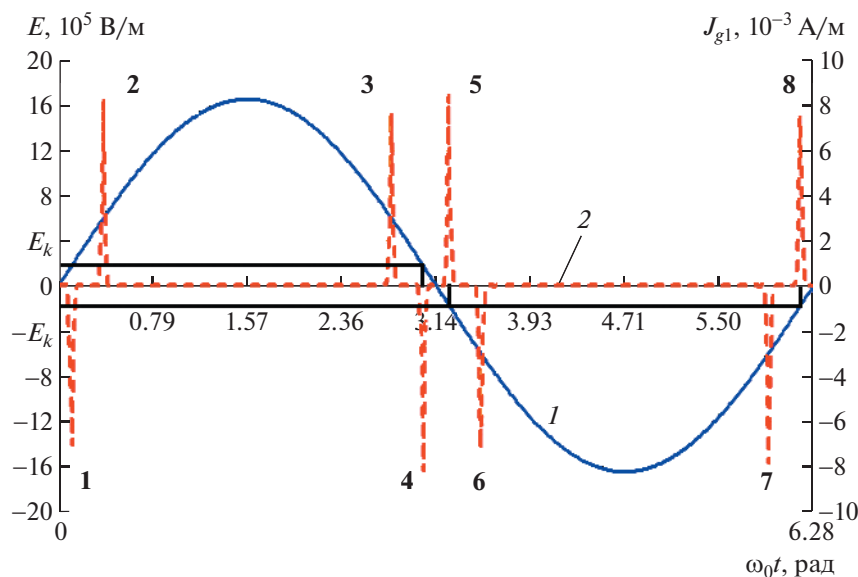


Рис. 3. Временные зависимости электрического поля $E(t)$ (1) и плотности тока $J_{g1}(t)$ (2) от нормированного времени $\omega_0 t$ для кристалла Rb_2ZnCl_4 . Номера импульсов выделены жирным шрифтом.

кристалла Rb_2ZnCl_4 в процессе переполаризации в несоразмерной фазе. Установлены особенности временной зависимости плотности тока проводимости, связанного с индуцированием сегнетоэлектрической фазы.

Исследование активных и реактивных вкладов в амплитуды гармоник плотности тока позволило установить величины текущих значений напряженности гармонического электрического поля, при которых происходят фазовые переходы из НФ в СФ и из индуцированной электрическим полем СФ обратно в НФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prelovsek P.* // J. Phys. C. 1983. V. 16. P. 3257.
2. *Prelovsek P.* // J. Phys. C. 1984. V. 17. P. L1014.
3. *Hudak O.* // J. Phys. C. 1983. V. 16. P. 2641.
4. *Blinc R., Zeks B., Prelovsek P. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. Suppl. 24–2. P. 65.
5. *Levstic A., Prelovsek P., Filipic C., Zeks B.* // Phys. Rev. 1982. V. 25. № 5. P. 3416.
6. *Levstic A., Filipic C., Prelovsek P., Blinc R.* // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. P. 1567.
7. *Hamano K., Ikeda Y., Fujimoto T. et al.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1980. 49. Suppl. B. P. 10.
8. *Deguchi K., Sato S., Hirano K., Nakamura E.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1984. V. 53. № 8. P. 2790.
9. *Hatano J., Kume N., Kubata K. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. Suppl. 24–2. P. 844.
10. *Федосов В.Н., Сидоркин А.С.* // ФТТ. 1977. Т. 19. Вып. 6. С. 1632.
11. *Kamysheva L.N., Drozhdin S.N.* // Ferroelectrics. 1989. V. 96. P. 301.
12. *Shil'nikov A.V., Nesterov V.N., Burkhanov A.I.* // Ferroelectrics. 1996. V. 175. P. 145.
13. *Карнов А.И., Поплавко Ю.М.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1984. Т. 48. № 6. С. 1193.
14. *Горбатенко В.В., Кудряш В.И., Прасолов Б.Н., Горбатенко С.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 8. С. 1132.
<https://doi.org/10.7868/S0367676513080097>
15. *Kretschmer R., Binder K.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 1065.
16. *Рабе К.М., Ана Ч.Г., Трискона Ж.-М.* // Физика сегнетоэлектриков (современный взгляд) / Пер. с англ. Струкова Б.А., Лебедева А.И. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2011. С. 89.
17. *Харкевич А.А.* Спектры и анализ. М.: ГИФМЛ, 1962. 288 с.
18. *Горбатенко В.В., Прасолов Б.Н., Кудряш В.И., Горбатенко С.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 9. С. 1294.
19. *Горбатенко В.В., Прасолов Б.Н., Горбатенко С.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 9. С. 1184.
<https://doi.org/10.1134/S0367676519090072>

МАГНИТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА С ПРИМЕСЬЮ ХРОМА

© 2023 г. Е. С. Иванова^{1,*}, Е. А. Петржик¹, А. П. Еремеев¹,
Р. В. Гайнутдинов¹, А. К. Лашкова¹, А. Г. Иванова¹, Т. Р. Волк¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника РАН”, Москва, Россия

*E-mail: ivanova.el.ser@gmail.com

Поступила в редакцию 29.12.2022 г.

После доработки 20.01.2023 г.

Принята к публикации 20.01.2023 г.

Исследованы эффекты воздействия постоянного магнитного поля на макро- и наноскопические свойства кристаллов триглицинсульфата (TGS) с примесью хрома (TGS-Cr). Работа продолжает выполненные ранее исследования магнитоиндуцированных эффектов в сегнетоэлектриках. Особенность кристаллов TGS — рельеф наноскопического масштаба на полярном (010) сколе; нанорельеф является качественной характеристикой дефектной структуры кристалла. Показано, что экспозиция кристалла в магнитном поле 2 Тл приводит к изменению диэлектрических свойств, сопровождаемому долговременной трансформацией нанорельефа. Полученные результаты свидетельствуют о магнитоиндуцированном изменении дефектной структуры кристалла. Обнаружено качественное различие магнитоиндуцированных эффектов в кристаллах TGS-Cr и нелегированных кристаллах TGS. Обсуждается связь магнитоиндуцированных эффектов со структурными дефектами.

DOI: 10.31857/S0023476123700297, EDN: EGPSQT

ВВЕДЕНИЕ

Работа продолжает выполненные ранее исследования магнитоиндуцированных эффектов в сегнетоэлектриках [1, 2]. Проведены исследования эффектов воздействия постоянного магнитного поля на сегнетоэлектрические и родственные свойства сегнетоэлектрических (немагнитных) кристаллов триглицинсульфата с примесью Cr³⁺ (TGS-Cr).

Влияние слабых магнитных полей на физические свойства немагнитных материалов изучается с середины 80-х гг. прошлого столетия. Наибольшее число работ в этой области посвящено магнитоиндуцированному изменению механических свойств [3–7], так называемому магнитоэластическому эффекту. При этом принято выделять два типа явлений: *in-situ*-эффекты, когда изменение свойств происходит во время действия магнитного поля и исчезает с его выключением, и эффекты “магнитной памяти”, когда долговременные процессы наблюдаются после экспозиции в магнитном поле. Оба типа явлений связаны с преобразованием дефектной подсистемы мате-

риалов в магнитном поле. При этом в эффектах “памяти” начальная трансформация дефектов также происходит непосредственно в магнитном поле, а задержка в изменении свойств обусловлена диффузионными процессами распада или перестройки дефектных комплексов.

Имеется ряд публикаций о влиянии постоянных или импульсных магнитных полей на сегнетоэлектрические и родственные свойства TGS и других сегнетоэлектриков [1, 2, 8–18]. По аналогии с магнитоэластическим эффектом магнитоиндуцированные явления в сегнетоэлектриках делятся на два типа в соответствии с постановкой эксперимента. В большинстве работ измерение сегнетоэлектрических и прочих свойств происходит непосредственно во время магнитной экспозиции [10–13, 16, 17]. В этом случае магнитное поле действует на неравновесную доменную структуру и можно говорить о магнитном влиянии на движущуюся доменную стенку или фазовую границу [10, 11]. В [13] такие магнитоиндуцированные эффекты связывают с появлением магнитного момента доменной стенки при ее движении в процессе реполяризации. Согласно [8, 9, 16, 17]

магнитное поле воздействует на центры пиннинга доменных стенок. Если диэлектрические измерения проводят после магнитной экспозиции, т.е. в отсутствие поля [1, 2, 8, 9, 14, 15, 18], то магнитному воздействию подвергаются образцы со статической доменной структурой. Магнитная экспозиция и процессы переполяризации разнесены во времени, и это тот случай, когда природа наблюдаемых явлений скорее всего аналогична магнитопластическому эффекту и связана с изменением пиннинга [19] доменных стенок в результате трансформации дефектов в магнитном поле [3–7]. Такие явления можно отнести к эффектам “памяти”, именно они исследованы в настоящей работе.

Некоторые экспериментальные факты свидетельствуют о связи магнитопластичности и магнитоиндуцированного изменения сегнетоэлектрических свойств. Например, магнитоиндуцированное уменьшение микротвердости кристаллов TGS сопровождалось увеличением диэлектрической проницаемости [15, 20]; характеристические времена двух процессов совпадали.

Модельный сегнетоэлектрик TGS представляет собой удобный экспериментальный объект для исследований магнитоиндуцированных эффектов.

Спецификой этого кристалла является наличие нанорельефа на зеркальной поверхности скола по плоскости спайности (010), выявляемого, в частности, с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) [21]. Нанорельеф представляет собой совокупность округлых выступов и ямок одинаковой высоты и глубины 0.63 нм (~ 0.5 постоянной b решетки кристалла TGS [21]). Существует корреляция между степенью дефектности структуры в объеме и поверхностным нанорельефом кристаллов TGS с различными примесями [21], что позволяет считать плотность и распределение элементов нанорельефа по размерам качественными критериями структурной неоднородности кристалла TGS. Была обнаружена [2, 22] качественная корреляция диэлектрических свойств (величины диэлектрической проницаемости и поля смещения петли гистерезиса) с характеристиками нанорельефа и доменной структуры. Итак, параметры нанорельефа качественно характеризуют дефектную структуру кристалла TGS.

В [1, 2] были проведены АСМ-исследования магнитоиндуцированных эффектов в кристаллах TGS. На полярной поверхности сколов кристалла, подвергнутого многократному воздействию переполяризующего поля, наблюдалась длительная трансформация структуры нанорельефа. Если после переполяризации кристалл экспонировался в слабом магнитном поле, последующий сценарий трансформации нанорельефа качественно отличался от картины, наблюдаемой в неэкспонированном кристалле.

Для исследования магнитоиндуцированных эффектов в TGS в качестве объекта выбран кристалл TGS с примесью Cr^{3+} (TGS-Cr). Согласно [23–26] ион Cr^{3+} в структуре TGS встраивается между планарными ионами глицина G2 и G3, образуя плоские комплексы и ограничивая их вращательное движение. Эта структурная особенность определяет различие диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств кристаллов TGS-Cr и номинально чистого TGS.

Отметим отличие полученных результатов от предыдущих исследований магнитоиндуцированных эффектов в TGS. Как упоминалось выше, в [1, 2] кристалл TGS экспонировался в магнитном поле после многократной переполяризации; таким образом, последующее магнитоиндуцированное изменение диэлектрических свойств и трансформация нанорельефа происходили в неравновесной структуре. В настоящей работе кристалл TGS-Cr исходно находился в стационарном (равновесном) состоянии; изменения диэлектрических свойств и трансформация нанорельефа были следствием воздействия магнитного поля на стационарную структуру.

Итак, целью работы было исследование эффектов воздействия постоянного магнитного поля на диэлектрические свойства и характеристики нанорельефа кристаллов TGS-Cr. Полученные результаты сравнивались с магнитоиндуцированными эффектами, исследованными ранее в номинально чистых кристаллах TGS, подвергнутых многократной переполяризации [1, 2].

ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Кристаллы TGS выращены в Институте кристаллографии РАН методом изотермического испарения в сегнетофазе. Для изготовления образцов были использованы два кристалла TGS-Cr с разной концентрацией примеси. Согласно данным масс-спектрометрии концентрация Cr^{3+} в исследуемых кристаллах была 2×10^{-4} мас. % (2 ppm) (TGS-Cr-1) и 10.86×10^{-4} мас. % (11 ppm) (TGS-Cr-2).

Для анализа однородности распределения примеси Cr^{3+} на полярной поверхности скола (010) образцов TGS-Cr-2 был выполнен рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА) с помощью рентгенофлуоресцентного микроанализатора OrbisPC (EDAX, AMETEK) с Si(Li)-детектором, обеспечивающим возможность определения элементов в диапазоне атомных номеров от 11 (Na) до 92 (U). Использовалась трубка с Rh-анодом; напряжение на трубке $U = 18$ кВ, ток $I = 500$ мкА.

Концентрацию Cr^{3+} определяли с помощью РФЛА. Спектры снимали на полярной поверхности (010) в нескольких областях площадью 2 мм^2 ;

время набора одного спектра 60 с. В спектрах регистрировали аналитические линии SK_{α} (2.31 кэВ) и CrK_{α} , CrK_{β} (5.41 и 5.95 кэВ). Оценка концентрации Cr^{3+} в TGS-Cr-2 дала величину 0.07 мас. % (0.43 ат. %). В образце, вырезанном из центральной области кристалла TGS-Cr-2, близкой к заправке и не используемой в эксперименте, концентрация Cr^{3+} ниже предела обнаружения, поскольку характеристические K -линии Cr на РФл-спектре не регистрируются.

Различные значения в оценке концентрации хрома, полученные двумя разными методами, не являются противоречивыми, так как метод масс-спектрометрии определяет среднее значение концентрации элементов в объеме, а метод РФЛА отражает количество примеси на поверхности. Как было сказано выше, ионы Cr^{3+} в структуре TGS лежат в плоскости (010), т.е. в плоскости спайности, на которой и определялась концентрация хрома с помощью РФЛА.

На основании результатов РФЛА можно говорить об однородности распределения примеси Cr^{3+} на поверхности тонких образцов TGS-Cr-2. Этот факт, а также то, что все исследованные образцы TGS-Cr-2 имели равные в пределах ошибки диэлектрические характеристики, говорит об их идентичности и корректности сравнения.

Для некоторых сравнительных оценок использовали номинально чистые кристаллы TGS, подвергнутые продолжительному (>100 ч) воздействию электрического поля частотой $f = 50$ Гц и напряженностью $E = 1$ кВ/см $\approx 2E_c$ (где E_c — исходное коэрцитивное поле для кристалла TGS на частоте 50 Гц) при комнатной температуре (в дальнейшем такие кристаллы TGS будем называть “уставшие”).

Перед описанием методик измерения магнитоиндуцированных эффектов отметим, что технологические возможности позволяли проводить АСМ-измерения только через 40–50 мин после магнитного экспонирования; по этой причине начальные стадии происходящих магнитоиндуцированных процессов пока не изучены.

Были выполнены две серии экспериментов: исследовали влияние магнитного поля на диэлектрическую проницаемость $\epsilon(T)$, на структуру и трансформацию нанорельефа. Все исследования проведены при идентичных условиях экспонирования в постоянном магнитном поле 2 Тл. Образец помещали между полюсами электромагнита на немагнитную подставку; полярная ось Y нормальна вектору магнитной индукции B ; ось $X \parallel B$. Согласно [18] при такой ориентации магнитостимулированные эффекты в TGS максимальны. Время экспозиции составляло $t_{\text{exp}} = 20$ мин.

Измерения магнитоиндуцированного изменения $\epsilon(T)$ были выполнены в интервале темпера-

тур T от 23 до 60°C. Исходную зависимость $\epsilon(T)$ каждого образца измеряли несколько раз. Затем образец экспонировали в магнитном поле. После этого через определенные интервалы времени (3–4 раза в течение первых суток, затем 1–2 раза в течение нескольких последующих суток) выполняли измерения $\epsilon(T)$. Таким способом был получен пошаговый сценарий магнитоиндуцированной эволюции $\epsilon(T)$. Измерения проводили на частоте 1 кГц, напряжение 1 В, точность стабилизации температуры 0.05°C; размер образцов $X \times Y \times Z = 5 \times 1 \times 5$ мм.

Измерения магнитоиндуцированной трансформации нанорельефа выполняли следующим образом. Из кристалла TGS вырезали брусок $X \times Y \times Z = 5 \times 10 \times 5$ мм, экспонировали его в магнитном поле. Затем через определенные интервалы времени (например, 2, 24, 48 ч и т.д.) из бруска выкалывали пластины Y -среза толщиной ~ 1 мм; скалывание выполняли в чистой зоне при относительной влажности воздуха $35 \pm 1\%$ и температуре $24 \pm 0.05^\circ\text{C}$. На каждом сколе проводили измерение нанорельефа методом АСМ в прерывисто-контактном режиме на сканирующем зондовом микроскопе NtegraPrima (NT-MDT). Ранее было показано, что в данном режиме никакого изменения нанорельефа под воздействием зонда микроскопа не наблюдается. Для того чтобы исключить возможные ошибки, каждый скол исследовали методом АСМ на пяти–десяти различных, удаленных друг от друга, участках поверхности. Это позволяет минимизировать ошибки, связанные с неоднородностью нанорельефа. Таким способом была получена пошаговая картина магнитоиндуцированной трансформации нанорельефа.

Для характеристики нанорельефа определяли метрические параметры округлых выступов; в качестве фигуры аппроксимации был выбран эллипс. Определяли следующие величины: D_{Smean} , D_{Smax} и D_{Smin} — средний, максимальный и минимальный диаметры выступа; S — площадь выступа; (ΣS) — суммарная площадь выступов; отношение ΣS к площади участка поверхности. Статистическую обработку полученных изображений поверхности скола выполняли с использованием программного обеспечения SPIP 6.1.1 (ImageMetrology, Дания).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Магнитоиндуцированные изменения диэлектрических свойств кристаллов TGS-Cr. На рис. 1–3 суммированы результаты измерений магнитоиндуцированного изменения диэлектрической проницаемости ϵ в кристаллах TGS-Cr и номинально чистых кристаллах TGS, подвергнутых многократной переполаризации (“уставших”). Во всех случаях экспонирование в магнитном поле при-

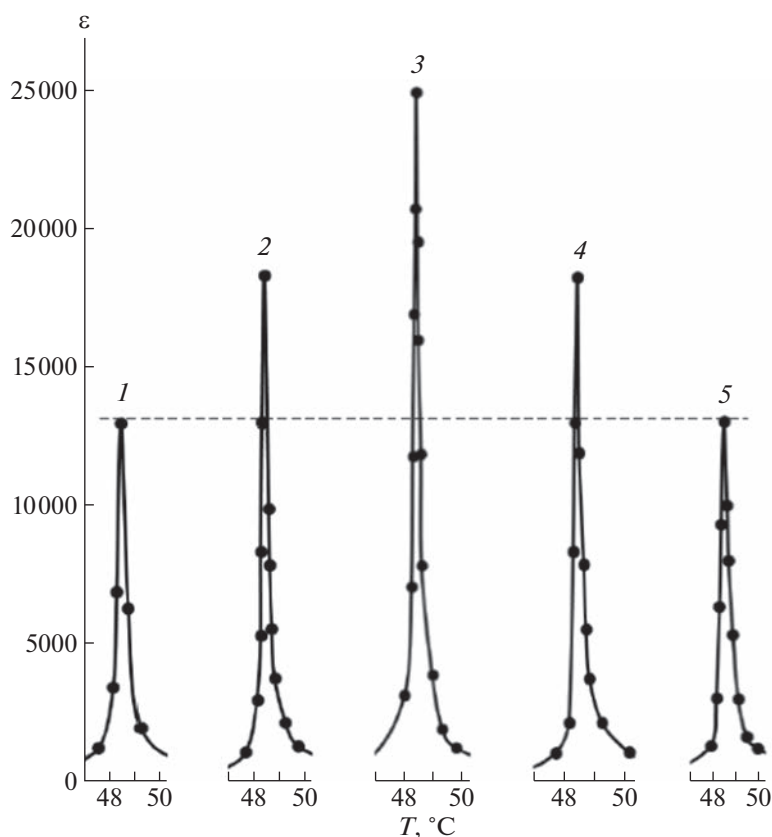


Рис. 1. Эволюция зависимости $\varepsilon(T)$, наблюдаемая в кристалле TGS-Cr-2 вблизи фазового перехода после воздействия магнитного поля: 1 – исходная зависимость $\varepsilon(T)$; 2, 3, 4, 5 – через 4, 10, 49 и 500 ч после магнитного экспонирования (измерения выполнены при охлаждении образца).

водило к увеличению ε , но в кристалле TGS-Cr-1 с низкой концентрацией Cr^{3+} эффект в несколько раз ниже, чем в TGS-Cr-2. Можно заключить, что в TGS-Cr магнитоиндуцированное изменение ε определяется примесью Cr^{3+} .

Рисунок 1 иллюстрирует динамику возрастания ε в TGS-Cr-2 после воздействия магнитного поля. Показаны фрагменты нескольких из снятых зависимостей $\varepsilon(T)$ вблизи температуры фазового перехода: 1 – исходная зависимость $\varepsilon(T)$; 2, 3, 4, 5 – $\varepsilon(T)$, измеренные соответственно через 4, 10, 49 и 500 ч после магнитного экспонирования. Результатом непродолжительного воздействия (20 мин) постоянного магнитного поля 2 Тл является последующий медленный (в течение не менее 10 ч) рост диэлектрической проницаемости в области фазового перехода. Наблюдается увеличение ε практически вдвое. После прохождения через максимум диэлектрическая проницаемость в области фазового перехода возвращается к исходному значению за время ~ 500 ч.

С помощью зависимостей $\varepsilon(T)$, измеренных до и после магнитного экспонирования, часть из которых представлена на рис. 1, были построены зависимости относительного изменения максимума

диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon_{\text{max}} = (\varepsilon_{\text{max}} - \varepsilon_{\text{max0}}) / \varepsilon_{\text{max0}}$ от времени, прошедшего после магнитного воздействия (здесь $\varepsilon_{\text{max0}}$ – значение ε_{max} до магнитного воздействия) (рис. 2). Нижняя кривая получена для данных при нагревании, а верхняя – при охлаждении образца.

На рис. 3 сравнивается кинетика изменения ε_{max} после воздействия магнитного поля в кристаллах TGS-Cr-1 и “уставшем” TGS (кривые 1 и 2 соответственно).

Сопоставление результатов измерений магнитоиндуцированного изменения диэлектрических свойств кристаллов TGS-Cr и “уставших” кристаллов TGS (рис. 1–3) привело к следующим основным выводам. Величины магнитоиндуцированного изменения диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon_{\text{max}}$ в этих кристаллах различаются, но для TGS-Cr-1 с меньшим содержанием хрома и “уставших” TGS это различие незначительно и составляет 25 и 20% соответственно. Напротив, времена релаксации $\Delta\varepsilon_{\text{max}}$ существенно различны для TGS-Cr-1 (150 ч) и “уставших” TGS (30 ч). Разница времен релаксации для TGS-Cr-2 с большим содержанием хрома и “уставших” TGS еще значительнее.

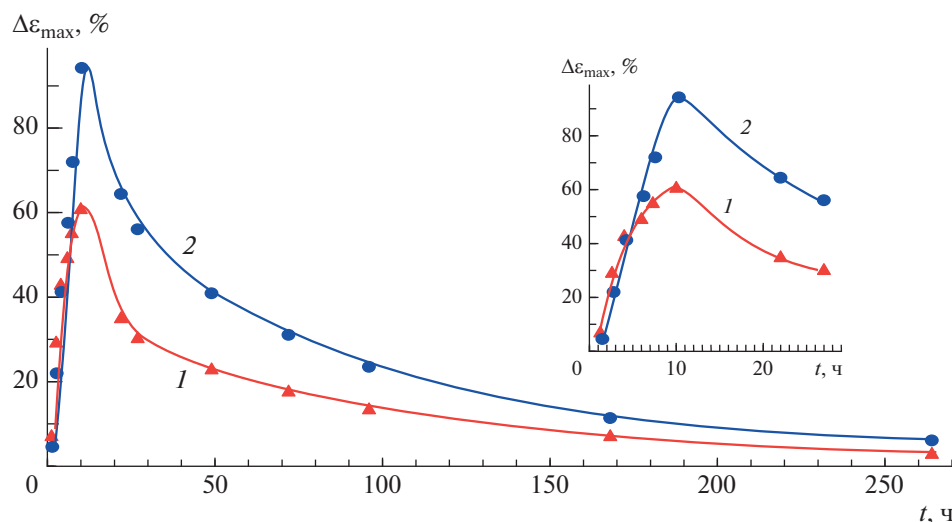


Рис. 2. Зависимости относительного изменения $\epsilon_{\max}$ от времени, прошедшего после магнитного экспонирования: 1 и 2 – измерения при нагревании и охлаждении соответственно. На вставке – фрагмент начального участка зависимостей.

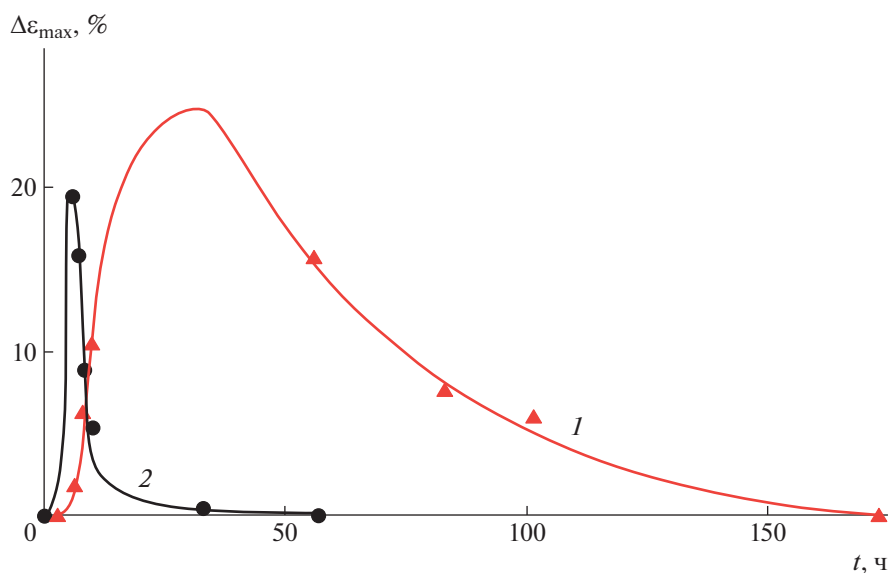


Рис. 3. Зависимости относительного изменения диэлектрической проницаемости от времени, прошедшего после магнитного экспонирования, в TGS-Cr-1 (1) и “уставшем” TGS (2).

Влияние магнитного поля на параметры нанорельефа в кристаллах TGS

Обсудим изменения нанорельефа в TGS-Cr и “уставшем” TGS, наблюдаемые после воздействия магнитного поля. Напомним, что плотность и распределение элементов нанорельефа по размерам качественно характеризуют структурную неоднородность кристаллов TGS [20].

С помощью зондовой микроскопии была охарактеризована топография поверхности (010) свежих сколов исследуемых кристаллов (номинально чистого TGS, “уставшего” TGS и TGS-Cr). На каждом сколе снимали по 10 топограмм 10×10 мкм. На рис. 4 представлены АСМ-изобра-

жения топограмм поверхности и гистограммы распределения латеральных размеров нанорельефа по диаметрам D_S в обсуждаемых кристаллах до воздействия магнитного поля. В кристаллах “уставшего” TGS и TGS-Cr-1 нанорельеф пространственно неоднороден (рис. 4б, 4в). Оценка площади, занимаемой нанорельефом, показала, что эта величина для номинально чистого TGS – 14%, “уставшего” TGS – 25%, TGS-Cr-1 – 18%.

На гистограмме для TGS-Cr-1 наблюдаются два пика, соответствующие $D_{S\text{mean}} = 75$ и 275 нм (рис. 4в). Разброс значений D_S находится в интервале 30–1930 нм. Кроме того, на топограммах поверхности TGS-Cr-1 обнаруживаются округлые

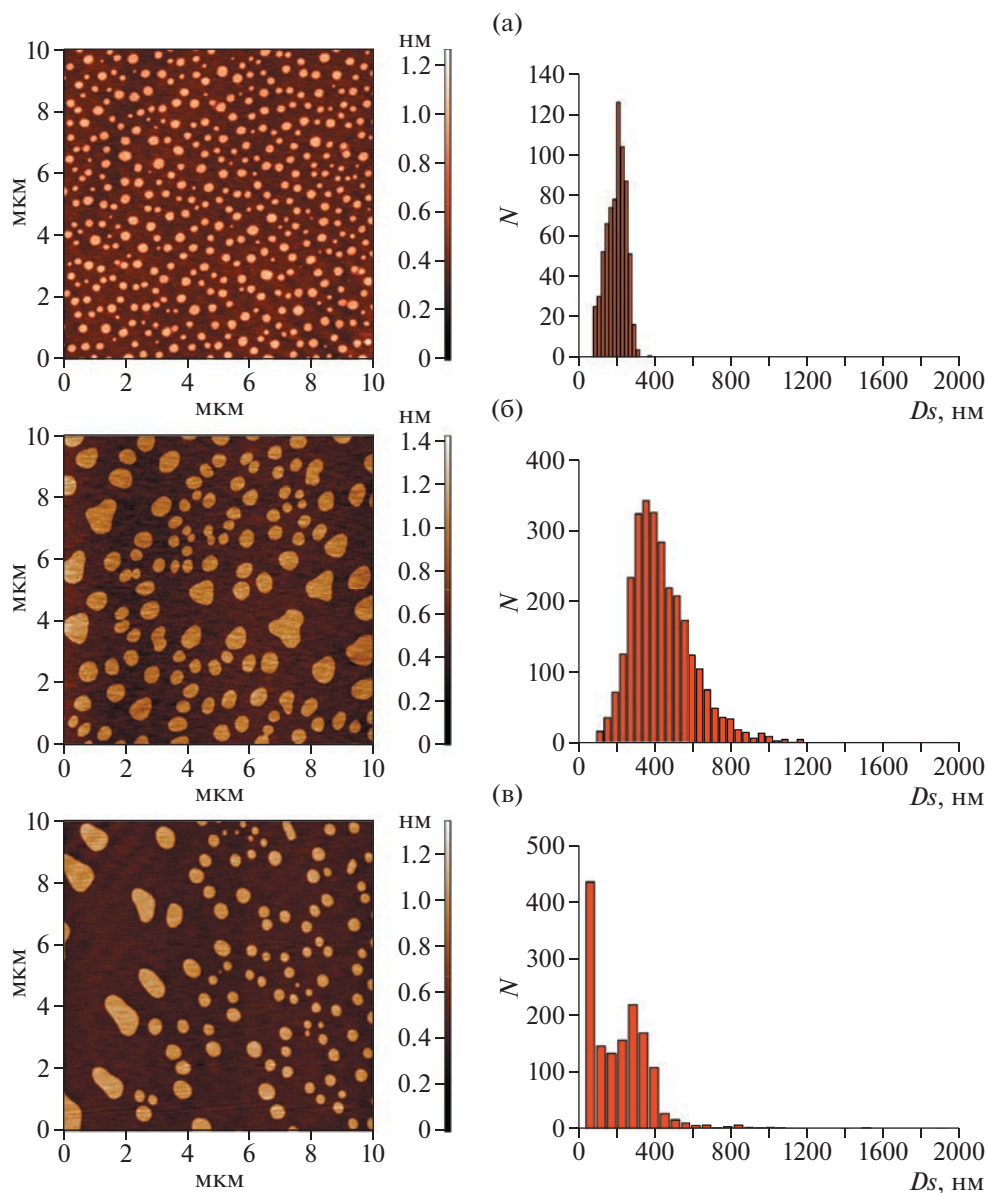


Рис. 4. АСМ-изображения топограмм поверхности и гистограммы распределения латеральных размеров нанорельефа по диаметрам D_s для кристаллов номинально чистого TGS (а), “уставшего” TGS (б) и TGS-Cr-1 (в).

выступы с микронными размерами. Образец “уставшего” TGS (рис. 4б) характеризуется следующим распределением элементов нанорельефа по размеру. Разброс значений D_s находится в интервале 90–1200 нм, на гистограмме наблюдается один пик, соответствующий $D_{smean} = 356$ нм. Средний диаметр $D_{smean} = 218$ нм в TGS-Cr-1 превышает средний диаметр в чистом TGS, но он меньше $D_{smean} = 356$ нм в “уставшем” TGS. Характеристики поверхности кристаллов TGS-Cr-1 и “уставшего” TGS качественно сходны.

На рис. 5 представлены результаты исследований воздействия магнитного поля на характеристики нанорельефа и его динамику в кристаллах TGS-Cr-2.

На рис. 5 показана картина наблюдаемой в кристалле TGS-Cr длительной (в течение десятков часов) трансформации нанорельефа, инициированной кратковременным воздействием магнитного поля. В качестве примера выбран образец TGS-Cr-2, так как все эффекты в нем более выражены.

На рис. 5 видим следующую картину: нанорельеф в течение первых суток сначала измельчается (D_{smean} уменьшается на 24%) (рис. 5б), а потом возвращается к исходному значению через 31 ч. Далее опять происходит измельчение до $D_{smean} = 140$ нм (47%) через 4 сут (рис. 5д), а затем постепенное укрупнение. Описанные изменения среднего диаметра элементов нанорельефа после магнитной экспозиции представлены на рис. 6. Кро-

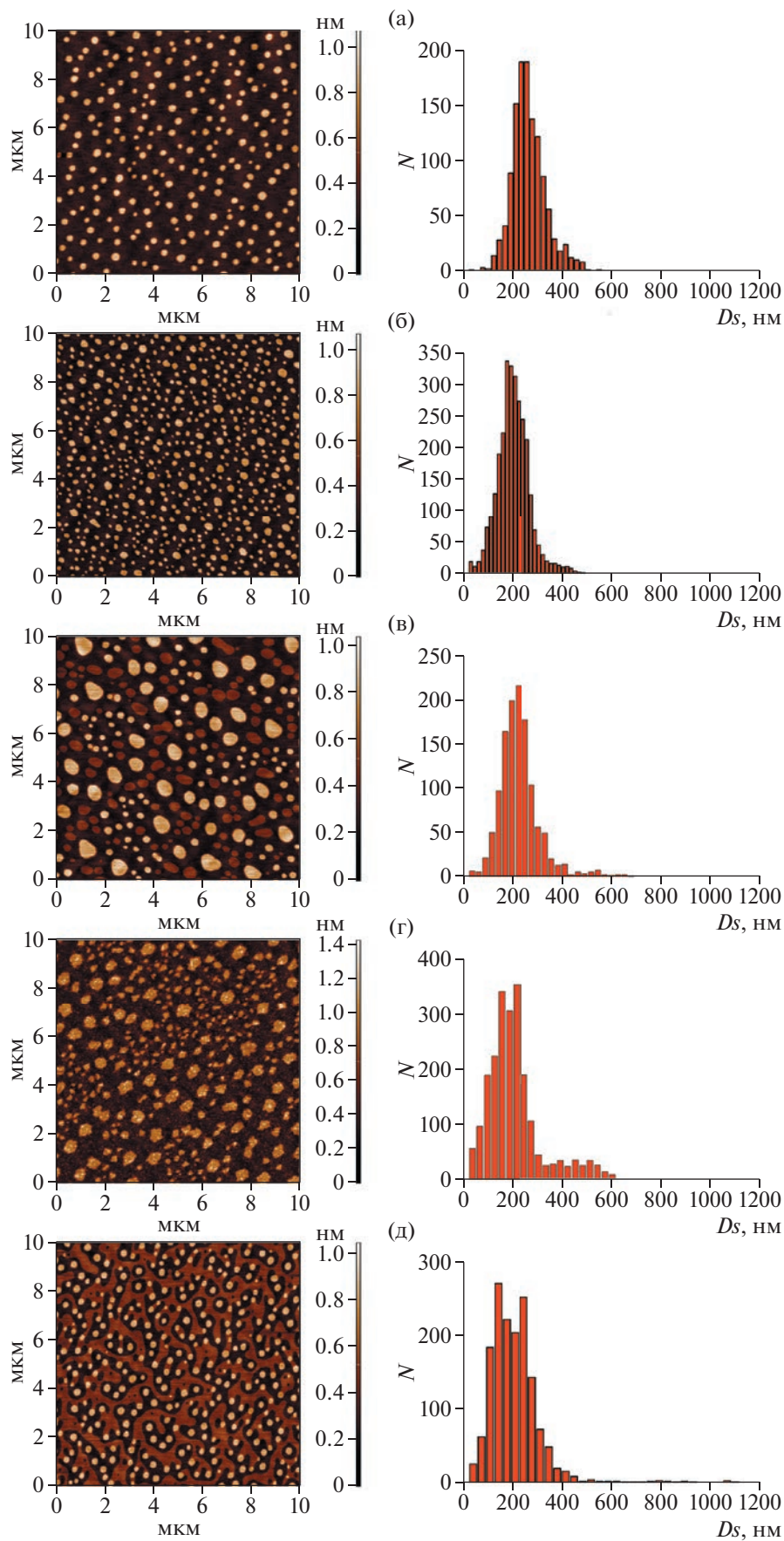


Рис. 5. Изменение нанорельефа в кристалле TGS-Cr-2 после экспонирования в магнитном поле: слева — топограммы поверхности (010) свежих сколов, справа — гистограммы распределения латеральных размеров нанорельефа. Результаты получены до (а) и после магнитного экспонирования через 2 (б), 28 (в), 73 (г) и 171 ч (д).

ме того, на гистограмме рис. 5в можно наблюдать образование второго максимума с $D_S \sim 500$ нм. Наиболее ярко двугорбость гистограмм видна на рис. 5г.

На рис. 6 представлены зависимости среднего диаметра элементов нанорельефа от времени, прошедшего после магнитного экспонирования для TGS-Cr-2 (кривая 1). Для сравнения на рис. 6 приведены данные по изменению среднего диаметра элементов нанорельефа после магнитной экспозиции “уставшего” TGS (кривая 2).

В образцах TGS-Cr, экспонированных в магнитном поле, была сделана оценка процента площади, занимаемой элементами нанорельефа поверхности свежего скола (010) как для TGS-Cr-1, так и для TGS-Cr-2. Расчет показал, что эта величина практически постоянна для каждого из кристаллов. Таким образом, результатом воздействия магнитного поля является трансформация нанорельефа, меняются форма и размер элементов, а площадь, занимаемая элементами нанорельефа на поверхности скола, не меняется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование влияния постоянного магнитного поля на макро- и наноскопические свойства сегнетоэлектрических кристаллов TGS с примесью хрома двух различных концентраций и “уставших” кристаллов TGS.

Общие результаты воздействия магнитного поля на свойства кристаллов TGS можно сформулировать следующим образом.

Эффект магнитоиндуцированного изменения диэлектрических свойств обратим; в кристаллах TGS-Cr-1 и TGS-Cr-2 исходная величина ϵ восстанавливается за 150–200 ч. Относительное изменение диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon_{\max}$ для кристалла TGS с большей концентрацией примеси хрома — TGS-Cr-2 (Cr^{3+} — 11 ppm) в 4 раза больше, чем для TGS-Cr-1 (Cr^{3+} — 2 ppm).

Величины магнитоиндуцированного изменения диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon_{\max}$ в TGS-Cr-1 и “уставшем” TGS очень близки (25 и 20%). Противоположная картина для времен релаксации $\Delta\epsilon_{\max}$: они в TGS-Cr-1 и “уставшем” TGS различаются в 5–6 раз (150–200 и 30 соответственно).

Наблюдается длительная сложная трансформация нанорельефа как в кристаллах TGS с хромом, так и в “уставшем” TGS: в течение нескольких суток после экспонирования в магнитном поле происходит измельчение и укрупнение нанорельефа в разном порядке в разных кристаллах.

В TGS-Cr при получении пошаговой картины магнитоиндуцированной трансформации нанорельефа выполнен расчет общей площади элементов нанорельефа в каждой временной точке (от 2 до 170 ч после экспозиции в магнитном по-

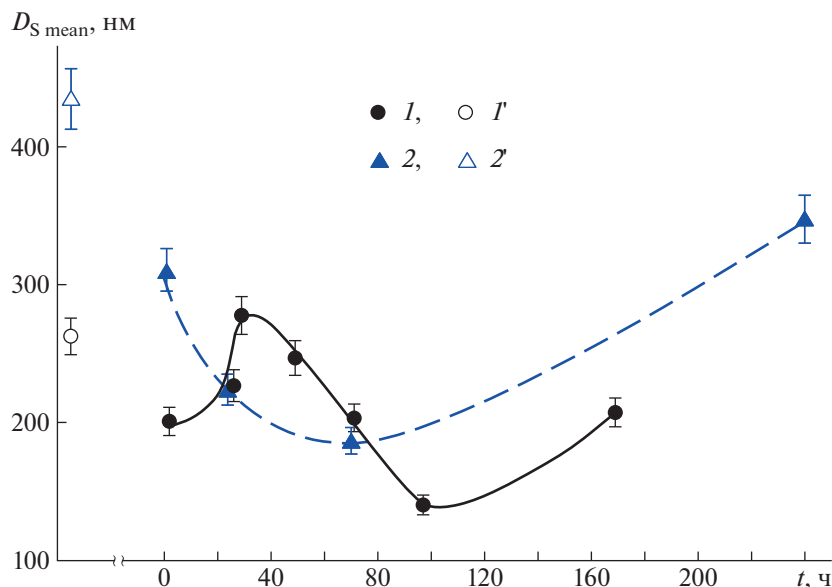


Рис. 6. Зависимость среднего диаметра элементов нанорельефа от времени, прошедшего после магнитного экспонирования: 1, 1' — TGS+Cr-2, 2, 2' — “уставший” TGS, 1', 2' — значения среднего размера элементов нанорельефа до магнитной экспозиции, 1, 2 — после выдержки в постоянном магнитном поле.

ле), который показал, что общая площадь нанорельефа постоянна. Таким образом, результатом воздействия магнитного поля является лишь трансформация структуры нанорельефа.

Как было отмечено во Введении, описанное в настоящей работе явление относится к так называемым эффектам “памяти”. Магнитное воздействие на кристаллы и измерение диэлектрических свойств, сопровождающееся переполяризацией, а следовательно, и движением доменных стенок, были разнесены во времени. Между контрольными измерениями температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и экспозицией образцов в постоянном магнитном поле при комнатной температуре проходили примерно сутки. Поэтому можно считать, что магнитное поле воздействовало на статическую доменную структуру, а значит, говорить о возникновении магнитного момента движущейся доменной стенки, как в [10, 11, 13], не имеет смысла.

Можно предположить, что природа наблюдаемого явления связана с перестройкой дефектной структуры в магнитном поле, как это происходит при магнитоэлектрическом эффекте [3–7]. Трансформация дефектных комплексов происходит в магнитном поле из-за снятия спиновых запретов на определенные электронные переходы. Последующая релаксационная перестройка дефектной структуры осуществляется за диффузионные времена. Изменение структуры комплекса влияет на пиннинг доменных стенок — одного из факторов, определяющих процессы переполяризации в сегнетоэлектриках [19]. При измерении диэлектрических свойств после магнитной экспозиции движение доменных границ будет происходить в новой, преобразованной, дефектной структуре, состояние которой меняется во времени по мере релаксации. Значит, наблюдаемая задержка в изменении электрических и других макроскопических свойств после магнитного воздействия обусловлена медленными релаксационными процессами в дефектной структуре кристаллов.

Полученные с помощью АСМ экспериментальные данные по длительной трансформации нанорельефа после экспозиции кристаллов TGS в магнитном поле подтверждают правильность этого предположения.

Сравнение результатов по влиянию магнитного поля на кристаллы TGS с разными типами дефектов, такими как примеси внедрения в TGS-Cr, неконтролируемые примеси и ростовые дефекты [14] в номинально чистом TGS и собственные дефекты в “уставшем” TGS, показывает, что магнитная экспозиция приводит к долговременному изменению как равновесной структуры с примесными комплексами, так и неравновесной структуры собственных дефектов в TGS.

Авторы выражают благодарность В.Б. Кварталову за определение методом масс-спектрометрии концентрации Cr^{3+} в образцах TGS-Cr.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Эксперименты проводились с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова Е.С., Петржик Е.А., Гайнутдинов Р.В. и др. // ФТТ. 2017. Т. 59. Вып. 3. С. 550.
2. Гайнутдинов Р.В., Иванова Е.С., Петржик Е.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 106. Вып. 2. С. 84.
3. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Колдаева М.В., Петржик Е.А. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 5. С. 826.
4. Головин Ю.И. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 5. С. 769.
5. Моргунов Р.Б. // УФН. 2004. Т. 174. Вып. 2. С. 131.
6. Alshits V.I., Darinskaya E.V., Koldaeva M.V., Petrzhik E.A. // Dislocations in Solids. V. 14 / Ed. Hirth J.P. Amsterdam: Elsevier, 2008. P. 333.
7. Моргунов Р.Б., Бучаченко А.Л. // ЖЭТФ. 2009. Т. 136. Вып. 3. С. 505.
8. Левин М.Н., Постников В.В., Палагин М.Ю. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 9. С. 1680.
9. Левин М.Н., Постников В.В., Палагин М.Ю., Косцов А.М. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 3. С. 513.
10. Флерова С.А., Бочков О.Е. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 33. Вып. 1. С. 37.
11. Орлов О.Л., Попов С.А., Флерова С.А., Цинман И.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 14. Вып. 2. С. 118.
12. Lashley C., Hundley M.F., Mihaila B. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 052910.
13. Гриднев С.А. // Международный научный журнал “Альтернативная энергетика и экология”. 2015. Т. 167. № 3. С. 17.
14. Golitsyna O.M., Drozhdin S.N. // Ferroelectrics. 2020. V. 567. № 1. P. 244.
15. Петржик Е.А., Иванова Е.С., Альшиц В.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. С. 1305.
16. Якушкин Е.Д. // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 99. Вып. 7. С. 483.
17. Якушкин Е.Д. // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 106. Вып. 8. С. 523.
18. Иванова Е.С., Румянцев И.Д., Петржик Е.А. // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 1. С. 125.
19. Tagantsev A.K., Cross L.E., Fousek J. // Domains in Ferroic Crystals and Thin Films. Springer, 2009.
20. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Колдаева М.В., Петржик Е.А. // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 2. С. 305.
21. Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л. и др. // Кристаллография. 2011. Т. 56. Вып. 6. С. 1139.
22. Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В., Иванова Е.С., Толстихина А.Л. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 7. Вып. 9. С. 13.
23. Windsch W., Volkel G. // Ferroelectrics. 1975. V. 9. P. 187.
24. Wartewig S., Volkel G., Windsch W. // Ferroelectrics. 1978. V. 19. P. 131.
25. Stankowski J., Waplak S., Yurin V.A. // Phys. Status Solidi. A. 1974. V. 22. № 1. P. K41.
26. Иванова Е.С., Овчинникова Г.И., Еремеев А.П. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 766.

НИЗКОЧАСТОТНОЕ ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В КРИСТАЛЛАХ
СЕМЕЙСТВА ДИГИДРОФОСФАТА КАЛИЯ© 2023 г. С. А. Гриднев^{1,*}¹Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

*E-mail: s_gridnev@mail.ru

Поступила в редакцию 03.02.2023 г.

После доработки 03.02.2023 г.

Принята к публикации 13.02.2023 г.

Методом обращенного крутильного маятника изучены низкочастотное внутреннее трение Q^{-1} и модуль сдвига G в ряде кристаллов, относящихся к семейству дигидрофосфата калия: KH_2PO_4 , KD_2PO_4 , $0.95\text{KH}_2\text{PO}_4-0.05\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, RbH_2PO_4 , RbH_2AsO_4 и CsH_2AsO_4 . На температурных зависимостях $Q^{-1}(T)$ и $G(T)$ как в сегнетоэлектрической, так и параэлектрической фазах этих кристаллов обнаружен ряд аномалий, природа которых обсуждается.

DOI: 10.31857/S0023476123600520, EDN: DLAINX

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы группы дигидрофосфата калия являются чистыми собственными сегнетоэлектриками-сегнетоэластиками, в точке их фазового перехода (ФП) возникает не только спонтанная поляризация P_3 , но и спонтанная деформация x_6 , которая является равноправным параметром перехода с P_3 . Они изучаются продолжительное время, однако в большинстве случаев исследования проводились или в сегнетоэлектрической фазе, или в окрестности сегнетоэлектрического ФП. В последние годы большое внимание уделялось исследованиям различных физических свойств: электропроводности [1, 2], диэлектрической проницаемости [3, 4], тепловых и рентгеновских параметров [5], суперионной проводимости [2, 6, 7] кристаллов этой группы выше точки Кюри вплоть до температуры разложения. При этом получены довольно противоречивые результаты. Низкочастотные акустические свойства, высоко чувствительные к структурным перестройкам, в [8–10] изучались лишь на некоторых кристаллах этой группы.

Поэтому в продолжение выполненных ранее исследований в данной работе проведено изучение особенностей низкочастотного внутреннего трения Q^{-1} и модуля сдвига G в ряде кристаллов семейства дигидрофосфата калия: KH_2PO_4 (KDP), KD_2PO_4 (DKDP), $0.95\text{KH}_2\text{PO}_4-0.05\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (KADP-5), RbH_2PO_4 (RDP), RbH_2AsO_4 (RDA) и CsH_2AsO_4 (CDA) при различных внешних воздей-

ствиях в широком интервале температур, охватывающем как сегнетоэлектрическую, так и параэлектрическую фазу.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ

Исследуемые монокристаллы выращены динамическим методом из перенасыщенных водных растворов при регулируемом понижении температуры. Для измерений внутреннего трения методом крутильного маятника использовали образцы в форме прямоугольных брусков размером $20 \times 2 \times 2$ мм (длинная сторона образцов направлена вдоль кристаллографической оси X), вырезанные из однородных участков кристаллических буль с последующей полировкой на влажной ткани. В этом случае при кручении в маятнике образцов X -ориентации в них возникают механические напряжения, сопряженные со спонтанной деформацией x_6 .

Внутреннее трение Q^{-1} и модуль сдвига G измеряли с помощью установки, сконструированной на основе обращенного крутильного маятника и подробно описанной в [11–13]. Измерения проводили на частоте $\sim 5-20$ Гц при амплитуде деформации $\sim 5 \times 10^{-5}$. В качестве меры внутреннего трения выбран логарифмический декремент колебаний, деленный на π . Погрешность измерений Q^{-1} составляла не более 10%, модуля сдвига G — не более 5%. Установка позволяла также измерять в крутильном маятнике угол спонтан-

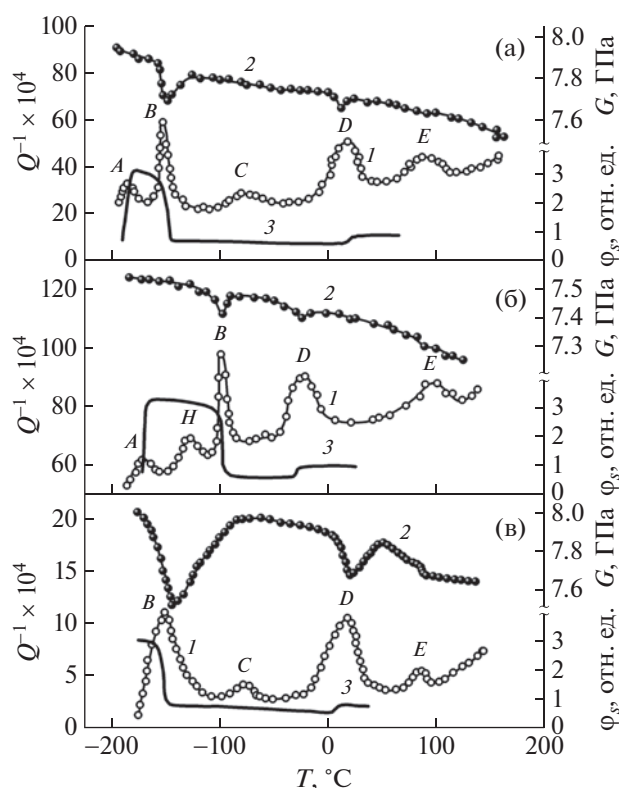


Рис. 1. Температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} (1), модуля сдвига G (2) и угла спонтанного закручивания ϕ_s (3) для кристаллов KDP (а), DKDP (б) и KADP-5 (в).

ного закручивания ϕ_s образца при изменении температуры и автоматически записывать кривые $\phi_s(T)$ на двухкоординатном самописце.

При измерениях образцы помещали в термостат, где температуру поддерживали и измеряли с погрешностью не более 0.3 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 для кристаллов KDP, DKDP и KADP-5 представлены температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} (кривые 1), модуля сдвига G (кривые 2) и угла спонтанного закручивания ϕ_s (кривые 3), на рис. 2 — те же зависимости для кристаллов RDA, RDP и CDA соответственно.

На обоих рисунках в диапазоне температур от -200 до $+200^{\circ}\text{C}$ зависимости $Q^{-1}(T)$ и $G(T)$ имеют довольно сложную форму. Спектр механических колебаний кристаллов содержит серию хорошо выраженных пиков Q^{-1} как в сегнетоэлектрической, так и в параэлектрической фазе. При температурах ФП пикам Q^{-1} соответствуют изменения (смягчение) модуля сдвига G . Для простоты обсуждения пики Q^{-1} последовательно обозначены

буквами A, B, C, D, E, F и H . Кратко обсудим природу пиков внутреннего трения на кривых $Q^{-1}(T)$.

Пики А. На рис. 1, 2 пики А внутреннего трения соответствуют температурам, при которых при охлаждении ниже точки Кюри после области весьма высоких значений диэлектрической проницаемости наблюдалось ее резкое уменьшение [14–16]. Это явление получило название “замораживания” доменной структуры. При температурах, соответствующих пику А, также обнаружены рост коэрцитивного поля [15] и максимумы тангенса угла диэлектрических потерь [16, 17]. Высказывались предположения о существовании в этой области температур либо изоструктурного ФП [18], либо ФП, происходящего в доменной стенке [19]. Однако калориметрические исследования вплоть до гелиевых температур [14] не обнаружили объемного структурного ФП при температурах вблизи пика А.

Большинство авторов связывают эффект замораживания доменной структуры с исчезновением доменного вклада в результате резкого уменьшения подвижности доменных границ. Причина последнего — предмет дискуссий, и в литературе нет единой точки зрения на природу данного явления. Было предложено несколько моделей для объяснения эффекта.

Во всех моделях полагают, что эффект замораживания доменной структуры имеет микроскопическое происхождение и связан с особенностями строения доменных стенок в кристаллах группы KDP. При этом процессы, происходящие в стенке, предполагаются несколько различными. Например, в модели [20] считается, что при температуре замораживания из-за прекращения туннелирования протонов изменяется конфигурация стенки и происходит сужение доменных границ до размера элементарной ячейки. В [16] рассматривается пиннинг доменной стенки краевыми дислокациями, приводящий к резкому уменьшению ее подвижности. В [21] замораживание доменов связывают с прекращением переориентации дипольных кластеров в доменной стенке из-за исчезновения протонного беспорядка, а в [14] — с изменением структуры стенки в результате прекращения перескоков протонов на водородных связях, окончательно упорядочивающихся в одном из минимумов. Отметим, что различные модели, описывающие эффект замораживания, не противоречат, а дополняют друг друга и описывают стороны одного и того же физического явления.

Замораживание доменной структуры находит подтверждение и при измерениях температурных зависимостей внутреннего трения Q^{-1} (кривые 1 на рис. 1, 2) и угла спонтанного закручивания ϕ_s образцов (кривые 3 на рис. 1). Из обоих рисунков следует, что при температурах, близких к -185°C в KDP и -160°C в DKDP, наблюдаются явно вы-

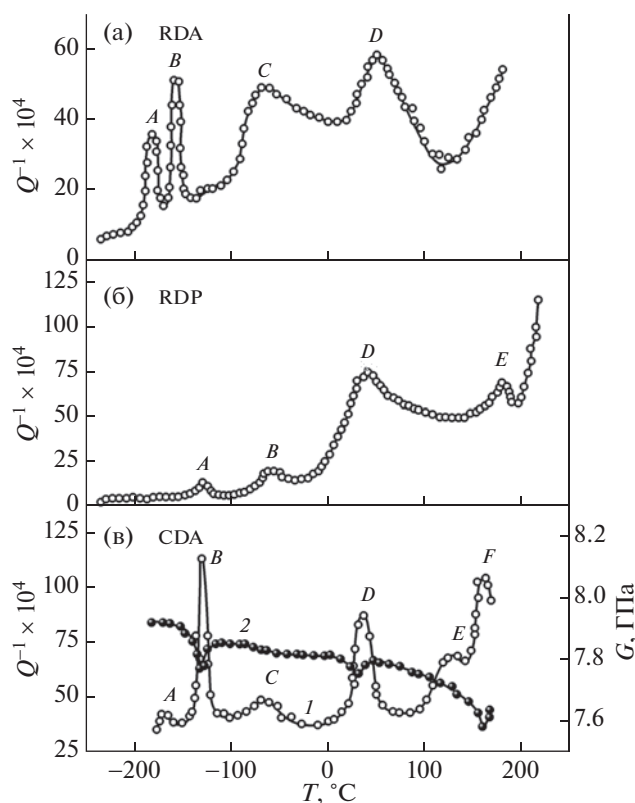


Рис. 2. Температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} для кристаллов RDA (а) и RDP (б), а также Q^{-1} (1) и модуля сдвига G (2) для кристалла CDA (в).

раженные пики Q^{-1} и скачкообразное уменьшение φ_s . Поскольку крутильный момент в полидоменных образцах сегнетоэлектриков возникает в результате возникновения и перестройки доменной структуры [12, 20], наблюдаемое резкое уменьшение угла закручивания φ_s свидетельствует о существенном замедлении скорости движения доменных границ.

Пики В. На рис. 1, 2 пики В внутреннего трения (кривые 1) наблюдаются для всех изученных кристаллов вблизи температуры сегнетоэлектрического ФП из тетрагональной $42m$ в орторомбическую $mm2$ фазу. Они сопровождаются заметным смягчением упругого модуля G (кривые 2) и быстрым ростом угла спонтанного закручивания φ_s образцов при охлаждении в сегнетофазу (рис. 1, кривые 3). Экспериментально установлено [8, 22–24], что высота пика В увеличивается пропорционально скорости изменения температуры и обратно пропорционально частоте колебаний образца. При изотермической выдержке образца при любой температуре в области пика В внутреннее трение уменьшается со временем по экспоненциальному закону. Для объяснения полученных закономерностей Q^{-1} разработан механизм [23], основанный на флуктуационном ха-

рактере зарождения новой фазы вещества при ФП первого рода. В [23] предполагается, что образование новой фазы происходит в результате разрастания зародышей закритического размера, флуктуационно возникающих в области размытого ФП на подготовленных местах материнской фазы. Величина и энергия критического зародыша изменяются под действием внешнего механического напряжения, что изменяет скорость образования новой фазы и приводит к возникновению неупругой деформации и потерям механической энергии, зависящим от скорости изменения температуры и частоты колебаний образца.

Термодинамический расчет [23] дает следующее выражение для высоты пика внутреннего трения:

$$Q_m^{-1} = 2\pi G \frac{\beta x_s^2 \dot{m}}{kT\omega}, \quad (1)$$

где G – модуль сдвига, β – эффективный объем критического зародыша, $\dot{m} = V/\Delta T$ – скорость ФП (V – скорость изменения температуры, ΔT – ширина пика Q^{-1}), k – постоянная Больцмана, T – температура, ω – частота колебаний образца.

Согласно (1) высота пика Q^{-1} пропорциональна скорости ФП (скорости V изменения температуры) и обратно пропорциональна частоте ω , что хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемыми зависимостями [22–24]. Спонтанное закручивание образца в области пика В, обусловленное кинетикой возникающей доменной структуры [25], также подтверждает, что пик В непосредственно связан с ФП в точке Кюри. Таким образом, пик В достаточно хорошо объясняется флуктуационным механизмом внутреннего трения [23].

Пики Н. На температурных зависимостях $Q^{-1}(T)$ и $G(T)$, полученных для кристалла DKDP (рис. 1б), в сегнетоэлектрической фазе между пиком А, связанным с “замораживанием” доменной структуры, и пиком В, связанным с сегнетоэлектрическим ФП, наблюдается еще один пик – Н, отсутствующий в номинально чистых кристаллах группы KDP. Подобные пики внутреннего трения наблюдались ниже температуры Кюри в кристаллах KDP со специально введенными дефектами [24, 26]. Наличие пика Н в этих работах объясняется существованием релаксационного процесса, обусловленного взаимодействием 90° -ных доменных границ с точечными дефектами, поскольку пик наблюдается в сегнетоэлектрической фазе, а его температурное положение зависит от частоты, кроме того, его высота существенно уменьшается в условиях приложенного постоянного электрического поля. Энергия активации процесса релаксации имеет величину ~ 0.15 эВ, что достаточно близко к величине энергии активации, полу-

ченной в [24, 26] для релаксационных пиков внутреннего трения, связанных с динамикой 90° -ных доменов. По-видимому, наблюдаемый в DKDP релаксационный пик H также обусловлен электростатическим взаимодействием доменных границ с точечными дефектами.

Пики С. В исследованных кристаллах пики C наблюдались в KDP (рис. 1а), KADP-5 (рис. 1в), RDA (рис. 2а) и CDA (рис. 2в) при температурах параэлектрического состояния, следовательно, их происхождение не связано с состоянием и динамикой доменной структуры. Их наличие при измерениях Q^{-1} на инфранизких частотах и отсутствие на частотах килогерцевого диапазона позволяют считать, что они имеют релаксационный характер. Природа механических потерь в области пика C изучена пока недостаточно. Согласно [27] релаксационный процесс, обуславливающий механические потери в области пика C на частотах порядка нескольких герц, может быть вызван такими специфическими дефектами, как расщепленные водородные связи в кристаллах. Предполагается [28], что в этом случае под действием внешних механических напряжений в кристалле возникают короткоживущие электрические диполи типа “протон в междоузлии—вакансия”, которые могут упорядочиваться из-за электростатических взаимодействий. Затем в системе начинает устанавливаться равновесие, т.е. происходит механическая релаксация, ответственная за пик C внутреннего трения.

Пики D. Эти пики внутреннего трения были выявлены во всех исследованных кристаллах (рис. 1, 2). На рисунках можно видеть, что пику D внутреннего трения Q^{-1} соответствует смягчение модуля сдвига G , характерное для ФП. Эксперименты показали, что высота пика D зависит линейно от скорости нагрева кристаллов KDP (рис. 3а) и CDA (рис. 4а) и обратно пропорционально — от частоты (рис. 3б).

При измерении температурных зависимостей Q^{-1} и G в режиме нагрев—охлаждение наблюдается температурный гистерезис (рис. 4б), составляющий $\sim 5^\circ\text{C}$ при скорости нагрева $\sim 1^\circ\text{C}/\text{мин}$, что характерно для ФП первого рода.

Изотермическая выдержка образца кристалла CDA при разных температурах в области пика D приводит к изменению внутреннего трения со временем (рис. 4в). Временные зависимости $Q^{-1}(t)$ при фиксированных температурах достаточно хорошо описываются выражением

$$Q^{-1} = Q_\infty^{-1} + (Q_0^{-1} - Q_\infty^{-1})\exp(-t/\tau), \quad (2)$$

где Q_0^{-1} — внутреннее трение в момент времени $t = 0$, Q_∞^{-1} — внутреннее трение при $t \rightarrow \infty$, τ — время релаксации.

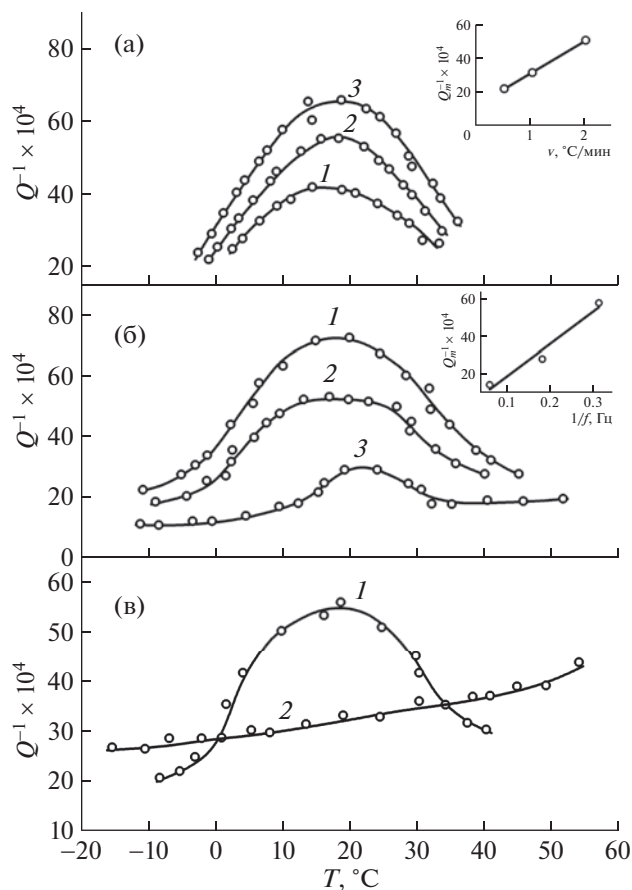


Рис. 3. Температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} для кристалла KDP в окрестности пика D при разной скорости нагрева: 1—0.5, 2—1.0, 3—2 °C/мин (а), разной частоте: 1—2.6, 2—5.5, 3—16.6 Гц (б) и разной ориентации образцов: 1 — X-ориентация, 2 — Z-ориентация (в).

О возможности такой аппроксимации свидетельствует тот факт, что в полулогарифмических координатах экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые линии $\gamma = \ln(Q_0^{-1} - Q_\infty^{-1})/(Q^{-1} - Q_\infty^{-1}) = f(t)$ (вставка на рис. 4в). Угол наклона полученных прямых к оси дает возможность определить время релаксации τ , которое подчиняется уравнению Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp(U/kT), \quad (3)$$

где τ_0 — предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры, k — постоянная Больцмана, U — энергия активации.

Из наклона прямых, построенных в координатах $\ln \tau = f(1/T)$, в соответствии с (3) определены параметры релаксационного процесса $U = 0.1$ эВ и $\tau_0 = 1.6$ мин. Большая величина τ_0 свидетельствует о наличии иерархии состояний и сложной формы потенциального рельефа.

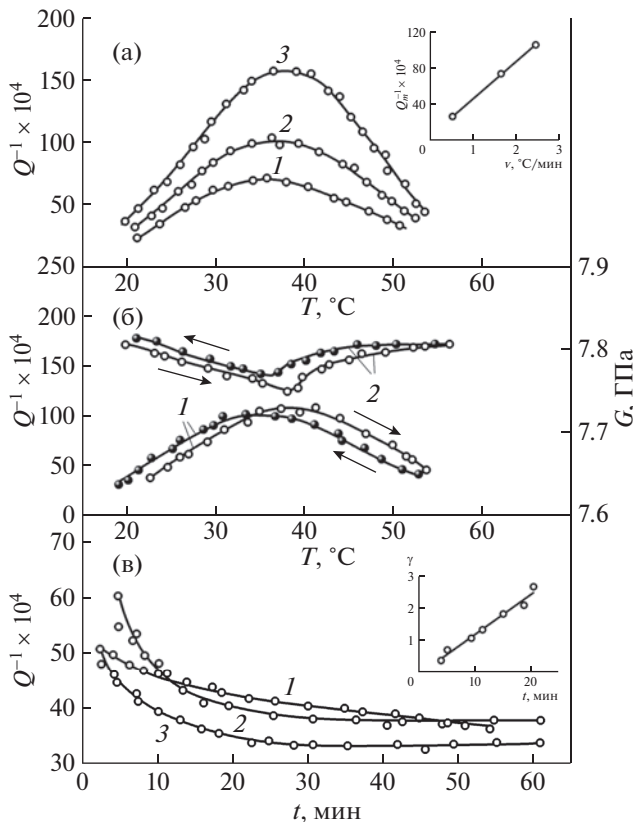


Рис. 4. Температурные зависимости внутреннего трения Q^{-1} для кристалла KDP в окрестности пика D при разной скорости нагрева: 1 – 0.5, 2 – 1.5, 3 – 2.5 °C/мин (а); Q^{-1} (1) и G (2) при циклическом изменении температуры (б). Временные зависимости Q^{-1} при разной температуре: 1 – 25, 2 – 35 и 3 – 45 °C (в). На вставке – зависимость $\gamma = \ln(Q_0^{-1} - Q_\infty^{-1}) / (Q^{-1} - Q_\infty^{-1})$ от времени.

Обнаруженные закономерности изменения пика D от скорости изменения температуры, частоты и времени изотермической выдержки достаточно хорошо объясняются в рамках низкочастотного флуктуационного механизма для ФП первого рода [21] и описываются формулой (1). Однако ФП при температурах пика D не был обнаружен при рентгеноструктурных измерениях, поэтому маловероятно, что ФП, если он существует, происходит во всем объеме кристалла.

Исследования монокристаллов KDP методом просвечивающей электронной микроскопии [29, 30] показали, что при комнатной температуре в KDP сосуществуют две фазы: тетрагональная (матрица) и ромбическая (включения). Средний линейный размер включений составляет ~5 мкм, а объем включений по отношению к объему кристалла – не более 5%. Поэтому можно предположить, что пики D связаны со структурным ФП,

происходящим во включениях, при этом макроскопическая симметрия матрицы не меняется.

Наличие включений другой фазы с орторомбической симметрией $mm2$ подтверждается обнаруженной в проведенных экспериментах ориентационной зависимостью Q^{-1} и G . Пик внутреннего трения D наблюдается только на образцах X -ориентации и отсутствует на образцах Z -ориентации (рис. 3в). Именно такое поведение Q^{-1} и G должно быть в кристалле со сдвиговой спонтанной деформацией x_{6s} , так как при кручении образцов X -ориентации в них возникают компоненты механического напряжения σ_5 и σ_6 , а образцов Z -ориентации – компоненты σ_5 и σ_4 . Видно, что в последнем случае внешнее крутильное напряжение σ не сопряжено с параметром перехода x_{6s} , поэтому пик D отсутствует.

Возникновение скалывающей компоненты деформации x_{6s} при ФП во включениях подтверждается также спонтанным закручиванием образцов при изменении температуры в области пика D (рис. 1). Оценка возникающей спонтанной деформации x_{6s} по измеренному углу закручивания по методике [8] дает величину $x_{6s} \approx 10^{-4}$. Столь малая величина изменения параметров элементарной ячейки недоступна для измерений рентгеноструктурным методом.

Таким образом, совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что пик D соответствует ФП первого рода во включениях.

Пики E . Пики внутреннего трения E и соответствующие им изменения модуля сдвига G присутствуют почти во всех исследованных кристаллах (рис. 1, 2). Наибольшее количество исследований проведено на кристалле KDP. Остановимся на результатах, полученных для этого кристалла.

Измерения Q^{-1} и G в окрестности 90 °C (пик E), выполненные на предварительно отожженных при 150 °C образцах X - и Z -ориентаций монокристаллов KDP на разных частотах, показали, что наблюдаемый при данной температуре пик является релаксационным с энергией активации ~0.8 эВ. В состаренном кристалле на зависимостях $Q^{-1}(T)$ пик E не наблюдался. Измерения температурных зависимостей $Q^{-1}(T)$ при различных амплитудах механической деформации x_m в интервале от 5×10^{-5} до 1.5×10^{-4} показали, что зависимость высоты максимума Q_m^{-1} от амплитуды деформации является степенной функцией с показателем ~2. Отметим, что пик E присутствует на температурных зависимостях внутреннего трения для образцов как X -, так и Z -ориентации.

Полученные результаты позволяют предположить, что релаксационный процесс, ответственный за пик E , связан с трубочной диффузией, т.е. с диффузией точечных дефектов вдоль дислока-

ции под действием внешних механических напряжений. Такой эффект наблюдается в том случае, когда закрепляющие дислокацию точечные дефекты являются подвижными и их диффузия вдоль дислокационной линии происходит легче, чем диффузия в объеме материала. Обнаруженная экспериментально зависимость Q_m^{-1} от x_m находится в качественном согласии с моделью, предложенной в [31] и развитой в [32], где получено выражение для внутреннего трения, обусловленного трубочной диффузией:

$$Q^{-1} = \frac{\Lambda L \bar{l}^4 b^4 \lambda \sigma_0^2}{C^2 k T} \int_0^\infty \Psi(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau, \quad (4)$$

где Λ — плотность дислокаций, b — вектор Бюргерса, C — линейное натяжение дислокации, L — длина дислокации, λ — упругий модуль, σ_0 — механическое напряжение, $\bar{l}$ — средняя длина дислокационного сегмента, k — постоянная Больцмана, T — температура, ω — круговая частота, τ — время релаксации, $\Psi(\tau)$ — нормированная на единицу функция распределения времен релаксации.

Используя полученное в [32] выражение для коэффициента трубочной диффузии

$$D_d = \frac{4\bar{l}^2}{\tau} \quad (5)$$

и подставив в него $\bar{l} \approx 5 \times 10^{-5}$ см, а также определенное из эксперимента $\tau \approx 10^{-2}$ с, сделана оценка коэффициента трубочной диффузии $D_d \approx 4 \times 10^{-8}$ см²/с. Полагая, что в кристалле KDP закрепление дислокации осуществляется протонами, коэффициент объемной диффузии которых при температурах пика E имеет величину $D = \sim 10^{-13}$ см²/с, т.е. на много порядков меньше, чем оцененная величина D_d , можно считать, что наблюдаемые в эксперименте пики E могут быть связаны с трубочной диффузией точечных дефектов вдоль дислокации под действием внешних механических напряжений.

Пик F . Пик F на рис. 2в локализован в высокотемпературной области, где ранее наблюдались аномалии в поведении многих физических свойств (электропроводности [1, 2], диэлектрической проницаемости [4, 6, 33], спектров излучения [34, 35], линейного расширения [36] и др.). В настоящее время считается, что в данной области температур либо существуют высокотемпературные ФП, обусловленные изменениями в водородных связях [34, 36], либо происходит термическое или химическое разложение кристалла [3, 5, 7]. Отметим, что в кристаллах KDP и DKDP аномалии в температурном поведении модуля сдвига и внутреннего трения сопровождаются необратимыми изменениями, которые проявляются в изменении цвета кристалла (после нагрева выше

температуры перехода они становятся белыми) и появлении микротрещин. В некоторых случаях высокотемпературный нагрев сопровождался механическим разрушением исследуемых кристаллов. Появление необратимых изменений в кристаллах KDP и DKDP может быть обусловлено термическим разложением, связанным с дигидратацией кристалла, как это наблюдалось в KDA [3], RDP [7] и KDP [5, 37].

При измерениях температурных зависимостей внутреннего трения и модуля сдвига в кристалле CDA в окрестности пика F (рис. 2в) видимые необратимые изменения образцов не возникали, и получались воспроизводимые результаты. Исследования электрической проводимости в кристалле CDA показали: при той же температуре, что и для пика F , происходит скачкообразное увеличение проводимости на 4 порядка. Полученные результаты исследования электрической проводимости хорошо согласуются с результатами [2, 37]. В [37] данные аномалии в CDP и RDP связывают со структурным (суперпротонным) ФП. Полученные в настоящей работе результаты исследования внутреннего трения и модуля сдвига в кристалле CDA в области высоких температур не противоречат предположению о существовании высокотемпературного ФП, сопровождающегося пиком F и смягчением упругого модуля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования и в рамках базовой части государственного задания (проект № FZGM-2023-0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Choi B.-K., Chung S.-C. // *Ferroelectrics*. 1993. V. 155. № 1. P. 153.
<https://doi.org/10.1080/00150199408007499>
2. Baranov A.I., Khiznichenko V.P., Shuvalov L.A. // *Ferroelectrics*. 1989. V. 100. № 1. P. 135.
<https://doi.org/10.1080/00150198908007907>
3. Park J.H. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2002. V. 71. № 11. P. 2715.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.71.2715>
4. Blinc R., Burger M., Čížikov S. et al. // *Phys. Status Solidi*. B. 1975. V. 67. № 2. P. 689.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2220670231>
5. Piñeres I., Ortiz E., De la Hoz C. et al. // *Ionics*. 2017. V. 23. P. 1187.
<https://doi.org/10.1007/s11581-016-1932-6>
6. Baranov A.I., Khiznichenko V.P., Sandler V.A., Shuvalov L.A. // *Ferroelectrics*. 1988. V. 81. № 1. P. 183.
<https://doi.org/10.1080/00150198808008840>
7. Ortiz E., Romero J., Martínez E. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2022. V. 147. № 5. P. 3519.
<https://doi.org/10.1007/s10973-021-10821-3>
8. Гріднев С.А. “Механизмы внутреннего трения в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках” Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ЛПИ, 1984.

9. Gridnev S.A., Kravchenko S.A. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 11. С. 2074.
10. Gridnev S.A., Kravchenko S.A. // Phys. Status Solidi. A. 2000. V. 181. № 1. P. R4.
[https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200009\)181:1%3CR4::AID-PSSA99994%3E3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200009)181:1%3CR4::AID-PSSA99994%3E3.0.CO;2-R)
11. Gridnev S.A., Кудряш В.И., Шувалов Л.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. № 8. С. 1718.
12. Gridnev S.A., Иванов О.Н., Косилов А.Т. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 3. С. 528.
13. Gridnev S.A. // Ferroelectrics. 2007. V. 360. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/00150190701515840>
14. Schmidt V.H., Bohannan G., Arbogast D., Tuthill G. // J. Phys. Chem. Solids. 2000. V. 61. № 2. P. 283.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00294-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00294-2)
15. Mueller V., Beige H., Shchur Y. // Ferroelectrics. 2003. V. 290. № 1. P. 151.
<https://doi.org/10.1080/00150190390222394>
16. Bornarel J., Torche B. // Ferroelectrics. 1987. V. 76. № 1. P. 201.
<https://doi.org/10.1080/00150198708009039>
17. Камышева Л.Н., Золототрубов Ю.С., Gridnev S.A. и др. // Механизмы релаксационных явлений в твердых телах. Каунас: КПИ, 1974. С. 273.
18. Pavlov S.V. // Ferroelectrics. 1993. V. 145. № 1. P. 33.
<https://doi.org/10.1080/00150199308222433>
19. Федосов В.Н., Лазарев А.П. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1984. Т. 48. № 6. С. 1143.
20. Сидоркин А.С. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: Физматлит, 2000. 240 с.
21. Nakamura E. // Ferroelectrics. 1992. V. 135. № 1. P. 237.
<https://doi.org/10.1080/00150199208230027>
22. Postnikov V.S., Gridnev S.A., Darinskii B.M., Sharshakov I.M. // Nuovo Cimento B. 1976. V. 33. P. 324.
<https://doi.org/10.1007/BF02722500>
23. Gridnev S.A., Darinskii B.M. // Phys. Status Solidi. A. 1978. V. 47. № 2. P. 379.
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210470207>
24. Gridnev S.A. // Ferroelectrics. 1990. V. 112. № 1. P. 107.
<https://doi.org/10.1080/00150199008012788>
25. Gridnev S.A., Kosilov A.T. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. № 13. P. 1538.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/13/314>
26. Gridnev S.A., Камышева Л.Н., Романова Н.Ф. // Кристаллография. 1973. Т. 18. Вып. 6. С. 1234.
27. Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М., Медведев И.Н. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 3. С. 403.
28. Gridnev S.A., Kravchenko S.A. // Ferroelectrics. 1996. V. 186. № 1. P. 313.
<https://doi.org/10.1080/00150199608218091>
29. Суворова Е.И., Клечковская В.В. // Кристаллография. 1991. Т. 36. Вып. 3. С. 729.
30. Suvorova E.I., Klechkovskaya V.V. // Ferroelectrics. 1993. V. 144. № 1. P. 245.
<https://doi.org/10.1080/00150199308008650>
31. Yamafuji K., Bauer C.L. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. № 10. P. 3288.
<https://doi.org/10.1063/1.1702969>
32. Белявский В.И., Даринский Б.М. // Изв. вузов. Физика. 1972. Т. 15. № 9. С. 102.
33. Diosa J.E., Vargas R.A., Albinsson I., Mellander B.E. // Phys. Status Solidi. B. 2004. V. 241. № 6. P. 1369.
<https://doi.org/10.1002/pssb.200302000>
34. Grünberg J., Levin S., Pelah J., Gerlich D. // Phys. Status Solidi. B. 1972. V. 49. № 2. P. 857.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2220490248>
35. She C.Y., Pan C.L. // Solid State Commun. 1975. V. 17. № 4. P. 529.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(75\)90494-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(75)90494-9)
36. Димаров Е.Н., Рез И.С., Горбоконь Н.В., Пасечник Л.А. // Укр. физ. журн. 1981. Т. 26. № 2. С. 288.
37. Li Z., Tang T. // Thermochim. Acta. 2010. V. 501. № 1–2. P. 59.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.01.010>

ПЕРЕСТРОЙКА СТРУКТУРЫ РЕЛАКСОРА $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ

© 2023 г. С. Б. Вахрушев^{1,*}, Ю. А. Бронвальд¹, С. А. Удовенко²,
Е. Ю. Королева¹, А. Ю. Молоков¹

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: svakhrushev@gmail.com

Поступила в редакцию 13.02.2023 г.

После доработки 13.02.2023 г.

Принята к публикации 16.02.2023 г.

Одной из наиболее важных особенностей релаксоров является возможность индуцирования устойчивой сегнетоэлектрической фазы путем приложения электрического поля. Такого рода индуцированный фазовый переход многократно исследовался, в том числе прослеживались изменения структуры в процессе перехода и его кинетика. Однако процессы, происходящие при электрическом переключении, остаются малоизученными, а структурная перестройка в процессе переключения вообще не исследовалась. Для заполнения этого пробела прослежена временная эволюция картины брэгговского и диффузного рентгеновского рассеяния классического релаксора $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ при $T = 175$ К в процессе многократного переключения направления постоянного внешнего поля $E = \pm 6.25$ кВ/см. Показано, что после включения поля происходит распад стеклоподобного состояния и формируется смешанная сегнето-стекольная фаза. При переключении знака поля наблюдается рост дипольно-стекольных корреляций, однако не обнаружены признаки возникновения неоднородного состояния, содержащего ограниченные области дипольно-стекольной и сегнетоэлектрической фаз. При переключении в первоначальное направление поля происходит быстрое формирование сегнетофазы, роста дипольно-стекольных корреляций не выявлено. При повторном переключении наблюдается уменьшение интенсивности брэгговского рассеяния, связанного с дальним порядком. Этот эффект можно предположительно связать с возникновением случайных слабо скоррелированных ионных смещений, нарушающих дальний порядок.

DOI: 10.31857/S0023476123600568, EDN: DOYPLN

ВВЕДЕНИЕ

Релаксоры представляют собой большую группу кислородно-октаэдрических соединений (преимущественно перовскитоподобных), отличительной особенностью которых является дисперсия диэлектрического отклика в интервале частот от микрогерц до терагерц. Эти материалы впервые были получены более 60 лет назад в лаборатории Г.А. Смоленского [1] (первоначально они были названы “сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом”). Классическим, наиболее исследованным релаксором является магнониобат свинца $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN). Он демонстрирует широкий, частотно зависимый максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ вблизи комнатной температуры, однако переход в сегнетоэлектрическое состояние не наблюдается. Детальный

анализ спектра диэлектрических потерь и нелинейного отклика позволяет сделать вывод о формировании стеклоподобной фазы ниже температуры фризинга $T_f \approx 240$ К [2].

Структурные исследования РМН показывают, что кристалл имеет кубическую симметрию вплоть до температуры жидкого гелия. При охлаждении ниже так называемой температуры Бернса [3] в кристалле возникает интенсивное критическое рассеяние [4], форма которого вдали от T_f описывается законом Орнштейна–Цернике:

$$I(q) = \frac{A}{q^2 + \kappa^2}.$$

Здесь q — модуль приведенного волнового вектора, κ — обратный радиус корреляции, A — константа. В области T_f возникает отклонение от указанного закона. При $q \gg \kappa$ можно записать $I(q) \sim$

$\sim q^{-\alpha}$. При $T \approx T_f$ параметр α меняет свое значение от ~ 2 , что соответствует обычным термодинамическим флуктуациям параметра порядка, до ~ 3.4 , что указывает на возникновение фрактальных кластеров [5]. Такой вид зависимости часто наблюдается в спиновых стеклах.

В целом в отсутствие приложенного постоянного электрического поля наблюдается тесная аналогия свойств релаксоров и спиновых (дипольных) стекол. Однако в достаточно сильных полях возникает существенное различие. При охлаждении PMN в полях больше порогового ($E_{cr} \approx 2.3$ кВ/см для направления поля вдоль оси (111)) происходит индуцированный переход в ромбоэдрическую полярную фазу [6, 7]. Эта фаза может быть охарактеризована как сегнетоэлектрическая, поскольку поляризация сохраняется при снятии поля. Исследования [7, 8] поведения PMN в электрических полях позволили получить фазовую диаграмму в координатах температура–поле. Была выявлена область, в которой фазовое состояние зависит от траектории в плоскости E – T . Большую часть измерений осуществляли ранее в режимах охлаждения или нагрева при фиксированных значениях поля. Наряду с этим проводили измерения, когда поле прикладывали к охлажденному образцу. В случае, когда поле прикладывали к кристаллу, находившемуся в стеклоподобном состоянии, возникала необычная кинетика [9]. На начальном этапе возникала логарифмическая релаксация диэлектрического отклика, а затем через время задержки t_{del} , зависящее от температуры и напряженности поля, происходил скачкообразный переход в сегнетофазу. Исследования рассеяния нейтронов в приложенных полях показали, что индуцированный переход в фазу с дальним порядком приводит к резкому росту интенсивности брэгговских отражений и ослаблению диффузного рассеяния, связанного с замороженными дипольно-стекловыми корреляциями [10] (отметим, что представленные в [11] экспериментальные данные совпадают с [10], но их не считают связанными с фазовым переходом. Рентгеноструктурные исследования в реальном времени подтвердили факт “задержанного” перехода и наличие участка логарифмического изменения электрострикционной деформации [12]. Исследования временной эволюции диффузного рассеяния не проводились.

Как отмечено выше, индуцированная полем фаза является сегнетоэлектрической, и поляризация и структурные искажения сохраняются после снятия поля, однако принципиальным оказывается проблема переключения знака поля. В какой-то момент поляризация становится равной нулю. Важен вопрос, возникает ли при этом вновь стеклоподобное состояние. В работе [13], выполненной с использованием комбинации ме-

тодов диэлектрической спектроскопии и атомной силовой микроскопии пьезоотклика, было выявлено, что в процессе переключения поляризации действительно формируется неполярная фаза, которая может быть охарактеризована как стеклоподобная.

Однако до сих пор отсутствуют какие-либо рентгено- или нейтроноструктурные исследования процессов электрического переключения в релаксорах. В настоящей работе проведены первые исследования временной эволюции дифракционной картины монокристалла PMN при приложении электрического поля и последующего многократного изменения его направления.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованный образец был вырезан из монокристалла PMN с помощью алмазного диска и имел форму пластины толщиной 300 мкм. На пластину напыляли электроды, включающие в себя слои хрома и золота толщиной 4 и 80 нм соответственно. Площадь электродов составила 5000 мкм². Нормаль к поверхности (направление приложения электрического поля) соответствовала кристаллографическому направлению [110]. Образец крепили в специально разработанной ячейке, детально описанной в [14]. Измерения рентгеновской дифракции проводили на дифрактометре Supernova. Использовали острофокусную рентгеновскую трубку (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71$ Å), двумерный позиционно-чувствительный детектор Atlas CCD Detector Agilent Technologies. Управление спектрометром и первичную обработку данных осуществляли с помощью программы CrysAlis [15].

Анализ результатов эксперимента проводили с использованием представления исходных данных в виде двумерных карт рассеяния, построенных в координатах $\pi - 2\theta$, θ – угол Брэгга. Координата π определяет положение пика (угол поворота) в собственных полярных координатах матрицы детектора. Для ускорения и упрощения дальнейших расчетов было проведено интегрирование интенсивности рассеяния вдоль сканирующей оси гониометра путем последовательного сложения дифракционных картин. Для каждого отражения суммирование осуществлялось в узком диапазоне углов вращения. Таким образом, каждая из полученных $\pi - 2\theta$ -карт (карт рассеяния) соответствовала распределению интенсивности вблизи какого-либо одного брэгговского отражения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Образец PMN предварительно нагревали до 450 K, что обеспечивало воспроизводимость результатов, после чего охлаждали до температуры 175 K, при которой проводили все измерения.

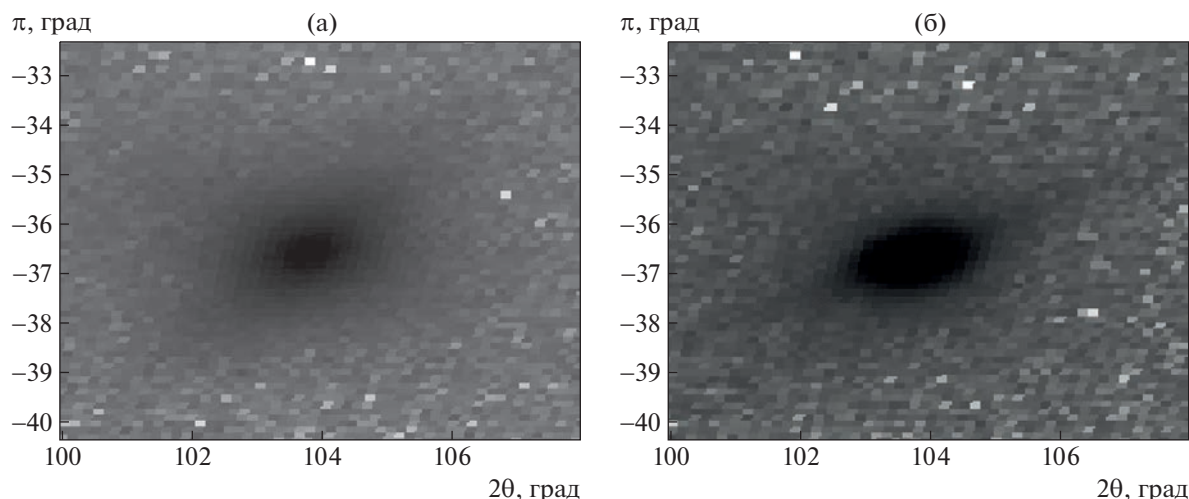


Рис. 1. Двумерные π – 2θ -карты отражения 140 перед включением поля (а) и через 10800 с после включения поля (б).

Каждый набор данных включал в себя 180 фреймов, время экспозиции 2 с. Каждый фрейм снимали дважды для снижения вклада шумов детектора. Таким образом, измерение одного набора данных занимало 720 с. После стабилизации температуры проводили первые три измерения, после чего к образцу прикладывали постоянное электрическое поле 6.25 кВ/см.

Момент первого приложения положительного напряжения в дальнейшем будем считать нулевым ($t = 0$). Переключение поля проводили в моменты $t_1 = (+/-)$, $t_2 = (-/+)$ и $t_3 = (+/-)$. Измерения были завершены в момент времени $t_4 = 126\,000$ с. Таким образом, можно выделить четыре временных интервала: I – $0-t_1$, II – t_1-t_2 , III – t_2-t_3 , IV – t_3-t_4 . Ограниченный объем данных в наборе делал невозможной сколько-нибудь полную трехмерную реконструкцию обратного пространства. В связи с этим для анализа данных использовали π – 2θ -карты. На рис. 1а приведены карты для отражения 140 перед включением поля и на рис. 1б – через 10800 с после включения поля. На рис. 1а хорошо видно характерное для стеклоподобной фазы диффузное рассеяние, окружающее брэгговский пик, которое существенно ослабевает после включения поля. Карты рассеяния были получены для окрестностей 12 узлов обратной решетки. Во всех случаях наблюдались усиление брэгговских пиков и ослабление диффузного рассеяния, что согласуется с результатами [10, 11]. В настоящей работе появления сильных полос диффузного рассеяния, описанных в [16] в случае охлаждения PMN в электрическом поле, не наблюдали.

Для дальнейшего анализа использовали одномерные зависимости интенсивности рассеяния $I(2\theta)$, получаемые путем интегрирования двумер-

ных карт π – 2θ по углу π . На рис. 2 показана временная эволюция формы линии этих зависимостей в интервале I – она быстро меняется в первые 6000 с, после чего изменения становятся менее явными. Зависимости $I(2\theta)$ были аппроксимированы суммой вкладов брэгговского пика, описываемого функцией Гаусса, и диффузного рассеяния, описываемого функцией Лоренца:

$$I(2\theta) = G \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{\Delta_G}\right)^2\right] + \frac{L\Delta_L^2}{(2\theta - 2\theta_0)^2 + \Delta_L^2}.$$

Здесь G – пиковая интенсивность гауссиана, $2\theta_0$ – положение максимума пика, одинаковое для брэгговской и диффузной компонент, $\Delta_G = 0.37^\circ$ – ширина гауссовой линии, которую считали постоянной и равной аппаратному разрешению, L – пиковая интенсивность лоренциана, Δ_L – параметр, характеризующий ширину лоренцевой линии. Лоренцева компонента описывает ближний порядок смещений атомов (в первую очередь свинца) [17], который может быть пересчитан в усредненный радиус корреляции этих смещений:

$$r_c = [(4\pi/\lambda) \cos \theta (\Delta_L/2)]^{-1}.$$

Величина r_c получается в результате усреднения по углам вращения анизотропной картины диффузионного рассеяния и не является истинным радиусом корреляции. Более того, ввиду анизотропии диффузного рассеяния оказывается невозможным учет аппаратного разрешения. Однако эта величина хорошо отражает качественные изменения реальной корреляционной длины.

Как было отмечено ранее, приложение электрического поля к находящемуся в стеклоподобном состоянии образцу сначала вызывает логарифмическое

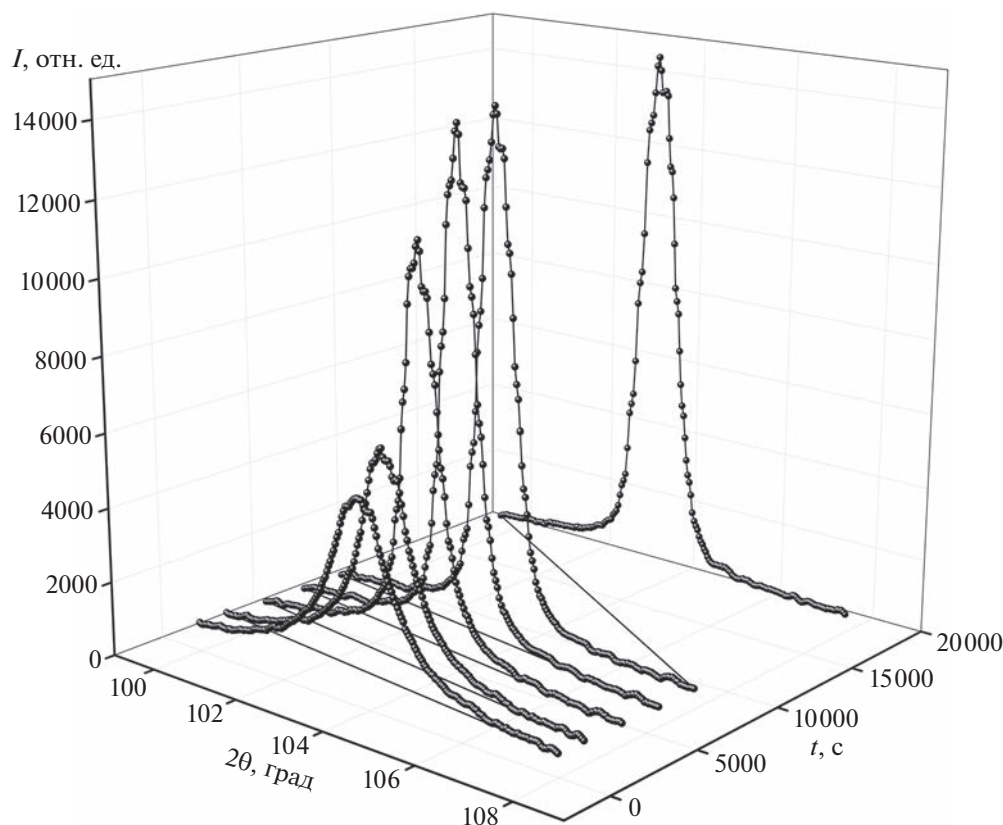


Рис. 2. Временная эволюция одномерных зависимостей интенсивности рассеяния $I(2\theta)$, полученных путем интегрирования двумерных карт $\pi-2\theta$ по углу π в первые 20000 с.

рифмически медленное изменение диэлектрического отклика [9] и появление зародышей сегнетофазы размером $\sim 16 \text{ \AA}$ [12]. Этот период составляет время τ_w , зависящее от температуры и напряженности приложенного поля, после чего начинается растянутый во времени переход первого рода в сегнетофазу. В настоящем исследовании τ_w составляет ~ 1 с и не попадает во временную шкалу эксперимента.

На рис. 3 показана временная зависимость величин G и L и радиуса корреляции r_c . Моменты переключения обозначены тонкими вертикальными линиями, отмечены номера интервалов и знак приложенного поля. Приложение поля приводит к росту интенсивности брэгговского рассеяния и уменьшению интенсивности диффузного рассеяния, что говорит о постепенном переходе из стекольной фазы в сегнетоэлектрическую. Значение G выходит на насыщение через ~ 6000 с, интенсивность диффузного рассеяния и значение r_c достигают минимума. С этого момента происходит своеобразное “старение”. Интенсивность брэгговского рассеяния меняется слабо, в то же время растут пиковая интенсивность диффузного рассеяния и величина r_c . Пик диффузно-

го рассеяния уширяется, и интегральная интенсивность меняется слабо.

При переключении знака поля существенные изменения брэгговского и диффузного рассеяния наступают с задержкой $t_{w1} \sim 12000$ с. До этого момента наблюдается некоторое уширение пика диффузного рассеяния (уменьшение r_c). Через t_{w1} начинает уменьшаться интенсивность брэгговского рассеяния и расти диффузное рассеяние с одновременным ростом радиуса корреляции r_c . Пиковая интенсивность L выходит на насыщение приблизительно через 23000 с после переключения знака поля, одновременно возникает небольшой скачок на зависимости $G(t)$. Интенсивность брэгговского рассеяния продолжает уменьшаться до момента t_2 , когда знак поля вновь меняется на положительный.

В третьем цикле наблюдается поведение, качественно аналогичное первому: в первые 6000 с происходит рост интенсивности брэгговского рассеяния с незначительным ослаблением диффузного рассеяния, затем обе величины стабилизируются.

Четвертый цикл существенно отличается от второго. Непосредственно после переключения начинается ослабление брэгговского рассеяния и

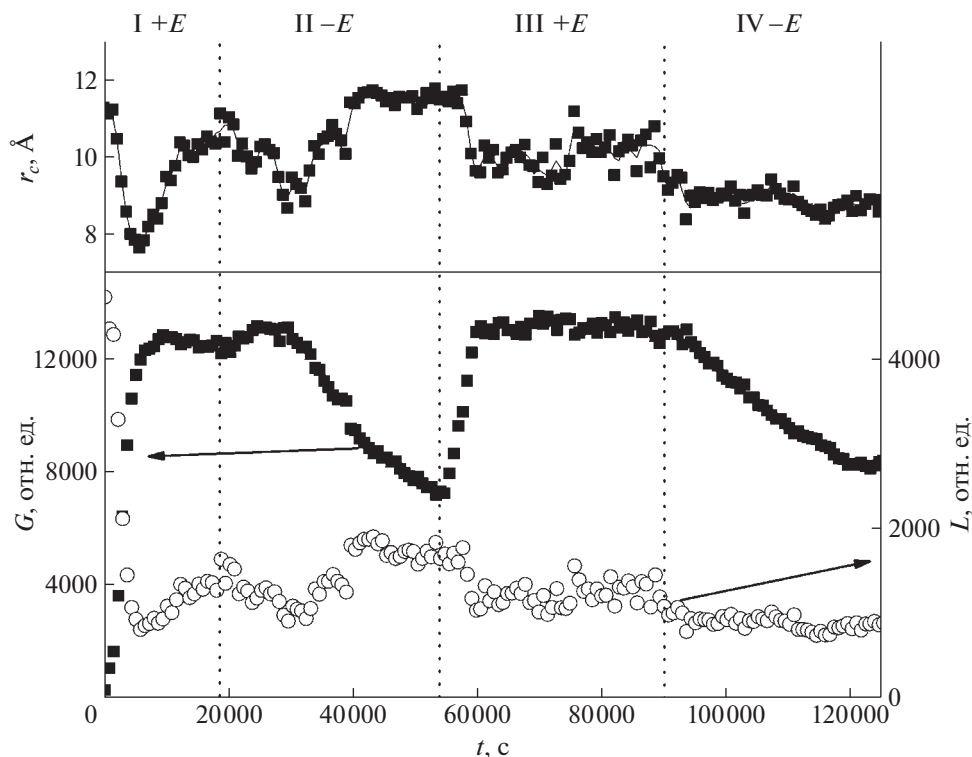


Рис. 3. Временная зависимость пиковых интенсивностей брэгговского G (1) и диффузного рассеяния L (2) и радиуса корреляции r_c . Моменты переключения обозначены тонкими вертикальными линиями, отмечены номера интервалов и знак приложенного поля.

скачкообразно уменьшается интенсивность диффузного рассеяния, которое затем стабилизируется, одновременно уменьшается радиус корреляции, который также быстро теряет зависимость от температуры. Приблизительно через 30 000 с интенсивность брэгговского рассеяния проходит через минимум и начинает возрастать.

ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим физический смысл возможных изменений интенсивностей брэгговского и диффузного рассеяния в релаксоре. Все наблюдаемые брэгговские пики существуют в параэлектрической, стеклоподобной и сегнетофазах. В стеклоподобной фазе интенсивность отражений сильно ослаблена из-за замороженного беспорядка, что можно рассматривать как аналог статического фактора Дебая–Уоллера. Приложение электрического поля разрушает беспорядок и приводит к росту интенсивностей брэгговских отражений [10, 11]. Диффузное рассеяние описывается с помощью фурье-образа парного коррелятора смещений. Оно не может быть соотнесено с компактными полярными областями, поскольку форма пика Лоренца соответствует рассеянию на фрактальных объектах.

Анализируя описанные выше данные, можно предположить два варианта: стекловидная фаза сохраняется в доменных границах, и возникает гетерогенная ситуация; либо формируется смешанная сегнетостекловидная фаза [18–20], в которой сосуществуют дальний сегнетоэлектрический порядок и замороженные дипольно-стекловидные корреляции.

В гетерогенной модели величину G качественно можно рассматривать как сумму вкладов рассеяния на сегнето- и стеклоподобной фазах, умноженных на соответствующие концентрации. Однако количественно эти концентрации не могут быть определены, поскольку интенсивности пиков стеклоподобной фазы, безусловно, модифицируются под действием поля. В сегнетостекловидной модели понятие концентрации фаз исчезает, и можно говорить лишь о росте или уменьшении степени беспорядка в кристалле.

Очевидно, что за первые 6000 с реализуется неоднородное состояние. Выполняется своего рода “правило сумм”, когда ослабление диффузного рассеяния компенсируется ростом интенсивности брэгговского рассеяния. Однако возникающее после этого состояние с большей вероятностью можно охарактеризовать как сегнетостекловидное. Действительно, трудно ожидать, что после формирования сегнетофазы в значительной концентрации

происходит ее распад при сохранении приложенного поля. Нельзя говорить и о приэлектродных эффектах, так как образец имел форму стержня с электродами на его концах, а рентгеновским пучком засвечивалась только центральная часть стержня. Как отмечено выше, при $t > 6000$ с происходит старение сформированной сегнетостекольной фазы. Аналогия этого процесса со старением релаксоров без приложения поля [21] проявляется в восстановлении состояния, сформированного при первичном возникновении сегнетостекольной фазы, после переключения знака поля. Это явление аналогично процессам восстановления не состаренной фазы после скачкообразного изменения температуры (rejuvenation) [22].

Падение интенсивности брэгговского рассеяния и рост интенсивности диффузного рассеяния можно связать с ростом дипольно-стекольных корреляций в сегнетостекольной фазе. Из сравнения интенсивностей в этом цикле с этапом первоначального формирования сегнетофазы видно, что неоднородное состояние не возникает. Невозможно однозначно описать причину падения интенсивности брэгговского рассеяния после стабилизации диффузного рассеяния (такой же эффект наблюдается в четвертом цикле). Было проанализировано поведение интенсивностей в окрестности 12 узлов обратной решетки, описанное поведение наблюдалось во всех случаях. Эффект был максимальным в случае отражений с большими волновыми векторами. Это делает маловероятной связь обнаруженного эффекта с перестройкой доменной структуры при поляризации. Наиболее реалистично появление в процессе переполяризации нескоррелированных или слабо скоррелированных ионных смещений, дающих практически нерегистрируемый вклад в диффузное рассеяние, но приводящих к существенному росту статического фактора Дебая–Уоллера.

Структурные перестройки, наблюдаемые в третьем цикле, сходны с первым, однако диффузное рассеяние становится очень слабым, и процессы старения не наблюдаются. В результате формируется сегнетофаза со слабо выраженными дипольно-стекольными корреляциями. В четвертом цикле диффузное рассеяние еще больше ослабевает и перестает зависеть от времени. Весьма вероятно, что в этом случае наблюдается обычное термодиффузное рассеяние, связанное с существованием низколежащих акустических фоновых ветвей. Как отмечалось выше, падение интенсивности брэгговского рассеяния связано с возникновением слабо скоррелированных случайных смещений, постепенно исчезающих на больших временах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования временной эволюции брэгговского и диффузного рассеяния в монокристалле PMN в процессе электрического переключения показали следующие результаты.

Начальное разрушение сегнетофазы происходит через неоднородное состояние, в котором сосуществуют области сегнетофазы и стеклоподобной фазы. В результате возникает сегнетостекольная фаза, где сосуществуют дальний сегнетоэлектрический порядок и замороженные дипольно-стекольные корреляции.

После завершения формирования сегнетостекольной фазы происходит ее старение, существенно усиливаются дипольно-стекольные корреляции и возрастает радиус корреляции. При переключении знака поля сначала восстанавливается состояние, возникшее до старения, а затем постепенно усиливаются корреляции и растет радиус корреляции. Существенно ослабевает брэгговское рассеяние, что можно соотнести с формированием слабо скоррелированных случайных смещений.

При возврате к первоначальному знаку поля формируется практически полностью упорядоченное сегнетоэлектрическое состояние. При повторном переключении знака признаков формирования сегнетостекольного состояния не наблюдается, однако брэгговское рассеяние вновь ослабевает.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-12-00328, <https://rscf.ru/project/22-12-00328/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И., Попов С.Н. // ФТТ. 1960. Т. 2. № 11. С. 2906.
2. Colla E.V., Koroleva E.Y., Okuneva N.M., Vakhrushev S.B. // J. Phys. Condens. Matter. 1992. V. 4. № 13. P. 3671. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/13/026>
3. Burns G., Scott B.A. // Solid State Commun. 1973. V. 13. № 3. P. 423. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(73\)90622-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(73)90622-4)
4. Вахрушев С.Б., Квятковский Б.Е., Малышева Р.С. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 51. № 12. С. 2142.
5. Vakhrushev S.B., Nabereznov A.A., Sinha S.K. // J. Phys. Chem. Solids. 1996. V. 57. № 10. P. 1517. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(96\)00022-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(96)00022-4)
6. Ye Z.G., Schmid H. // Ferroelectrics. 1993. V. 145. № 1. P. 83. <https://doi.org/10.1080/00150199308222438>
7. Колла Е.В., Вахрушев С.Б., Королева Е.Ю., Окунева Н.М. // ФТТ. 1996. Т. 38. № 7. С. 2183.
8. Zhao X., Qu W., Tan X. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. № 10. P. 104106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.104106>
9. Colla E.V., Koroleva E.Y., Okuneva N.M., Vakhrushev S.B. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 9. P. 1681. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.1681>

10. *Vakhrushev S.B., Kyvatkovsky B.E., Naberezhnov A.A.* // *Ferroelectrics*. 1989. V. 90. № 1. P. 173.
<https://doi.org/10.1080/00150198908211287>
11. *Stock C., Xu G., Gehring P.M.* // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 76. № 6. P. 064122.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.064122>
12. *Vakhrushev S.B., Kiat J.M., Dkhil B.* // *Solid State Commun.* 1997. V. 103. № 8. P. 477.
[https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(97\)00222-6](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(97)00222-6)
13. *Вакуленко А.Ф., Вахрушев С.Б., Королева Е.Ю.* // *ФТТ*. 2020. Т. 62. № 10. С. 1670.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2020.10.49917.103>
14. *Удовенко С.А., Чернышов Д.Ю., Андроникова Д.А.* // *ФТТ*. 2018. Т. 60. № 5. С. 960.
15. *Rigaku O.D.* // *Rigaku Oxford Diffraction Ltd.* 2015, Yarnton, Oxfordshire, England.
16. *Xu G., Zhong Z., Bing Y.* // *Nat. Mater.* 2006. V. 5. № 2. P. 134.
<https://doi.org/10.1038/nmat1560>
17. *Кривоглаз М.А.* Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. Киев: Наук. думка, 1984. 287 с.
18. *Glinchuk M.D., Farhi R.* // *J. Phys. Condens. Matter*. 1996. V. 8. № 37. P. 6985.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/8/37/019>
19. *Glinchuk M.D., Eliseev E.A., Stephanovich V.A., Hlilczek B.* // *Ferroelectrics*. 2001. V. 254. № 1. P. 13.
<https://doi.org/10.1080/00150190108214983>
20. *Bokov A.A., Ye Z.G.* // *Reentrant phenomena in relaxors. Nanoscale Ferroelectrics and Multiferroics: Key Processing and Characterization Issues, and Nanoscale Effects*, 2016. P. 729.
<https://doi.org/10.1002/9781118935743.ch23>
21. *Chao L.K., Colla E.V., Weissman M.B.* // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 74. № 1. P. 014105.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.014105>
22. *Dupuis V., Vincent E., Alba M., Hammann J.* // *Eur. Phys. J. B*. 2006. V. 29. P. 19.
<https://doi.org/10.1140/epjb/e2002-00257-y>

ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ ИМПУЛЬСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ НИОБАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ

© 2023 г. Н. Н. Большакова¹, А. В. Бурцев², Б. Б. Педько¹, Е. М. Семенова^{1,*}

¹Тверской государственный университет, Тверь, Россия

²ООО “Альтоника”, Москва, Россия

*E-mail: semenova.em@tversu.ru

Поступила в редакцию 06.02.2023 г.

После доработки 06.02.2023 г.

Принята к публикации 10.04.2023 г.

Приведены краткий аналитический обзор литературных данных по скачкообразным процессам переключения классических сегнетоэлектриков и новые экспериментальные результаты исследования термоиндуцированных импульсных процессов в кристаллах группы сегнетоэлектрика-релаксора ниобата бария-стронция. На основании данных спектрального анализа параметров импульсных процессов рассмотрены механизмы их возникновения в различных интервалах температур.

DOI: 10.31857/S0023476123600581, EDN: DPTYWD

ВВЕДЕНИЕ

Обнаружение импульсных процессов вблизи фазовых переходов кристаллов триглицинсульфата (ТГС) и титаната бария (BaTiO_3) в отсутствие внешних электрических полей положило начало изучению разновидности эффекта Баркгаузена — теплового эффекта Баркгаузена (ТЭБ) [1]. Наиболее интенсивное следование импульсов переключения кристаллов наблюдалось в температурных интервалах сегнетофазы в области фазовых переходов. Полярность импульсов позволяла судить о переключении доменов одного или противоположных направлений вектора спонтанной поляризации в зависимости от степени униполярности кристаллов. Это позволило предложить ТЭБ в качестве метода исследования процессов термоиндуцированного переключения сегнетоэлектрических кристаллов [2].

Попытка анализа параметров импульсов и их связи с механизмами переключения кристаллов реализована только для процессов переключения, индуцированных электрическим полем [3]. Было установлено, что информация об амплитудах и длительностях импульсов, а также их числе позволяет оценить следующие параметры: средний размер скачка переключения; объем кристалла, переполяризующийся при одном скачке; часть общего объема, переполяризующегося скачками.

Величиной (размером) скачка Баркгаузена в сегнетоэлектриках [3] называют изменение ΔP

дипольного электрического момента образца при одном скачке. Очевидно ΔP определяется объемом переполяризующейся области Δv и величиной спонтанной поляризации кристалла P_s . В первом приближении, представляя импульс напряжения от скачка в виде треугольника, для величин ΔP и Δv в [3–5] приводятся формулы

$$\Delta P = \frac{U\tau}{2R}d, \quad (1)$$

$$\Delta v = \frac{U\tau d}{4RP_s}, \quad (2)$$

где U — амплитуда импульса напряжения на входе усилителя, τ — длительность импульса, R — сопротивление входа усилителя, d — толщина образца, P_s — спонтанная поляризация.

В дальнейшем было показано, что импульс от скачка переключения разбивается на две части: нарастающую, соответствующую самому скачкообразному процессу, и спадающую, обусловленную переходными процессами в измерительной RC -цепи установки, применяемой для исследования [5]. С учетом этого для размера скачка ΔP было получено более точное соотношение

$$\Delta P = \frac{Ut_0d}{R[1 - \exp(-t_0/RC)]}, \quad (3)$$

где t_0 — длительность нарастающей части импульса, C — емкость образца во время скачка, остальные величины те же, что и в формуле (1).

Вопрос о механизмах возникновения скачков Баркгаузена в классических сегнетоэлектриках рассмотрен в [3]. Скачкообразная переориентация спонтанной поляризации в некотором объеме кристалла, т.е. скачки Баркгаузена, могут иметь несколько причин: зародышеобразование, скачкообразное движение доменных стенок и смыкание доменных границ.

Кристаллы твердых растворов ниобата бария-стронция (SBN) относятся к сегнетоэлектрикам-релаксорам и отличаются высокими значениями электрооптических, пьезоэлектрических, пьезоэлектрических коэффициентов и т.д. При комнатной температуре SBN имеет тетрагональную структуру вольфрамовой бронзы [6]. Свойства кристаллов SBN (такие, как сильная зависимость оптических и диэлектрических свойств от вводимых примесей) делают его одним из наиболее перспективных материалов для различных применений, а подбор лигандов является одной из актуальных задач при модификации свойств. В частности, введение примесей в конгруэнтный состав $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ приводит к высокой фоторефрактивной чувствительности и ярко выраженному электрооптическому эффекту.

Сегнетоэлектрики-релаксоры, к которым относятся кристаллы твердых растворов SBN, являются существенно неоднородными системами с разупорядоченной структурой и совокупностью новых уникальных физических свойств. По этой причине особое значение приобретает детальное исследование процессов переключения кристаллов SBN [7]. Обнаружение нанодоменной структуры в этих материалах позволяет не только расширить их практическое применение, но и предложить механизмы переключения, не свойственные классическим сегнетоэлектрикам [8–10].

Цель настоящей работы — систематическое исследование термоиндуцированных импульсных процессов в кристаллах номинально чистого SBN и легированного примесями Ce, Cr, Eu и Rh, а также анализ параметров этих процессов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являлись кристаллы номинально чистого и примесного $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$: SBN:0.61, SBN:0.61-Ce, SBN:0.61-Cr, SBN:0.61-Eu, SBN:0.61-Rh, выращенные методом Чохральского в Институте физики Университета г. Оснабрюк (Германия). Исследования проводены методом ТЭБ [11]. Интенсивность импульсных процессов оценивали по скорости следования скачков ТЭБ. Температуру образцов изменяли непрерывно с постоянной скоростью $\sim 0.7 \text{ K s}^{-1}$ и контролировали медькон-

стантановой термопарой с погрешностью, не превышающей 0.1 К. Исследования проводили в интервале температур 280–480 К, что на температурной шкале выше положения точки максимума температурной зависимости диэлектрической проницаемости.

Согласно литературным данным время протекания импульса переполаризации $\sim 10^{-5}$ с. Запись импульсов осуществляли на частоте АЦП 1–2 МГц, что обеспечивает регистрацию 10^2 значений сигнала за время импульса. Для инициирования процессов переключения кристаллы подвергались воздействию внешнего электрического поля, существенно меньшего коэрцитивного, напряженностью не выше 10^5 В·м^{-1} . Электрические импульсы поступали на вход высокоскоростного операционного усилителя, а после усиления фиксировались платой АЦП L-783. Обработку данных, зафиксированных АЦП, проводили с помощью программного обеспечения, разработанного авторами. Результаты обработки позволили получить спектры распределения числа импульсов по их амплитудам, длительностям и объемам переключавшихся областей при одиночных импульсах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Установлено, что возбуждение электрических импульсов ТЭБ, обусловленных нагреванием образца, в кристаллах SBN происходит только при условии приложения к кристаллу интенсифицирующего внешнего постоянного электрического поля, существенно меньшего коэрцитивного. Зависимость скорости следования импульсов переполаризации от температуры для номинально чистых и примесных кристаллов SBN во всем интервале исследованных температур в большинстве случаев имеет три максимума (рис. 1). Эти аномалии соответствуют трем температурным интервалам: 1 — области протекания импульсных процессов переключения в кристалле ниже точки, соответствующей положению максимума температурной зависимости диэлектрической проницаемости (T_{em}); 2 — окрестности температуры, близкой к T_{em} ; 3 — области протекания импульсных процессов выше T_{em} . Наличие третьей области не характерно для сегнетоэлектрических кристаллов и может быть объяснено релаксорными свойствами SBN. Так, для кристаллов номинально чистого SBN ярко выражена вторая область и менее — первая и третья. Отжиг и поляризация образцов чистого SBN приводят к увеличению интенсивности следования импульсов в первой и третьей областях и значительному уменьшению — во второй.

Введение примесей смещает температурные интервалы, соответствующие максимумам температурных зависимостей скорости следования импульсов, в сторону низких температур. Вели-

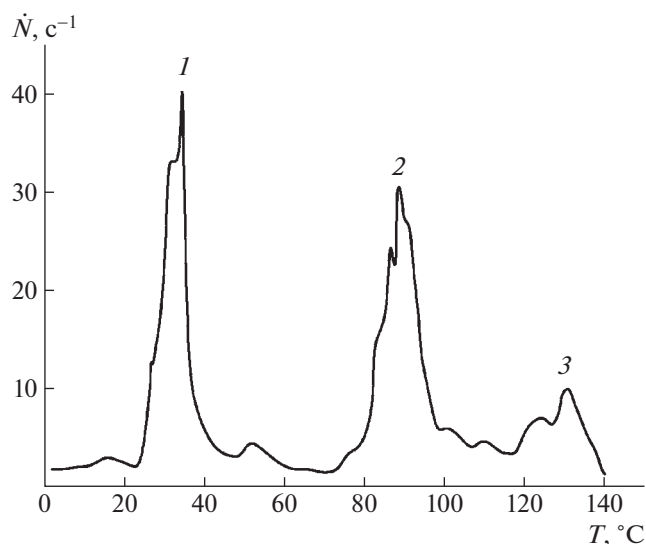


Рис. 1. Типичная температурная зависимость скорости следования термоиндуцированных импульсов переключения, полученная для кристалла SBN:0.61 с примесью 500 ppm Ce. Выделены три области максимальной интенсивности следования импульсов.

чины смещения соответствуют сдвигам температур, определенным по максимумам температурной зависимости диэлектрической проницаемости T_{em} [12].

В случае кристаллов SBN, легированных Ce, характерно наличие всех трех областей (рис. 1), при этом отжиг образцов с последующей их поляризацией приводит к исчезновению второго интервала аномалий. Для кристаллов SBN, содержащих примесь Sr, наблюдается слияние второй и третьей областей в одну, а отжиг и поляризация приводят к увеличению интенсивности импульсов в первой. Образцы SBN с примесью Rh характеризуются наличием первой и второй областей, а кристаллы, легированные Eu, содержат все три диапазона аномалий.

Анализ результатов исследований показал, что многообразие импульсов переключения для всех исследуемых кристаллов можно разделить на несколько видов: типичный импульс (рис. 2а), двойной (рис. 2б) и биполярный (рис. 2в) [13]. При этом все они в той или иной степени характерны для всех кристаллов — как номинально чистых SBN, так и легированных.

В высокотемпературной области наблюдаются преимущественно биполярные импульсы, что можно объяснить как процессом образования и прораствания зародыша, так и “схлопыванием” домена сегнетофазы (в парафазе) с последующей релаксацией экранирующего заряда. Согласно [8] в кристаллах SBN существуют нанодоменные состояния. В [9, 10] отмечена возможность суще-

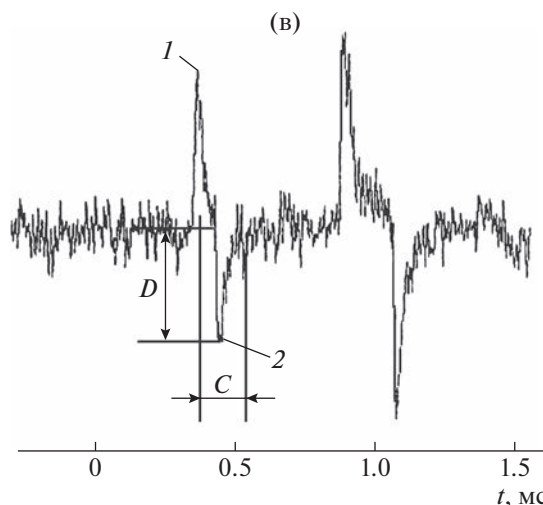
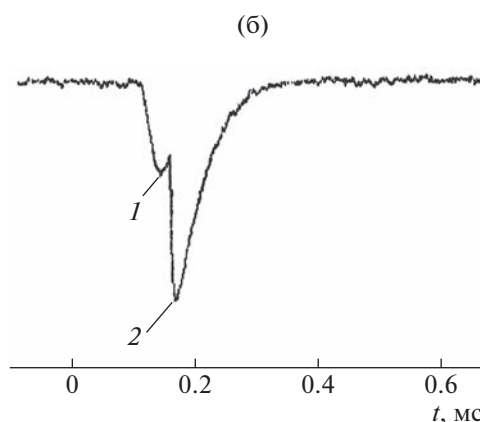
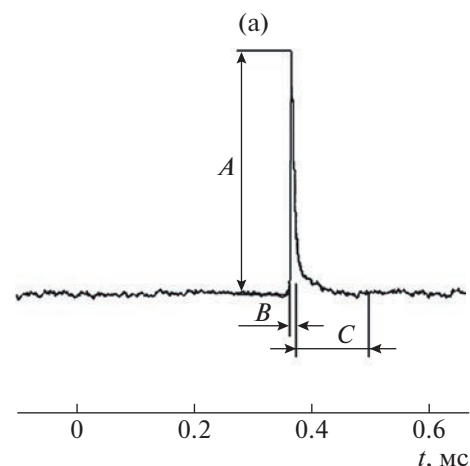


Рис. 2. Типичные формы термоиндуцированных импульсов переключения кристаллов группы SBN: а — деполяризованный SBN:Ce:Cr 500 + 500 ppm, полярный срез ($T \approx 80^\circ\text{C}$, A — амплитуда скачка, B — время скачка, C — время релаксации сигнала; одно деление оси соответствует 0.04 мс); б — двойной импульс, деполяризованный SBN:Ce 500 ppm, полярный срез ($T \approx 82^\circ\text{C}$, 1 — первый экстремум, 2 — второй экстремум; одно деление оси соответствует 0.04 мс); в — биполярный импульс, SBN:Ce 500 ppm, полярный срез, отоженный и поляризованный ($T \approx 83^\circ\text{C}$, 1 — скачок переполаризации, 2 — релаксирующий заряд, D — глубина релаксации; одно деление оси соответствует 0.1 мс) [13].

Таблица 1. Параметры импульсов переключения кристаллов SBN

Параметры импульса	SBN: 0.61	SBN: 0.61-Ce	SBN: 0.61-Cr	SBN: 0.61-Eu	SBN: 0.61-Rh
Максимальная амплитуда, мВ	1.5	2.5	0.4	1.5	1.25
Максимальное время, мс	5.0	40.0	1.1	0.2	0.15

ствования групп нанодоменов, организованных в полярные микроразмерные области, которые могут быть перестроены внешними воздействиями. Исследования, проведенные в данной работе, указывают на то, что такие состояния реализуются вплоть до температур, превышающих на 30–50 К температуру, соответствующую положению максимума температурной зависимости диэлектрической проницаемости T_{em} . Биполярные импульсы выше температуры T_{em} могут быть связаны с распадом упорядоченного сегнетоэлектрического состояния в этих микродоменах (10^{-5} м) и их переходом в параэлектрическую фазу с разупорядоченной нанодоменной структурой.

В данной работе для образцов всех составов определены формы и основные параметры импульсов изменения электрического состояния: амплитуда и длительность. Можно выделить основные формы импульсов, наличие которых говорит о существовании как минимум двух механизмов импульсного изменения электрического состояния кристаллов. К первому отнесены сегнетоэлектрические механизмы: зародышеобразование и движение доменной стенки. Второй механизм связывается с релаксационными свойствами кристаллов SBN.

Существование различных форм импульсов говорит о возможных механизмах протекания процессов переключения. Одиночные импульсы могут быть обусловлены возникновением зародышей новой фазы в объеме кристалла. При этом возникновение нескольких пиков на фронтах нарастания и спада временных зависимостей для данных импульсов объясняется протеканием многократных процессов зародышеобразования. В течение малого промежутка времени (порядка продолжительности импульсов переполаризации) процессы идут друг за другом с последующим сливанием зародышей в один домен.

Причиной возникновения пологого фронта спада для одиночных импульсов может служить движение доменных стенок в кристалле. Фронт спада обеспечивается экранированием спонтанной поляризации, приводящим кристалл в новое равновесное состояние. Таким образом, данный механизм должен быть более выражен для кристаллов с фоторефрактивными примесями. Возникновение нескольких экстремумов на фронтах нарастания и спада данных импульсов в этом случае может быть объяснено как движение доменной стенки, связанное с переориентацией нанодомен-

ных областей на границе двух макроскопических доменов. При этом нанодоменность включается в объем основного домена, т.е. микроскопическое движение стенок связано с переориентацией ансамблей нанодоменных областей. Граница микроскопического домена просто меняет свое место расположения, а не испытывает скачкообразное движение, характерное для сегнетоэлектрических кристаллов. Вероятно, что и прорастание доменов в направлении полярной оси также связано с процессом переориентации поляризации в нанодоменных областях, объединением их в ансамбли и присоединением к объему основного домена. Такой механизм реализуется при температурах, лежащих выше температуры, соответствующей максимуму диэлектрической проницаемости, и является проявлением релаксационных свойств кристаллов SBN. Возникновение биполярных импульсов переполаризации кристалла может быть объяснено как процессом прорастания зародыша, так и “схлопыванием” домена сегнетофазы (в парафазе) с последующей релаксацией экранирующего заряда по нанодоменному механизму.

Результаты исследования параметров импульсов обрабатывали статистическими методами. В табл. 1 приведены характеристики одиночных импульсов переключения, возникающих при нагреве полярных срезов кристаллов SBN, номинально чистых и с примесями металлов, концентрации которых не превышали 2000 ppm. Кристаллы отожигались и поляризовались в процессе охлаждения от температуры, превышающей T_{em} .

На основании анализа результатов исследования сделан ряд выводов о топографии импульсов переключения, возникающих при термическом воздействии на кристалл в области температур ниже T_{em} . Оказалось, что примесь Cr изменяет время протекания импульсов переключения, уменьшает амплитуду и длительность импульсов переполаризации; введение примеси Ce приводит к увеличению амплитуды импульсов переключения и времени их следования. Для больших концентраций этих примесей (более 4000 ppm) максимальное изменение как дипольного электрического момента образцов, так и объем переполаризуемой области увеличивается на 2 порядка. Примеси Rh и Eu практически не влияют на амплитуду импульсов, но уменьшают их длительность. Влияние примеси Eu на указанные параметры импульсов более выражено. Заметим, что поляризация образцов SBN всех составов, как

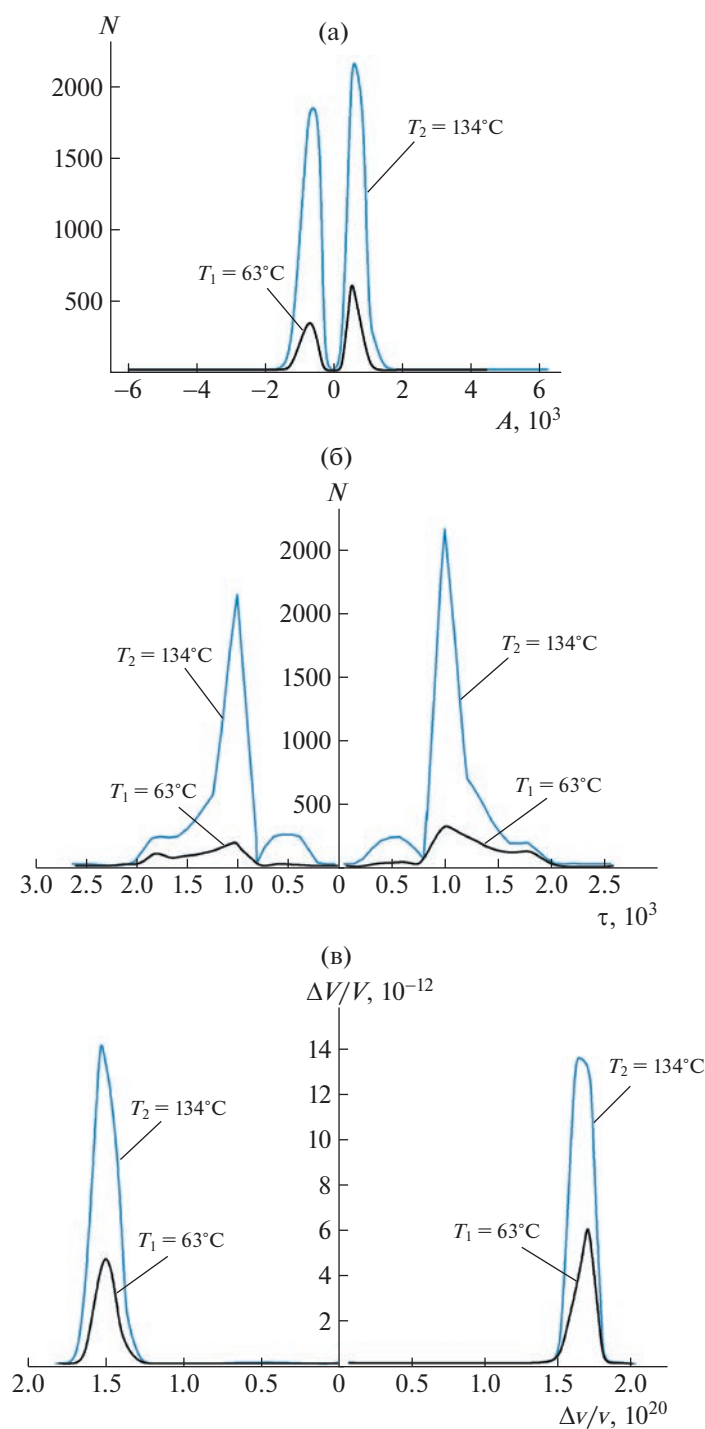


Рис. 3. Типичные диаграммы распределения (в условных единицах) для кристалла SBN с примесью 500 ppm Ce: числа импульсов по величине объема (амплитуды) одиночного импульса (а), числа импульсов по продолжительности следования отдельного импульса (б), переключающегося в кристалле объема от объема отдельного импульса (в).

правило, приводит к увеличению амплитуды и продолжительности импульсов переполаризации.

Выявлено наличие метастабильных состояний кристаллов, не подвергавшихся длительное время нагреву или охлаждению либо подвергавшихся циклическим температурным внешним воздей-

ствиям. Кристаллы после нескольких циклических нагревов “запирались” и прекращали реагировать на циклический нагрев. Спустя несколько суток эффект исчезал. Это может быть связано с появлением новых установившихся состояний экранирования спонтанной поляризации.

Анализ экспериментальных данных позволил получить характерные распределения параметров импульсов переключения для кристалла SBN с примесью 500 ppm Се при температурах 63 и 134°С (рис. 3) [14]. Из рис. 3а видно, что в спектре распределения числа импульсов по величине амплитуды одиночных импульсов имеется один максимум. При увеличении температуры число импульсов ТЭБ, соответствующих экстремуму, возрастает, а амплитуда отдельных импульсов уменьшается, т.е. уменьшается их объем.

Из рис. 3б следует, что в каждой температурной области наблюдаются импульсы различной длительности и имеется несколько максимумов на распределении по их продолжительности. Число таких максимумов соответствует числу экстремумов на температурной зависимости скорости следования термоактивированных импульсов для данного кристалла (рис. 1). Проявление этих экстремумов при изменении температуры образца тоже повторяет поведение температурной зависимости скорости следования скачков переключения $\dot{N}(T)$, когда каждому температурному интервалу отвечает один из экстремумов распределения (рис. 3б). Это позволяет связать число таких экстремумов с определенными механизмами переключения в ТЭБ.

Диаграмма распределения переключающегося в кристалле объема (рис. 3в) от объема отдельного импульса имеет единственный экстремум, что указывает на то, что при определенной температуре существует основной механизм импульсов переключения. Отметим, что во всех температурных областях имеются импульсы ТЭБ с иными параметрами, но они не вносят значительного вклада в общий переключающийся объем. Зависимость, приведенная на рис. 3в, указывает на то, что максимальный объем кристалла, переключаемый за счет наличия термоактивированных импульсов, смещается при увеличении температуры в сторону более кратковременных импульсов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных результатов позволяет утверждать, что (в отличие от устоявшейся точки зрения) переключение основного объема сегнетоэлектрика-релаксора может осуществляться по механизмам, не отвечающим за возникновение

основного числа импульсов переполаризации. Механизм возникновения импульсов переполаризации меняется с изменением температуры и вида вводимой примеси. Существует преобладающий процесс переключения, соответствующий определенному температурному интервалу и типу примеси в кристалле. В высокотемпературной области выше температуры, соответствующей положению пика диэлектрической проницаемости, появляются импульсы изменения электрического состояния кристаллов SBN, которые объясняются только с учетом релаксорных свойств этого материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудяк В.М., Богомолов А.А., Шувалов Л.А. // Тезисы IV Всесоюзной конференции по физике сегнетоэлектриков. 1968. Рига. С. 96.
2. Рудяк В.М. Процессы переключения в нелинейных кристаллах. М.: Наука, 1986. 248 с.
3. Рудяк В.М. // УФН. 1970. Т. 101. № 3. С. 429.
4. Рудяк В.М., Камаев В.Е. // Изв. АН СССР. 1965. Т. 29. С. 937.
5. Рудяк В.М., Шувалов Л.А., Камаев В.Е. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1965. Т. 29. № 6. С. 943.
6. Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982. 400 с.
7. Волк Т.Р., Симагина Л.В., Гайнутдинов Р.В. и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 12. С. 2345.
8. Lehnen P., Kleemann W., Woike T., Pankrath R. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. № 22. P. 224109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.224109>
9. Гайнутдинов Р.В., Волк Т.Р., Толстихина А.Л., Ивлева Л.И. // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 86. Вып. 4. С. 299.
10. Шур В.Я., Шихова В.А., Пелегов Д.В. и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 11. С. 2195.
11. Бурцев А.В., Педько Б.Б., Зазнобин Т.О. и др. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 7. С. 1407.
12. Kapphan S., Pedko B., Trepakov V. et al. // Radiation effects and defects in solids. 2002. V. 157. № 6–12. P. 1033. <https://doi.org/10.1080/10420150215799>
13. Педько Б.Б., Бурцев А.В., Зазнобин Т.О. и др. // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2009. № 2. С. 20.
14. Бурцев А.В., Педько Б.Б. // Релаксационные явления в твердых телах. Матер. XXIV междунар. конф. Воронеж: Воронежский государственный технический университет, 2019. С. 66.

РОСТ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДОМЕНОВ В ПОЛЯРНОМ НАПРАВЛЕНИИ

© 2023 г. В. Я. Шур^{1,*}, Е. В. Пелегова¹, А. П. Турыгин¹, М. С. Кособоков¹, Ю. М. Аликин¹

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

*E-mail: vladimir.shur@urfu.ru

Поступила в редакцию 25.01.2023 г.

После доработки 25.01.2023 г.

Принята к публикации 08.03.2023 г.

Прямое прораствание доменов в полярном направлении исследовано на примере формирования изолированных клиновидных доменов и массивов доменов на неполярных срезах ниобата лития при приложении электрического поля зондом сканирующего зондового микроскопа. Рост доменов происходит за счет генерации ступеней и движения заряженных кинков вдоль заряженных доменных стенок. Моделирование пространственного распределения поля показало, что генерация ступеней вблизи вершины домена в основном вызвана воздействием внешнего поля, а прямое прораствание обусловлено движением кинков в поле, создаваемом соседними кинками. Сканирование зондом с приложенным напряжением приводит к самоорганизованному формированию массивов доменов с чередованием длин: удвоением, учетверением и хаотическим поведением под действием деполяризующих полей, создаваемых тремя соседними доменами.

DOI: 10.31857/S0023476123600611, EDN: ECXUGO

ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрические материалы обладают исключительно богатым набором полезных свойств, включая пьезо-, пироэлектричество, нелинейно-оптические и электрооптические эффекты и многие другие. Отметим, что все важные для применения характеристики зависят от доменной структуры [1]. Создание стабильной доменной структуры с заданными параметрами (“доменная инженерия” и “инженерия доменных стенок”) позволяет существенно улучшать характеристики устройств за счет пространственной модуляции свойств [2–4]. Наиболее успешно доменная инженерия используется для изготовления электрооптических и нелинейно-оптических устройств, таких как преобразователи частоты лазерного излучения с рекордной эффективностью на основе периодически поляризованных кристаллов, преимущественно семейства ниобата лития (LiNbO_3 , LN) [5–8]. Развитие методов доменной инженерии требует изучения эволюции доменной структуры при переключении поляризации [8] с использованием возможностей взаимодополняющих методов визуализации доменов с высоким пространственным разрешением.

Первые изображения статической доменной структуры в сегнетоэлектриках были получены с

помощью оптической микроскопии в кристаллах сегнетовой соли [9] и титаната бария (BaTiO_3 , BT) [10]. *In situ* оптическая визуализация эволюции доменной структуры в BT при переключении поляризации в электрическом поле позволила выявить стадию прямого прораствания конических доменов [11, 12]. В дальнейшем доменная структура различных сегнетоэлектриков изучалась с использованием методов визуализации с высоким пространственным разрешением, таких как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) [13] и силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика (СМПО) [14, 15]. Однако исследования кинетики доменов в образцах с полярным срезом (вырезанных перпендикулярно полярной оси) не позволили непосредственно наблюдать рост доменов в объеме кристалла. В результате быстрый рост доменов в полярном направлении (прямое прораствание) до сих пор недостаточно изучен из-за ограниченного пространственного разрешения оптической микроскопии и неприменимости методов высокого разрешения.

Известно, что эволюция доменной структуры при переключении поляризации из монодоменного состояния имеет последовательные основные стадии: *во внешнем поле* происходит возникновение новых доменов, прямое их прораствание,

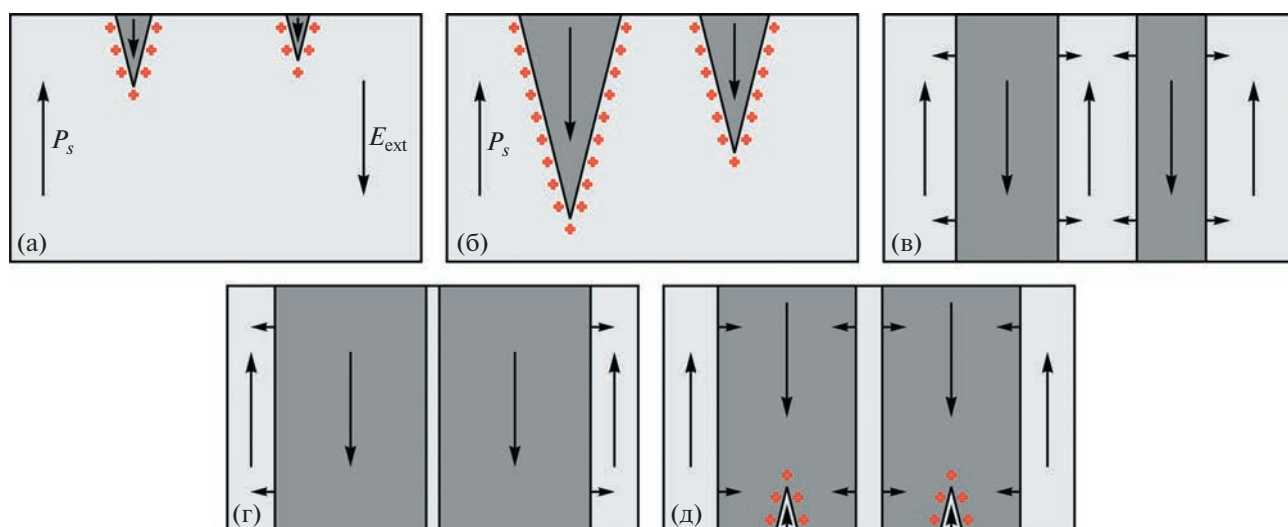


Рис. 1. Основные стадии эволюции доменной структуры при переключении поляризации: *в поле* — возникновение новых доменов (а), прямое прорастание доменов (б), боковой рост доменов (в), слияние доменов (г); *после выключения поля* — самопроизвольное обратное переключение (д).

боковой рост доменов и их слияние, а *после выключения внешнего поля* — самопроизвольное обратное переключение (рис. 1) [16]. Прямое прорастание доменов с заряженными стенками преобладает на стадии прямого прорастания, когда возникающие на полярных поверхностях домены быстро растут в полярном направлении (рис. 1б), и на стадии обратного переключения, когда удлиняются несквозные остаточные домены (рис. 1д).

In situ-визуализация прямого прорастания при переключении поляризации в пластинах с полярным срезом затруднена, поскольку в объеме одновременно быстро растет множество доменов, а изображения статических конических доменов на поперечных сечениях существенно искажаются даже при незначительных отклонениях сечения от полярного направления [17]. Кроме того, выявление доменов с помощью селективного химического травления существенно изменяет их форму [18].

Только использование СМПО для наблюдения роста доменов в пластинах одноосных сегнетоэлектриков, вырезанных вдоль полярной оси (неполярный срез), при локальном приложении поля с помощью проводящего зонда сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) позволило непосредственно изучить стадию прямого прорастания с высоким пространственным разрешением [19]. К преимуществам метода относится возможность контролируемого создания с помощью СЗМ одиночного домена, растущего вдоль поверхности кристалла, и его визуализации с нанометровым разрешением методом СМПО в той же установке.

Локальное переключение поляризации в пластинах LN с неполярным срезом исследовалось при приложении электрического поля с помощью металлической иглы [20], электронного луча [21, 22] и проводящего зонда СЗМ [19, 23, 24]. Показано, что после прекращения действия внешнего поля наблюдается значительное обратное переключение, которое приводит к изменению размеров и формы клиновидного домена и даже к образованию домена с противоположным направлением P_s [23]. Выявлена ключевая роль инжектированного заряда [24–29] и экранирования приложенного поля [30–33]. Обнаруженные взаимодействия доменов и формирование самоорганизованных доменных структур на неполярном срезе кристалла LN, легированного MgO (MgOLN), при локальном переключении были объяснены влиянием электрического поля, созданного на заряженных доменных стенках (ЗДС) клиновидных доменов [24, 27].

LN представляет собой одноосный кристалл с симметрией $C3v$ ($R3c$) в сегнетоэлектрической фазе и простой доменной структурой, состоящей из 180° -ных доменов. Электрооптический эффект позволяет *in situ* наблюдать кинетику доменов оптическими методами [34]. Поэтому LN можно рассматривать как модельный кристалл для изучения кинетики доменов. Благодаря многочисленным практическим применениям LN стал признанным лидером в использовании доменной инженерии. Для увеличения порога оптического повреждения производят кристаллы MgOLN, из которых изготавливают периодически поляризованные элементы для преобразования длины волны лазерного излучения [8]. Таким образом, кристаллы семейства LN являются наи-

более широко используемыми периодически поляризованными сегнетоэлектриками и, как следствие, наиболее популярным материалом для микро- и нанодоменной инженерии.

Теоретический подход к объяснению прямого прорастания доменов основан на модели пробоя сегнетоэлектрических доменов, предложенной М. Молоцким и соавт. [35, 36]. В этих работах объясняли экспериментально наблюдавшееся сквозное прорастание доменов при локальном переключении проводящим зондом СЗМ в толстой пластине конгруэнтного LN (CLN) с полярным срезом и утверждали, что “пробой сегнетоэлектрического домена является экстремальным проявлением кулоновской неустойчивости...” [36]. Согласно модели Молоцкого, “движущей силой пробоя сегнетоэлектрического домена является ... внутренняя сила, возникающая благодаря уменьшению энергии деполяризующего поля при удлинении домена” [36]. Таким образом, основная идея модели основана на утверждении, что существование ЗДС невозможно из-за значительного увеличения деполяризующей энергии. Однако в настоящее время установлено, что это утверждение ошибочно, и метастабильные доменные структуры с ЗДС не только активно изучаются экспериментально и теоретически, а также контролируемо создаются в различных сегнетоэлектриках [37–40].

Образование домена с поляризацией, направленной в плоскости пластины с неполярным срезом, при локальном приложении поля зондом СЗМ было впервые теоретически рассмотрено Н. Перцевым и А. Холкиным на примере одноосных сегнетоэлектриков LN и танталата лития LiTaO_3 [41]. Рассчитанные равновесные размеры растущих в полярном направлении доменов клиновидной формы определялись пространственным распределением полярной компоненты электрического поля. Позднее проведенные экспериментальные исследования показали, что длина доменов многократно превосходит теоретические оценки, т.е. домены растут и в области с пренебрежимо малым значением полярной компоненты поля [19].

В настоящей работе представлены результаты систематического экспериментального исследования индуцированного зондом СЗМ прямого прорастания доменов и самоорганизованного формирования массивов доменов при сканировании зондом на неполярных срезах кристаллов CLN и MgOLN. Полученные результаты объяснены в рамках кинетического подхода.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследовано индуцированное зондом переключение поляризации в пластинах CLN и MgOLN с неполярным срезом, вырезанных пер-

пендикулярно осям X и Y . Рост изолированных доменов изучался в пластинах MgOLN толщиной 400 мкм и 1 мм, а формирование массивов доменов – в пластинах CLN толщиной 400 мкм. Все пластины были изготовлены YamaJu Ceramics (Япония) и имели шероховатость поверхностей не более 1 нм.

Локальное переключение поляризации проводилось с помощью многофункциональной платы сбора данных NI6251 (National Instruments, США) и высоковольтного усилителя Trek-677B (TREK, Inc., США). Доменная структура создавалась и визуализировалась с помощью зондовой нанолaborатории NTEGRA Aura (NT-MDT Spectrum Instruments, Россия). Использовались коммерческие зонды NSC18 с титано-платиновым проводящим покрытием (MikroMasch, Эстония) с радиусом кривизны 35 нм, резонансной частотой 70 кГц и жесткостью 3.5 Н/м. Для визуализации доменов на поверхности использовали СМПО с приложением переменного напряжения амплитудой 3 В и частотой, далекой от контактного резонанса зонда. Изолированные домены создавали одиночными прямоугольными импульсами амплитудой U_p от 40 до 200 В и длительностью t_p от 10 мс до 10 с. При переключении зонд отводили от поверхности до окончания переключющего импульса (withdraw switching mode), чтобы избежать самопроизвольного обратного переключения [23]. Массивы доменов создавали сканированием зондом СЗМ с фиксированной скоростью 1 мкм/с и постоянным напряжением в диапазоне от 100 до 250 В. Все эксперименты проводили при комнатной температуре в потоке азота с контролируемой влажностью (RH).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изолированные клиновидные домены образуются вблизи зонда в области с направлением полярной компоненты поля E_z , противоположным спонтанной поляризации, и растут в полярном направлении Z (рис. 2а, 2б). Типичная форма домена представлена на рис. 2б.

Длина домена увеличивается пропорционально амплитуде импульса (рис. 3а) и логарифму его длительности (рис. 3б). Подобные зависимости радиуса домена от амплитуды и длительности импульса наблюдались при локальном переключении на полярных срезах LN [42, 43]. Отметим, что длина домена достигала 30 мкм, что значительно превышало теоретическую оценку [41]. Вместе с тем расчет показал, что полярная компонента поля $E_{ip,z}$, создаваемого зондом СЗМ, локализована вблизи зонда в области диаметром ~ 1 мкм и на больших расстояниях пренебрежимо мала (рис. 2в). Более того, сам факт стабильного существования доменов с заряженными стенками противоречит

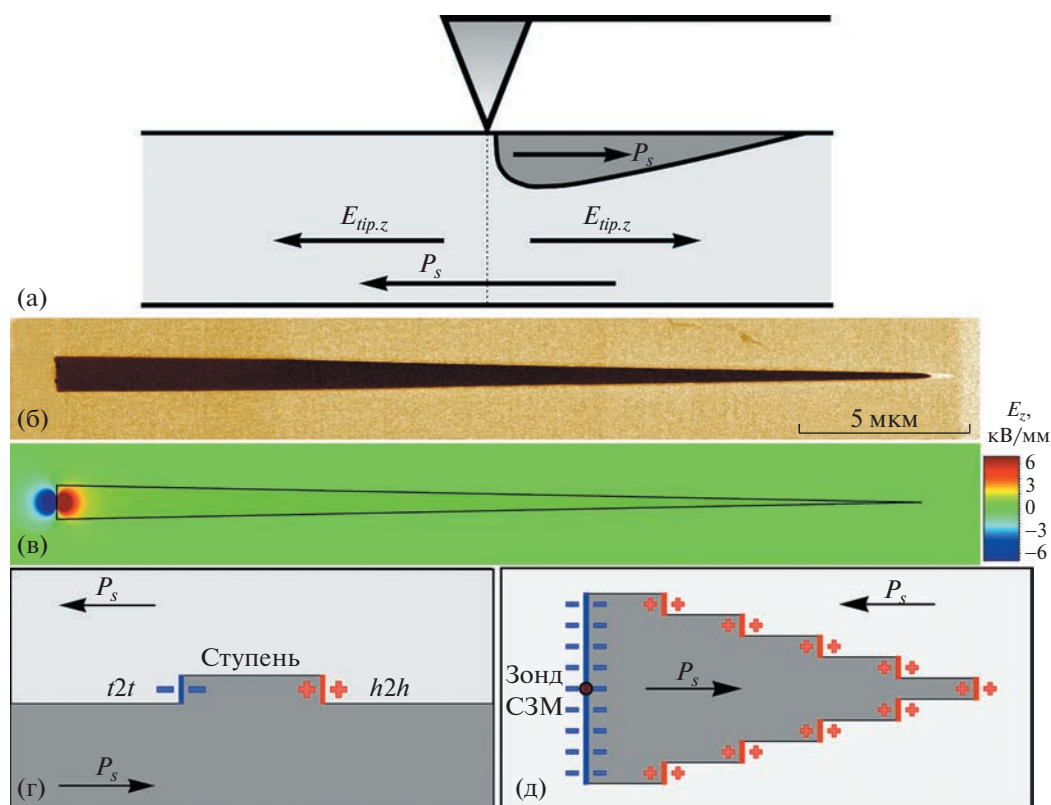


Рис. 2. Схема индуцированного зондом переключения поляризации на неполярном срезе одноосного сегнетоэлектрика (а). СМПО-изображение домена, созданного в пластине MgOLN X-среза прямоугольным импульсом амплитудой $U_p = 200$ В и длительностью $t_p = 5$ с (б). Пространственное распределение полярной компоненты поля, создаваемого зондом СЗМ (в). Схема ступени на доменной стенке с заряженными кинками $h2h$ и $t2t$ (г). Схема клиновидного домена с заряженной доменной стенкой с кинками $h2h$ (д).

основной идее модели Молоцкого [35, 36]. Поэтому для объяснения полученных экспериментальных результатов был использован кинетический подход, основанный на аналогии роста кристаллов и доменов [16, 44, 45].

Зависимость ширины основания домена от напряжения, рассчитанная в приближении точечного заряда [46] с учетом емкости зонда, имеет вид [47]:

$$w_d(U_{\text{tip}}) = k_w (U_{\text{tip}} - U_{\text{th.st}})^{1/2}, \quad (1)$$

где k_w пропорционально подвижности ступеней, $U_{\text{th.st}}$ — пороговое поле для генерации ступеней.

Согласно кинетическому подходу эволюция доменной структуры представляет собой пример твердофазного фазового превращения первого рода и определяется процессами зародышеобразования [48, 49]. Ранее было сформулировано утверждение, что механизм роста кристаллов может быть применен не только к границам между твердым телом и жидкостью, но и к границам раздела в кристаллической среде, когда на обе фазы распространяется одинаковая кристаллическая решетка, как и в сегнетоэлектрических доменных

стенках [50]. Домены, разделенные доменными стенками, аналогичны фазам, разделенным границами раздела. В этом случае рост домена в сегнетоэлектрике рассматривается по аналогии с ростом кристалла. Эволюция доменной структуры в поле обусловлена генерацией зародышей различных размерностей с преимущественной ориентацией спонтанной поляризации (рис. 2в, 2г). Скорости зародышеобразования пропорциональны превышению локального поля над пороговыми значениями. Такой подход был успешно применен для объяснения эволюции доменной структуры и экспериментально наблюдаемого разнообразия форм изолированных доменов [14, 44, 45]. Доменная стенка перемещается в результате генерации ступеней и движения кинков [4]. При переключении в объеме генерация элементарных ступеней толщиной в одну постоянную ячейки путем двумерного зародышеобразования приводит к появлению пары заряженных кинков: голова-к-голове (head-to-head, $h2h$), заряженному положительно, и хвост-к-хвосту (tail-to-tail, $t2t$), заряженному отрицательно (рис. 2г). Отклоненная от полярного направления ЗДС содержит регулярно расположенные заряженные кинки од-

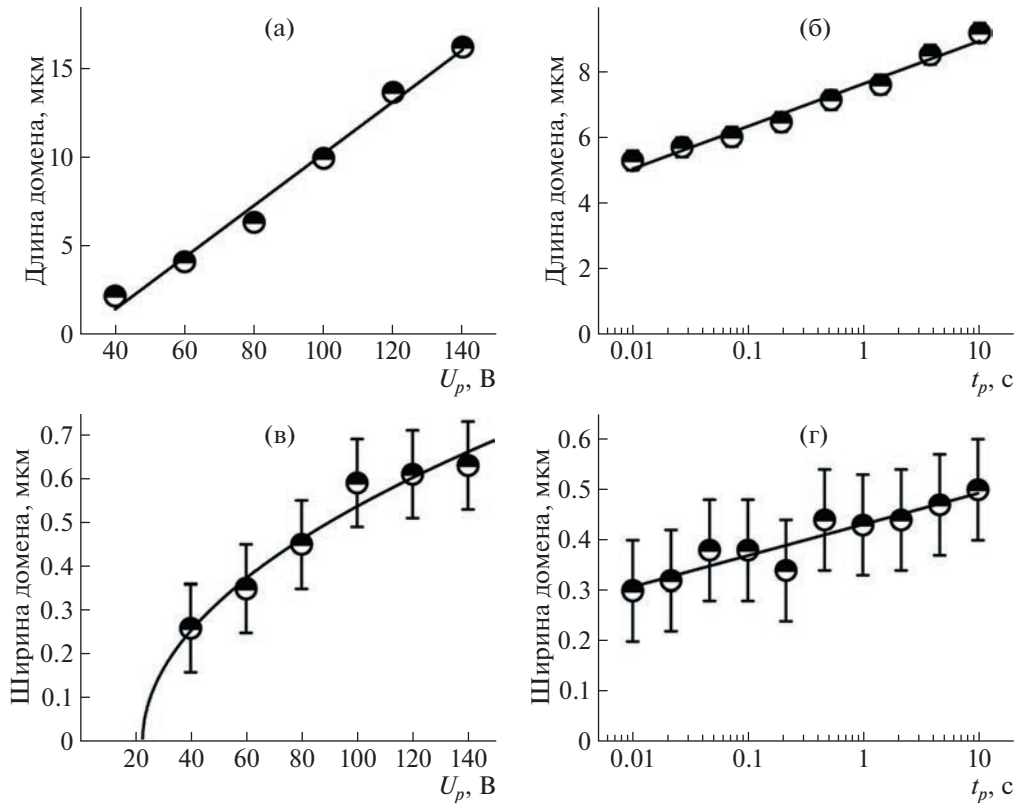


Рис. 3. Зависимости длины домена (а, б) и ширины домена (в, г) от амплитуды импульса переключения длительностью 0.5 с (а, в) и от длительности импульса амплитудой 100 В (б, г). Пластина MgOLN X-среза.

ного типа (рис. 2д). Движение кинков является результатом одномерного зародышеобразования [4].

Обе вероятности зародышеобразования пропорциональны превышению полярной составляющей неоднородного и зависящего от времени локального поля, усредненного по объему зародыша, $E_{loc.z}(r, t)$ над пороговыми значениями $E_{th.i}$ ($E_{th.st}$ и $E_{th.k}$) [51]:

$$\Delta E_{loc.z.i}(r, t) = E_{loc.z}(r, t) - E_{th.i}. \quad (2)$$

$E_{loc.z}$ является суперпозицией полярных компонент нескольких полей: внешнего поля ($E_{tip.z}$), созданного зондом с приложенным напряжением; деполяризующего поля ($E_{dep.z}$), созданного связанными зарядами, локализованными в основании клиновидного домена, и заряженными кинками; поля внешнего экранирования ($E_{scr.z}$), созданного перераспределением зарядов на поверхности вблизи зонда за счет тока переключения и инжектированного заряда; поля объемного экранирования ($E_{b.z}$), созданного медленным перераспределением объемных экранирующих зарядов и поверхностной проводимостью [4, 14, 44, 45]:

$$E_{loc.z}(r, t) = E_{tip.z}(r, t) - [E_{dep.z}(r, t) - E_{scr.z}(r, t)] - E_{b.z}(r, t). \quad (3)$$

Уширение домена за счет роста основания обусловлено генерацией ступеней, в основном под действием полярной составляющей внешнего поля, создаваемого зондом [41]. Полевая зависимость скорости генерации ступеней имеет вид

$$dn_s/dt(E) = k(E_{loc.z} - E_{th.st}), \quad (4)$$

где n_s — концентрация ступеней, $E_{th.st}$ — пороговое поле для генерации ступеней, k — коэффициент.

Создаваемое заряженными кинками деполяризующее поле стимулирует их движение, и полевая зависимость скорости движения кинков выражается следующим образом:

$$v_k(E) = m_k(E_{loc.z} - E_{th.k}), \quad (5)$$

где μ_k — подвижность кинков, $E_{th.k}$ — пороговое поле движения кинков.

Пространственное распределение $E_{loc.z}$ для клиновидного домена при переключении проводящим зондом СЗМ моделировалось методом конечных элементов с использованием коммерческого пакета COMSOL Multiphysics. Рассматривался зонд СЗМ в форме конуса с полусферическим кондом: высота конической части 1.5 мкм, угол конуса 40° и радиус 30 нм. Приложенное напряжение +100 В. Домен имел форму половины конуса с эллиптическим основанием шириной 250 нм, глубиной

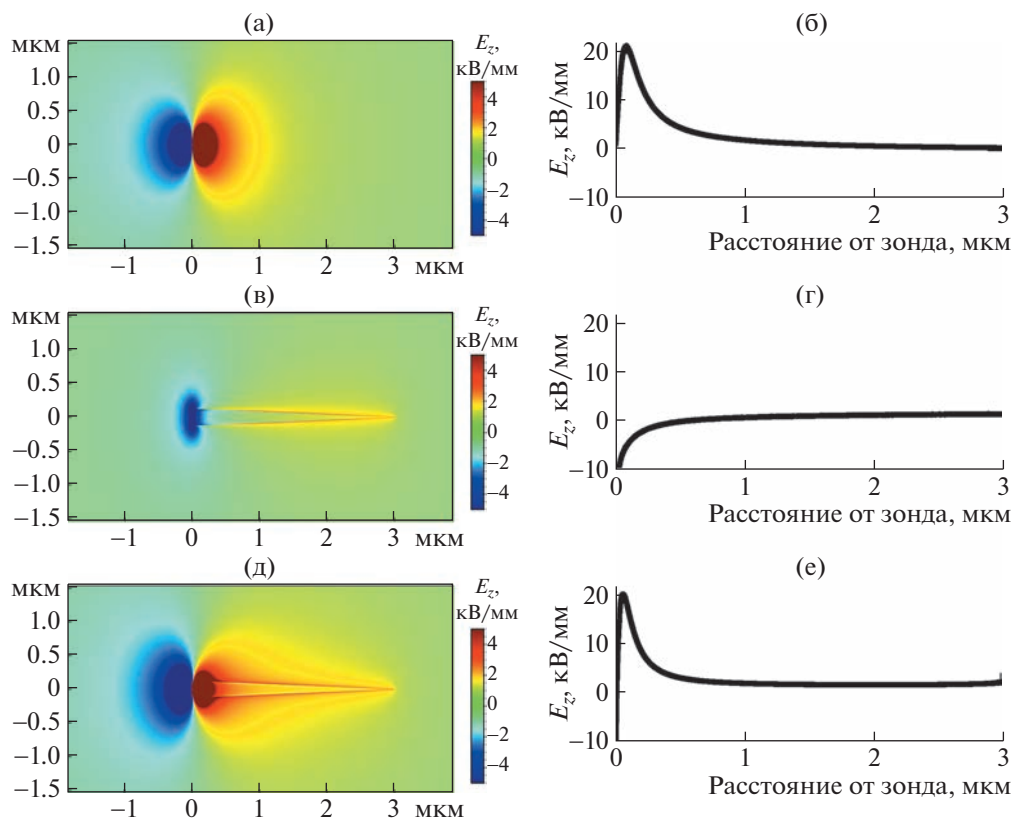


Рис. 4. Результаты расчета полярных компонент полей при переключении зондом клиновидного домена на Y -срезе. Пространственные распределения (а, в, д) и зависимости полей на доменной стенке от расстояния от зонда (б, г, е): $E_{\text{tip},z}$, внешнее поле, созданное зондом (а), $E_{\text{dep},z} - E_{\text{scr},z}$, остаточное деполяризующее поле, созданное доменом с ЗДС (б), $E_{\text{loc},z}$, суммарное поле (д).

20 нм и длиной 6 мкм. Предполагалось, что поле деполяризации у основания домена полностью скомпенсировано внешним экранированием.

Был проведен расчет пространственного распределения полярных компонент электрических полей на Y -срезе: $E_{\text{tip},z}$, создаваемого зондом (рис. 4а), $E_{\text{dep},z} - E_{\text{scr},z}$, создаваемого кинками (рис. 4в), и общего значения $E_{\text{loc},z}$ (рис. 4д). Расчет зависимости полярных компонент этих полей на доменной стенке от расстояния от зонда (рис. 4б, 4г, 4е) показал, что при прямом прорастании доменов движение доменных стенок вызвано генерацией элементарных ступеней вблизи зонда под действием $E_{\text{tip},z}$ и движением заряженных кинков вдоль доменной стенки в полярном направлении под действием $E_{\text{dep},z} - E_{\text{scr},z}$. Таким образом, прямое прорастание доменов вдали от зонда, в области с пренебрежимо малой величиной создаваемого зондом поля, вызвано движением кинков под действием деполяризующего поля, индуцированного заряженными кинками.

Предложенный механизм может быть применен и для объяснения локального переключения на полярном срезе объемных образцов. В этом

случае для прямого прорастания домена достаточно генерировать ступени на доменной стенке на полярной поверхности, и домен удлиняется в полярном направлении за счет движения кинков в поле, создаваемом соседними кинками.

Переключение путем сканирования смещенным зондом СЗМ приводит к формированию массивов клиновидных доменов с чередованием длины (рис. 5а). Не обнаружено существенного различия в периоде массива, а также в форме и длине доменов для переключения на X - и Y -срезах.

Средняя длина и период доменов в массивах пропорциональны амплитуде переключающего импульса (рис. 5б, 5в). Такая зависимость длины характерна для роста изолированных доменов при локальном переключении на неполярных срезах LN [19].

Статистический анализ массивов доменов позволил разделить домены по длине на три группы: короткие (S), средние (M) и длинные (L) (рис. 5г). При этом наблюдалось чередование доменов разной длины. В каждом массиве сосуществовали несколько режимов чередования длин

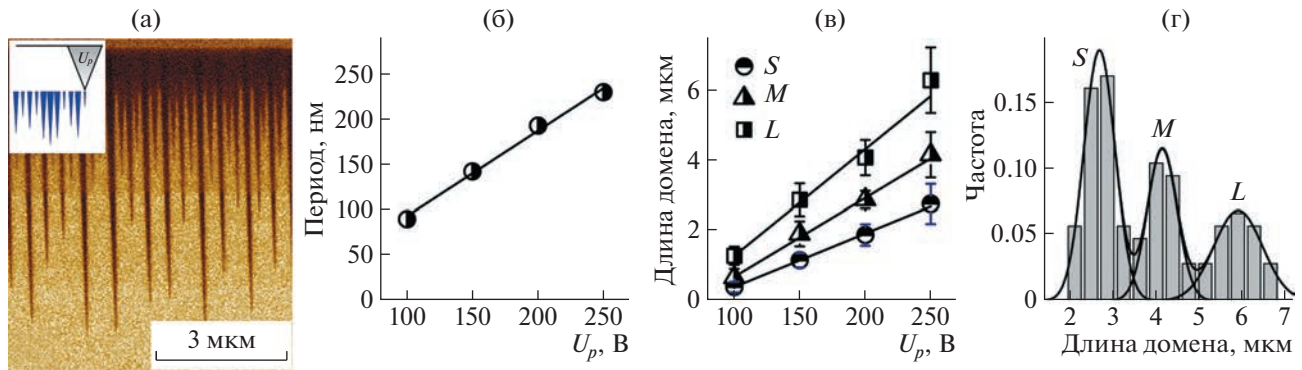


Рис. 5. СМПО-изображение самоорганизованного массива клиновидных доменов, полученного сканированием в CLN при $U_p = 250$ В (а). Зависимости от напряжения среднего периода доменов (б), длины доменов разных групп (в), гистограмма распределения доменов по длине (г).

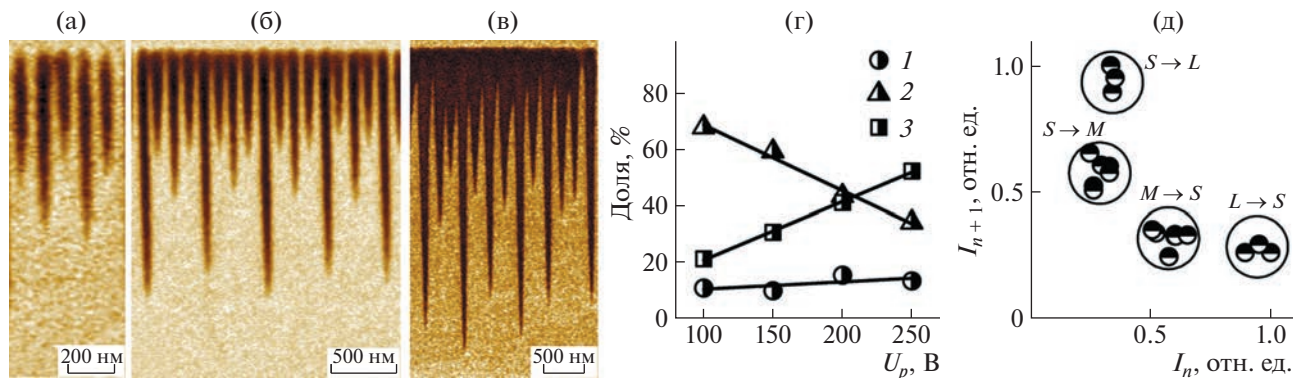


Рис. 6. СМПО-изображения различных режимов изменения длины в массивах доменов: удвоение (а), учетверение (б), хаос (в). Зависимость доли различных режимов от амплитуды импульса U_p (г). График повторения для массива, полученного в режиме учетверения (д).

с различной периодичностью: удвоение, учетверение и хаос (рис. 6а–6в).

В режиме удвоения чередовались домены двух групп (рис. 6а), а при учетверении – последовательности из четырех доменов трех групп: $L-S-M-S$ (рис. 6б). В хаотическом режиме домены различных групп распределялись неупорядоченно (рис. 6в). Аналогичные режимы чередования доменов были получены в [27] при сканировании заземленным зондом СЗМ. Этот эффект был отнесен за счет электростатического взаимодействия соседних клиновидных доменов.

Статистический анализ длины доменов в массивах позволил выявить линейные зависимости от напряжения средней длины доменов в каждой группе (рис. 5в) и доли доменов различных режимов (рис. 6г). Увеличение напряжения приводит к уменьшению доли учетверения и увеличению доли хаоса, при этом доля удвоения практически не меняется (рис. 6г).

Для статистического описания массивов доменов построена карта возврата (график Пуанкаре),

представляющая собой используемый для оценки самоподобия в процессах график повторения – зависимость длины каждого домена в массиве (I_{n+1}) от длины предыдущего (I_n) [52] (рис. 6д). Длины были нормированы на длину самого длинного домена в массиве. Для режима учетверения чередование длин доменов в массиве приводит к формированию четырех кластеров на графике повторения, соответствующих четырем парам соседних доменов ($L-S$, $S-M$, $M-S$, $S-L$) (рис. 6д). Компактное расположение кластеров на графике свидетельствует о высокой упорядоченности полученных массивов.

Самоорганизованное формирование массивов доменов было рассмотрено в рамках кинетического подхода. Принималось во внимание, что поле на стенке очередного растущего домена в массиве содержит вклад деполаризующих полей, создаваемых соседними доменами. Моделирование показало, что для объяснения наблюдаемого чередования длин необходимо учитывать влияние полей, создаваемых тремя предыдущими до-

менами [27]. Для определения длины нового домена использовались расчетные значения $E_{\text{loc},z}$ для всех наблюдаемых комбинаций трех соседних доменов ($L-S-M$, $S-M-S$, $M-S-L$ и $S-L-S$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследовано прямое прорастание изолированных доменов и массивов доменов, возникающих в результате индуцированного зондом переключения на неполярных срезах кристаллов ниобата лития. Домены созданы и визуализированы с высоким пространственным разрешением с помощью сканирующей зондовой микроскопии. Клиновидные домены с отношением длины к ширине до 30 и заряженными доменными стенками росли в полярном направлении.

Проведенный расчет показал, что создаваемая зондом полярная компонента поля превышала пороговое значение для роста доменов только в области радиусом ~ 1 мкм, тогда как длина доменов достигала десятков микрометров. Этот факт был рассмотрен в рамках кинетического подхода, основанного на аналогии роста домена и кристалла. Обсуждался механизм роста доменов за счет генерации ступеней и движения заряженных кинков. При этом скорости генерации ступеней и движения кинков зависят от превышения полярной составляющей локального поля над пороговыми значениями. Учитывались вклады в величину локального поля: внешнего поля, создаваемого зондом, деполяризующего поля, создаваемого заряженными кинками, и экранирующих полей. Расчет пространственного распределения локального поля показал, что прямое прорастание домена обусловлено генерацией ступеней в окрестности зонда и движением кинков в деполяризующем поле, создаваемом соседними кинками. Этот механизм позволил объяснить рост доменов в области вдали от зонда с пренебрежимо малой величиной внешнего поля.

Показано, что сканирование зондом приводило к формированию самоорганизованных массивов клиновидных доменов с чередованием длины. В каждом массиве сосуществовали изменения длины доменов с различной периодичностью: удвоение, учетверение и хаос. Доли различных мод в каждом массиве зависели от приложенного напряжения. Построение графика повторения подтвердило высокое упорядочение исследуемых массивов. Формирование самоорганизованных массивов доменов объяснено в рамках кинетического подхода с учетом влияния деполяризующих полей, создаваемых тремя соседними доменами.

Предложенный механизм прорастания доменов может быть применен для индуцированного зондом переключения поляризации на полярном

срезе объемных образцов. В этом случае для прямого прорастания домена достаточно генерировать ступени у доменной стенки на полярной поверхности, а удлинение домена в объеме вызвано движением заряженных кинков в поле, создаваемом соседними кинками. Полученные результаты и их объяснение будут использованы для совершенствования методов доменной инженерии при создании регулярных доменных структур в сегнетоэлектрических кристаллах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-12-00210) с использованием оборудования УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ (рег. № 2968), поддержанного Министерством науки и высшего образования РФ (проект 075-15-2021-677).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tagantsev A.K., Cross L.E., Fousek J. Domains in ferroic crystals and thin films. Berlin: Springer, 2010. 822 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1417-0>
2. Newnham R.E., Miller C.S., Cross L.E. et al. // Phys. Status Solidi. 1975. V. 32. P. 69. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210320107>
3. Wada S. // Ferroelectrics. 2009. V. 389. P. 3. <https://doi.org/10.1080/00150190902987335>
4. Shur V.Ya. // Advanced piezoelectric materials / Ed. Uchino K. Cambridge: Woodhead Publishing, 2017. P. 235. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102135-4.00006-0>
5. Fejer M.M., Magel G.A., Jundt D.H. et al. // IEEE J. Quantum Electron. 1992. V. 28. P. 2631. <https://doi.org/10.1109/3.161322>
6. Hum D.S., Fejer M.M. // C. R. Phys. 2007. V. 8. P. 180. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2006.10.022>
7. Shur V.Ya., Rumyantsev E.L., Nikolaeva E.V. et al. // Ferroelectrics. 2000. V. 236. P. 129. <https://doi.org/10.1080/00150190008016047>
8. Shur V.Ya., Akhmatkhanov A.R., Baturin I.S. // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. P. 040604. <https://doi.org/10.1063/1.4928591>
9. Классен-Неклюдова М.В., Чернышева М.А., Штернберг А.А. // Докл. АН СССР. 1948. Т. 18. С. 527.
10. Matthias B., von Hippel A. // Phys. Rev. 1948. V. 73. P. 1378. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.73.1378>
11. Merz W.J. // Phys. Rev. 1954. V. 95. P. 690. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.95.690>
12. Little E.A. // Phys. Rev. 1955. V. 98. P. 978. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.98.978>
13. Le Bihan R. // Ferroelectrics. 1988. V. 97. P. 19. <https://doi.org/10.1080/00150198908018081>
14. Gruverman A., Auciello O., Tokumoto H. // Annu. Rev. Mater. Sci. 1998. V. 28. P. 101. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.28.1.101>
15. Kholkin A.L., Kalinin S.V., Roelofs A., Gruverman A. // Scanning probe microscopy / Eds. Kalinin S., Gruver-

- man A. New York: Springer, 2007. P. 173.
https://doi.org/10.1007/978-0-387-28668-6_7
16. *Shur V.Ya.* // Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials – Synthesis, Characterization and Applications / Ed. Ye G.-Z. Cambridge: Woodhead Publishing, 2008. P. 622.
 17. *Gopalan V., Mitchell T.E.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. P. 941.
<https://doi.org/10.1063/1.366782>
 18. *Shur V.Ya., Lobov A.I., Shur A.G. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 022905.
<https://doi.org/10.1063/1.1993769>
 19. *Alikin D.O., Ievlev A.V., Turygin A.P. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. P. 182902.
<https://doi.org/10.1063/1.4919872>
 20. *Zalessky V.G., Fregatov S.O.* // Phys. B. Condens. Matter. 2006. V. 371. P. 158.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.10.097>
 21. *Kokhanchik L.S., Borodin M.V., Shandarov S.M. et al.* // Phys. Solid State. 2010. V. 52. P. 1722.
<https://doi.org/10.1134/S106378341008024X>
 22. *Volk T.R., Kokhanchik L.S., Gainutdinov R.V. et al.* // Ferroelectrics. 2016. V. 500. P. 129.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1214527>
 23. *Ievlev A.V., Alikin D.O., Morozovska A.N. et al.* // ACS Nano. 2015. V. 9. P. 769.
<https://doi.org/10.1021/nn506268g>
 24. *Turygin A.P., Alikin D.O., Alikin Yu.M. et al.* // Materials. 2017. V. 10. P. 1143.
<https://doi.org/10.3390/ma10101143>
 25. *Lilienblum M., Soergel E.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. P. 052018.
<https://doi.org/10.1063/1.3623775>
 26. *Bühlmann S., Colla E., Murali P.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 214120.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.214120>
 27. *Turygin A.P., Alikin D.O., Kosobokov M.S. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. P. 36211.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b10220>
 28. *Ievlev A.V., Morozovska A.N., Eliseev E.A. et al.* // Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 4545.
<https://doi.org/10.1038/ncomms5545>
 29. *Kim Y., Bühlmann S., Hong S. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 072910.
<https://doi.org/10.1063/1.2679902>
 30. *Abplanalp M., Fousek J., Günter P.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 5799.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.5799>
 31. *Ievlev A.V., Morozovska A.N., Shur V.Ya. et al.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 214109.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.214109>
 32. *Shur V.Ya., Rumyantsev E.L., Nikolaeva E.V. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 143.
<https://doi.org/10.1063/1.125683>
 33. *Shur V.Ya., Rumyantsev E.L., Batchko R.G. et al.* // Phys. Solid State 1999. V. 41. P. 1681.
<https://doi.org/10.1134/1.1131068>
 34. *Muller M., Soergel E., Buse K.* // Opt. Lett. 2003. V. 28. P. 2515.
<https://doi.org/10.1134/1.1131068>
 35. *Molotskii M., Agronin A., Urenski P. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. P. 107601.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.107601>
 36. *Molotskii M., Rosenwaks Y., Rosenman G.* // Annu. Rev. Mater. Res. 2007. V. 37. P. 271.
<https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.37.052506.084223>
 37. *Shur V.Ya., Rumyantsev E.L., Nikolaeva E.V. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. P. 3636.
<https://doi.org/10.1063/1.1329327>
 38. *Sluka T., Tagantsev A.K., Bednyakov P. et al.* // Nat. Commun. 2013. V. 4. P. 1808.
<https://doi.org/10.1038/ncomms2839>
 39. *Campbell M.P., McConville J.P.V., McQuaid R.G.P. et al.* // Nat. Commun. 2016. V. 7. P. 13764.
<https://doi.org/10.1038/ncomms13764>
 40. *Esin A.A., Akhmatkhanov A.R., Shur V.Ya.* // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 114. P. 092901.
<https://doi.org/10.1063/1.5079478>
 41. *Pertsev N.A., Kholkin A.L.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. P. 174109.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.174109>
 42. *Agronin A., Molotskii M., Rosenwaks Y. et al.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 104102.
<https://doi.org/10.1063/1.2197264>
 43. *Shur V.Ya., Ievlev A.V., Nikolaeva E.V. et al.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. P. 052017.
<https://doi.org/10.1063/1.3624798>
 44. *Shur V.Ya.* // Nucleation theory and applications / Ed. Schmelzer J.W.P. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. P. 178.
<https://doi.org/10.1002/3527604790.ch6>
 45. *Shur V.Ya.* // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 199.
<https://doi.org/10.1007/s10853-005-6065-7>
 46. *Agronin A., Molotskii M., Rosenwaks Y. et al.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 104102.
<https://doi.org/10.1063/1.2197264>
 47. *Greshnyakov E.D., Turygin A.P., Pryakhina V.I. et al.* // J. Appl. Phys. 2022. V. 131. P. 214103.
<https://doi.org/10.1063/5.0093200>
 48. *Fatuzzo E., Merz W.J.* Ferroelectricity. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1967. P. 289.
 49. *Miller R.C., Weinreich G.* // Phys. Rev. 1960. V. 117. P. 1460.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.117.1460>
 50. *Cahn J.W.* // Acta Metall. 1960. V. 8. P. 554.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(60\)90110-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(60)90110-3)
 51. *Shur V.Ya.* // Ferroelectric thin films: synthesis and basic properties / Eds. Paz de Araujo C.A. et al. Amsterdam: Gordon & Breach Science Publishers, 1996. P. 153.
 52. *Marwan N., Romano M.C., Thiel M. et al.* // Phys. Rep. 2007. V. 438. P. 237.
<https://doi.org/10.1016/j.physrep.2006.11.001>

РОЛЬ ХИМИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ И БАРОКАЛОРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНЫХ ФТОРИДОВ И ОКСИФТОРИДОВ

© 2023 г. И. Н. Флёрв^{1,2,*}, М. В. Горев^{1,2}, Е. В. Богданов^{1,3}, Н. М. Лапташ⁴

¹Институт физики им. Л.В. Кириенко СО РАН — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

²Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

³Институт инженерных систем и энергетики, Красноярский государственный аграрный университет, Красноярск, Россия

⁴Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

*E-mail: flerov@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 12.12.2022 г.

После доработки 12.12.2022 г.

Принята к публикации 08.03.2023 г.

Выполнены исследования роли химического давления в качестве эффективного инструмента в процессах формирования исходных и искаженных в результате структурных превращений фаз, термодинамических свойств и прямых и обратных барокалорических эффектов в ряде комплексных оксифторидов и фторидов с октаэдрическими, тетраэдрическими и сферическими анионными и катионными группами в структуре. Установлено, что вследствие небольшого температурного гистерезиса и высокой барической чувствительности материалов максимальные величины абсолютных и интегральных барокалорических характеристик могут быть реализованы при низких давлениях, что способствует расширению температурного интервала обратимости термодинамических циклов на основе фторидов/оксифторидов в качестве твердотельных хладагентов.

DOI: 10.31857/S0023476123600477, EDN: DJYWHW

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время возрастающее внимание научного и инженерного сообществ привлекают калорические эффекты (СЕ) в твердых телах, представляющие собой обратимые изменения энтропии или температуры под действием внешнего поля соответственно в изотермических и адиабатических условиях. Общеизвестно, что одно из наиболее перспективных направлений поиска и разработки новых высокоэффективных методов охлаждения связано с интенсификацией исследований СЕ в твердых телах, испытывающих фазовые переходы (ФП) различной физической природы [1–5]. В соответствии с природой внешнего поля и сопряженного параметра порядка различают электро (ЕСЕ)-, магнето (МСЕ)-, баро (ВСЕ)- и пьезо (РСЕ)-калорические эффекты.

В течение многих лет наибольшее внимание уделялось первым двум эффектам, что привело, во-первых, к появлению замечательных обзоров, посвященных МСЕ [5–10] и ЕСЕ [12–15], и, во-

вторых, к разработке и реализации моделей и устройств для практического использования калорических материалов в рефрижераторах, тепловых насосах, устройствах сбора и хранения энергии, медицинских приборах и т.д. [6, 14, 16].

Однако в течение последнего десятилетия заметно вырос и продолжает расти интерес к ВСЕ и РСЕ в связи с их исключительным преимуществом перед другими СЕ [17, 18]. Действительно, оба эффекта универсальны, так как ФП различной физической природы очень часто сопровождаются значительными изменениями линейной или объемной деформаций, которые в соответствии с соотношениями Максвелла $(\partial S/\partial p)_T = (\partial V/\partial T)_p$ и $(\partial S/\partial \sigma)_T = (\partial L/\partial T)_\sigma$ определяют степень баро- и пьезокалорической эффективности. Более того, сравнительный анализ показал, что наиболее перспективными для использования в качестве рабочих тел в рефрижераторах и тепловых насосах являются материалы, демонстрирующие СЕ именно механической природы [17, 18].

Это определяет несомненную актуальность исследований, направленных на выяснение и отработку оптимальных путей проектирования и создания новых эффективных функциональных материалов с управляемыми/заданными барокалорическими свойствами. На этом пути используется, как правило, один из двух следующих подходов.

Первый связан с поиском и созданием новых калорических материалов [19–25]. Второй направлен на оптимизацию свойств известных материалов, демонстрирующих заслуживающие внимания СЕ различной физической природы [26–33]. В первом случае необходимо отметить недавнее открытие гигантского ВСЕ в пластических кристаллах [19] и перовскитах с органическими анионами [23]. Однако, несмотря на значительные величины калорических параметров этих материалов, гигантский температурный гистерезис ФП существенно усложняет реализацию эффективного обратимого цикла охлаждения [19, 28]. Замечательной иллюстрацией второго подхода являются исследования РСЕ в сплавах с памятью формы, которые активно ведутся в последние несколько лет [22, 28, 34–39].

Приведем краткий обзор экстенсивных и интенсивных барокалорических параметров и коэффициентов в зависимости от химического давления, влияющего на формирование структурного беспорядка и его изменения при ФП в ряде комплексов фторидов и оксифторидов, содержащих октаэдрические или квазиоктаэдрические анионные группы.

Эти соединения, имеющие обычно в исходной фазе сильно разупорядоченную кубическую или орторомбическую структуру, при охлаждении претерпевают одиночные или последовательные ФП порядок–беспорядок, близкие к трикритической точке и сопровождающиеся большим изменением энтропии. Уступая в ряде случаев другим материалам по абсолютным величинам ВСЕ, фториды и оксифториды удовлетворяют широкому кругу других не менее важных требований, предъявляемых к перспективным твердотельным хладагентам [26, 35]. Еще одна специфическая особенность многих из этих материалов связана со сложными T – p фазовыми диаграммами, содержащими тройные точки при достаточно низких давлениях и фазовые границы с разными знаками барических коэффициентов dT/dp , что позволяет реализовать в одном материале как прямые, так и обратные ВСЕ в достаточно узких диапазонах давления и температуры [26].

Химическое давление, изменение которого, в частности, может быть реализовано путем катион-анионных замещений, оказалось действенным инструментом для варьирования характеристик ФП (температура, гистерезис, энтропия, деформация,

чувствительность к внешнему давлению и др.) и, как следствие, параметров барокалорической эффективности.

СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВО ФТОРИДАХ И ОКСИФТОРИДАХ

Фториды с общими химическими формулами AMF_3 или $A_2A'MF_6$ часто кристаллизуются в кубической фазе со структурой перовскита или двойного перовскита (пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $Z = 1$ или $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$), образованной связанными вершинами октаэдрами MF_6 и $A'F_6$. Материалы с перовскитоподобной кристаллической решеткой обладают значительным потенциалом разупорядочения из-за их большой структурной гибкости [40–42].

Кубическая симметрия оксифторидов $A_2A'MO_xF_{6-x}$ ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) обусловлена статическим/динамическим разупорядочением фтор-кислородных лигандов в анионном полиэдре и/или такой взаимной ориентацией шестикординированных полиэдров, которая приводит к компенсации дипольных моментов отдельных псевдооктаэдров. Оба типа беспорядка ответственные за то, что оксифториды, несмотря на полярные анионы, довольно часто сохраняют несегнетоэлектрическую структуру даже в искаженных фазах, возникающих в результате ФП. Наличие изолированных октаэдров с достаточно низкой локальной симметрией (тригональной, тетрагональной, ромбической) в соединениях $A_2A'MO_xF_{6-x}$ ($x = 1, 2, 3$) и $A_2MO_xF_{6-x}$ ($x = 1, 2$) может приводить к увеличению степени разупорядочения кристаллической структуры в целом [43–45].

Дополнительное разупорядочение любого типа структуры фторидов и оксифторидов может быть достигнуто заменой сферических атомарных катионов A^+ и/или $[A']^+$ на тетраэдрический молекулярный катион $[NH_4]^+$. Высокая чувствительность такого рода соединений к вариациям внешних (температура, давление) и внутренних (размер и форма ионов, катион-анионное замещение) параметров позволяет проследить физическую природу и механизм изменения устойчивости искаженных кристаллических фаз, которые возникают в результате одиночных или последовательных ФП.

Замечательной особенностью сложных фторных и фтор-кислородных соединений является и то, что очень часто они испытывают ФП сегнетоэластической природы, при которых деформация кристаллической решетки выступает в качестве параметра порядка [46]. Соответствующие искажения структуры, как правило, принято рассматривать как связанные с двумя предельными механиз-

Таблица 1. Структурные и термодинамические параметры фазовых переходов во фторидах и оксифторидах

Соединение	Фазовые переходы	T_i , К	δT_0 , К	dT_0/dp , К/ГПа	ΔS_0 , Дж/кг·К	$\Delta V_0/V$, %	Литература
$(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$	$P\bar{3}m1-P\bar{1}$	110	0.5	-157.0	61.0	-1.0	[49]
$(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$	$Cmc2_1-C2$	258	0.6	-45.0	90.0	-1.1	[27]
	$C2-Ia$	219	1.0	-45.0	69.2		
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$	$Cmcm-Pnma$	271	0.9	96.0	75.9	1.8	[54, 55]
	$Pnma-?$	180		17.0	7.1		
$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$	$Cmcm-P\bar{1}$	201	1.4	13.4	58.0	0.3	[55, 56]
	$P\bar{1}-?$	161		41.7	4.3		
$(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$	$Fm\bar{3}m-?$	265	2.3	6.3	85.0	0.1	[57]
$\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$	$Fm\bar{3}m-?$	215	6.0	110.0	46.0	1.2	[52]

мами, а именно, типа смещения и/или порядок—беспорядок, которые характеризуются достаточно большой разницей в изменении энтропии, ΔS : $\sim 0.1 \cdot R$ и $\geq R \ln 2$ (R — газовая постоянная). Однако среди комплексных фторидов и оксифторидов существует немало соединений, в которых механизм сегнетоэластических превращений можно изменить с помощью варьирования химического давления.

Более того, было установлено, что, с одной стороны, температуры ФП из одной и той же исходной фазы в разных соединениях могут характеризоваться разными знаками барических коэффициентов dT/dp , а с другой стороны, энтропия ФП практически не меняется с ростом давления, по крайней мере в пределах величин, использованных в экспериментах, ~ 0.5 ГПа [47–51].

Рассмотрим в основном две группы фторных и фтор-кислородных соединений. К первой группе относится $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$, испытывающий один ФП $P\bar{3}m1 \leftrightarrow P\bar{1}$. Для соединений второй группы, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ и $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$, демонстрирующих последовательные ФП [52–57], выполнен анализ связи между индивидуальными особенностями фазовых диаграмм и параметрами ВСЕ.

Термодинамические параметры ФП в анализируемых соединениях представлены в табл. 1, а фазовые T – p -диаграммы — на рис. 1.

Рассмотрим, как химическое давление, связанное с изменением размера и валентности центрального атома, влияет на формирование структурного беспорядка, параметры ФП и на величины и особенности поведения экстенсивного $\Delta S_{\text{ВСЕ}}(T, p)$ и интенсивного $\Delta T_{\text{AD}}(T, p)$ ВСЕ во фторидах и оксифторидах.

Независимо от рода ФП и степени близости к трикритической точке их основными характеристиками являются: температура превращения, T_0 ,

ее чувствительность к давлению, dT_0/dp , величина и температурная зависимость аномальной энтропии, $\Delta S_0(T)$, коэффициент объемного теплового расширения кристаллической решетки, β_{Lat} , и др. Для превращений первого рода важным параметром является также температурный гистерезис δT_0 .

Наличие информации даже о примерных значениях некоторых из перечисленных выше характеристик позволяет оценить возможные значения $\Delta S_{\text{ВСЕ}}$ и ΔT_{AD} и, таким образом, выбрать наиболее перспективные материалы для детальных исследований.

В материалах, претерпевающих один фазовый переход (РТ) первого рода, максимально возможная величина интенсивного ВСЕ, $\Delta S_{\text{ВСЕ}}^{\text{PT}}$, связанного только с параметром порядка, ограничена изменением аномальной энтропии ΔS_0 [58]. Соответствующая величина интенсивного ВСЕ, $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{PT}} = -T_0 \Delta S_0 / C_{\text{Lat}}$, может быть достигнута при давлении p_{min} :

$$p_{\text{min}} = \Delta T_{\text{AD}}^{\text{PT}} / (dT_0/dp) = (T_0 \Delta S_0) / (C_{\text{Lat}} dT_0/dp), \quad (1)$$

где C_{Lat} — теплоемкость кристаллической решетки.

Таким образом, значения $\Delta S_{\text{ВСЕ}}^{\text{PT}}$ и $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{PT}}$ ограничены величиной энтропии фазового превращения, зависят от температурной области его реализации, т.е. от производной $(\partial S_{\text{Lat}}/\partial T)_p$, и достигаются при разных давлениях.

Исследования ВСЕ проводятся, как правило, на материалах, претерпевающих один ФП с большим изменением энтропии [35, 59]. Исследования ряда фторидов и оксифторидов показали, что не меньший интерес представляют барокалорические материалы с последовательными ФП или имеющие тройные точки на диаграмме состояния T – p [26, 47, 60]. Оказалось, что барические коэф-

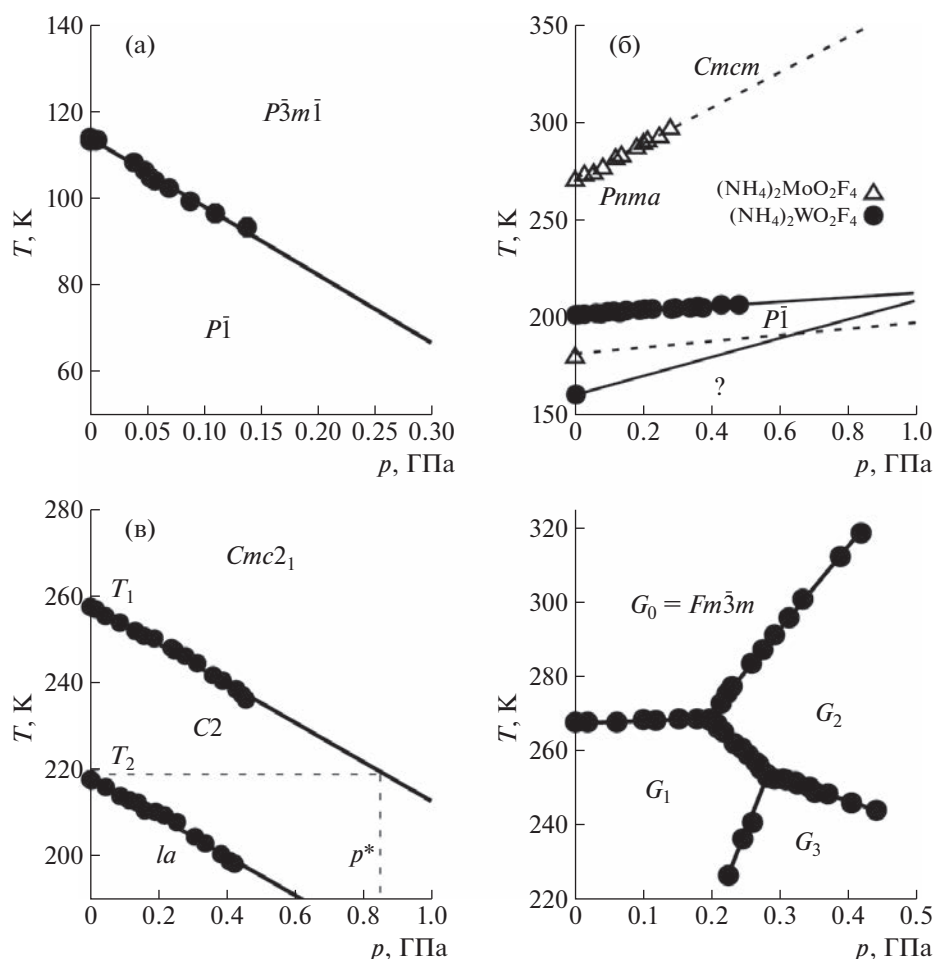


Рис. 1. Фазовые T – p -диаграммы $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ (а), $(\text{NH}_4)_2\text{MO}_2\text{F}_4$ ($M = \text{W}, \text{Mo}$) (б), $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ (в) и $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ (г).

коэффициенты dT/dp для последовательных превращений могут иметь одинаковые или разные знаки. Это означает, что в одном и том же кристалле при разных температурах и/или давлениях ВСЕ может быть прямым, в случае $dT/dp > 0$, и/или обратным, при $dT/dp < 0$. На фазовых диаграммах T – p некоторых соединений также наблюдаются тройные точки (trp), инициированные давлением при $p = p_{\text{trp}}$, которые связаны с расхождением/схождением фазовых границ при повышении давления. Это обстоятельство позволяет менять величину и знак ВСЕ в узких диапазонах температур и давлений вокруг тройных точек.

Как видно из табл. 1, для ряда анализируемых материалов наблюдаются большие изменения энтропии, значительные сдвиги температуры перехода под давлением dT_0/dp и малый температурный гистерезис δT_0 . Все это позволяет предполагать значительную ВСЕ комплексных фторидов и оксифторидов и перспективность их дальнейших исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАРОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Существуют различные методы определения интенсивных СЕ разной физической природы. Однако наиболее надежным для этой цели является метод адиабатического калориметра, позволяющий контролировать и минимизировать теплообмен исследуемого объекта с окружающей средой и, таким образом, обеспечивать измерения ΔT_{AD} в условиях, близких к $S = \text{const}$. Из калориметрических исследований, в принципе, можно получить также сведения об экстенсивном СЕ путем измерения теплоемкости материалов в зависимости от температуры и поля соответствующей природы.

К сожалению, адиабатический калориметр практически непригоден для прямых измерений ВСЕ, так как в этом случае необходимо использовать массивную камеру высокого давления, теплоемкость которой во много раз превышает теплоемкость исследуемого образца. Как следствие, происходит значительная потеря точности опре-

деления как теплоемкости, так и энтропии образца, что делает определение $\Delta T_{AD}(p)$ и $\Delta S_{BCE}(p)$ практически невозможным.

Измерения энтропии и ее изменения под давлением методом дифференциального сканирующего калориметра, как правило, проводят при очень низких давлениях [61].

Альтернативные косвенные методы, основанные на использовании уравнений Максвелла, часто применяют для определения МСЕ и ЕСЕ по данным о зависимостях параметра ФП (намагниченность, поляризация) от температуры и напряженности сопряженного поля (магнитного и электрического). Для точных расчетов ВСЕ этим методом необходимо получить информацию об уравнении состояния (зависимости объема от температуры и давления), например, методами дифракции при высоких давлениях. К сожалению, такие исследования также представляют собой сложную экспериментальную задачу и для исследуемых комплексных фторидов и оксифторидов еще не проводились. Для определения экстенсивного и интенсивного ВСЕ в этих соединениях использовали ранее разработанный метод, основанный на анализе экспериментальных данных теплоемкости при $p = 0$ и фазовой диаграмме $T-p$ [48, 56].

$$S(T, 0) = \int [C_p(T, 0)/T] dT = S_{Lat}(T, 0) + \Delta S_0(T, 0) = \int [C_{Lat}(T, 0)/T] dT + \int [\Delta C_p(T, 0)/T] dT. \quad (5)$$

Энтропийный анализ проводили с использованием экспериментальных данных о теплоемкости $C_p(T, 0)$, полученных с помощью адиабатического калориметра. Температурная зависимость решеточной теплоемкости $C_{Lat}(T, 0)$ была определена путем аппроксимации теплоемкости вдали от области ФП при $T < T_0$ и $T > T_0$ комбинацией функций Дебая и Эйнштейна: $C_{Lat}(T, 0) = A_1 D(\theta_D/T) + A_2 E(\theta_E/T)$. Аномальный вклад в теплоемкость определяли как разность $\Delta C_p(T, 0) = C_p(T, 0) - C_{Lat}(T, 0)$.

Изменение теплового расширения кристаллической решетки под давлением может приводить к изменению полной энтропии твердых тел и в ряде случаев играть существенную роль в формировании барокалорического эффекта. Это следует из уравнения Максвелла $(\partial S_{Lat}/\partial p)_T = -(\partial V_{Lat}/\partial T)_p$, которое показывает, что изменение изотермической энтропии пропорционально объемному коэффициенту теплового расширения β_{Lat} ,

$$\Delta S_{Lat}(T, p) = - \int [\partial V_{Lat}/\partial T] \cdot dp \approx -V_m \cdot \beta_{Lat}(T) \cdot p. \quad (6)$$

Информация о зависимостях ΔS_{BCE} от температуры и давления была получена путем анализа полной энтропии кристаллов при $p = 0$ и $p \neq 0$ в изотермических условиях:

$$\Delta S_{BCE}(T, p) = S(T, p) - S(T, 0). \quad (2)$$

Барическое и температурное поведение интенсивного ВСЕ с изменением давления определяли с помощью следующих соотношений при условии $S = \text{const}$:

$$S(T + \Delta T_{AD}, p) = S(T, 0) \quad (3)$$

или

$$\Delta T_{AD}(T, p) = T(S, p) - T(S, 0). \quad (4)$$

Полная энтропия твердых тел $S(T, p)$ может быть представлена как сумма энтропийных вкладов отдельных подсистем: кристаллической решетки $S_{Lat}(T, p)$, аномальной составляющей, связанной с ФП, $\Delta S_0(T, p)$, электронной, ядерных спинов и т.д. Поскольку исследуемые соединения характеризуются в основном ионными связями, можно уверенно считать, что при достаточно низких давлениях ($p < 1$ ГПа), обычно используемых в экспериментах, все вклады в $S(T, p)$, за исключением $S_{Lat}(T, p)$ и $\Delta S_0(T, p)$, во-первых, весьма малы, и, во-вторых, существенно не меняются с давлением, и, как следствие, далее не рассматриваются:

Здесь предполагаем, что молярный объем V_m и коэффициент β_{Lat} слабо зависят от давления. Таким образом, если оба эти параметра характеризуются большими значениями, изменение решеточной энтропии под давлением также может быть большим даже в материалах без ФП.

Степень влияния гидростатического давления на поведение и величину аномальной энтропии для большинства барокалорических соединений экспериментально не определена.

Однако, учитывая результаты калориметрических исследований широкого круга фторных и фторкислородных соединений методом дифференциального термического анализа под давлением [47–50], можно с уверенностью считать, что энтропия ФП, состоящая из температурно-зависимой части, $\Delta S_0(T)$, и скачка, δS_0 , при T_0 (в случае превращений первого рода), а также степень близости ФП к трикритической точке практически не зависят от давления.

Положение аномальной энтропии при различных давлениях $\Delta S_0(T, p)$ определялось сдвигом функции $\Delta S_0(T, 0)$, соответствующей $p = 0$, вдоль температурной шкалы в соответствии с индиви-

Таблица 2. Барокалорические параметры ряда фторидов и оксифторидов при изменении давления от 0 до 0.25 ГПа

Соединение	$T_{\text{span}}, \text{K}$	$\Delta S_{\text{ВСЕ}}^{\text{max}}, \text{Дж/кг K}$	$\Delta T_{\text{AD}}^{\text{max}}, \text{K}$	RCP, кДж/кг	CRP	$p_{\text{rev}}, \text{ГПа}$
$(\text{NH}_4)_2\text{SnBF}_6$	85–110	57	–11	1.4	0.52	0.003
$(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$	245–253	30	–4	0.3	0.24	0.013
	208–218	30	–4	0.2	0.31	0.022
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$	250–290	–48	10	1.9	0.52	0.009
$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$	201–204	–32	3.3	0.1	1.08	0.104
$(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$	270–290	–25	7.8	0.5	0.30	
	257–267	43	–6.3	0.4	0.20	
$\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ [48]	215–242	–45	13.5	1.3	0.95	0.056
Rb_2KFeF_6 [50]	198–230	–45	18	1.4	1.20	0.035

дуальными барическими коэффициентами dT_0/dp фазовых переходов.

$$\Delta S_0(T, p) = \Delta S_0(T + p \cdot dT_0/dp, 0). \quad (7)$$

Температурные зависимости полной энтропии при различных давлениях определялись суммированием энтропии решетки и энтропии аномальных вкладов:

$$S(T, p) = S_{\text{Lat}}(T, 0) + \Delta S_{\text{Lat}}(T, p) + \sum \Delta S_i(T, p). \quad (8)$$

ПАРАМЕТРЫ БАРОКАЛОРИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Оценка абсолютных и интегральных барокалорических параметров будет выполнена с учетом вклада теплового расширения кристаллической решетки. Поэтому некоторые величины, например ΔS_0 (табл. 1) и $\Delta S_{\text{ВСЕ}}^{\text{max}}$ (табл. 2), могут различаться существенно.

При комнатной температуре структура $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ (пр. гр. $P\bar{3}m1$, $Z = 1$), состоящая из изолированных октаэдров $[\text{SnF}_6]^{2-}$ и тетраэдров $[\text{NH}_4]^+$, разупорядочена за счет разориентации двух аммонийных групп по трем эквивалентным кристаллографическим положениям. Упорядочение структуры происходит в результате ФП $P\bar{3}m1 \rightarrow P\bar{1}$ ($T_0 = 110 \text{ K}$), сопровождающегося изменением энтропии $\Delta S \approx R \ln 9$, что соответствует упорядочению в одном положении обеих групп NH_4 [47].

На фазовой T – p -диаграмме граница между исходной и искаженной фазами характеризуется значительным отрицательным наклоном (рис. 1а, табл. 1), обусловленным большим уменьшением объема $\Delta V_0/V$ при нагревании в области точки ФП (табл. 1). Как результат, в соответствии с (7) ВСЕ в $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ является обратным, т.е. рост давле-

ния приводит к $\Delta T_{\text{AD}} < 0$ и $\Delta S_{\text{ВСЕ}} > 0$. Очень важным моментом является и то, что максимальные значения ВСЕ $|\Delta S_{\text{ВСЕ}}|^{\text{max}} \approx 60 \text{ Дж/кг K}$ и $|\Delta T_{\text{AD}}|^{\text{max}} \approx 11 \text{ K}$ достижимы при достаточно низких давлениях ~ 0.05 – 0.1 ГПа (рис. 2в, 2г). Вклады в экстенсивный и интенсивный ВСЕ от изменения энтропии решетки при $p \leq 0.2 \text{ ГПа}$ незначительны и достигают $\sim 4 \text{ Дж/кг K}$ и $\sim 1 \text{ K}$ в интервале 90–110 K. Это обстоятельство обусловлено реализацией структурного перехода в области низких температур, где тепловое расширение кристаллической решетки $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ невелико.

Температурный гистерезис при ФП первого рода может препятствовать возвращению хладагента в исходное состояние после завершения термодинамического цикла. Для получения обратимого эффекта необходимо давление, большее некоторого минимального значения, что приводит к чрезмерным затратам энергии и, следовательно, снижению производительности циклов охлаждения. Именно поэтому материалы, претерпевающие ФП первого рода с малым температурным гистерезисом, более предпочтительны. Используя известные значения δT_0 и dT_0/dp , можно определить минимальное давление, необходимое для достижения обратимых ВСЕ: $p_{\text{rev}} = -\delta T_0/|dT_0/dp|$ [19].

При отрицательном значении dT_0/dp , как в случае $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$, изотермические изменения энтропии, происходящие при изменении давления между $p = 0$ и заданным давлением $p \neq 0$, рассчитываются как

$$\Delta S(T, 0 \rightarrow p) = S_H(T, p) - S_H(T, 0), \quad (9)$$

$$\Delta S(T, p \rightarrow 0) = S_C(T, 0) - S_C(T, p), \quad (10)$$

где S_H , S_C – энтропия в процессах нагрева и охлаждения при постоянном давлении.

На рис. 2а, 2б представлены изобарные зависимости $\Delta S_{\text{ВСЕ}}(T)$ и $\Delta T_{\text{AD}}(T)$, соответствующие

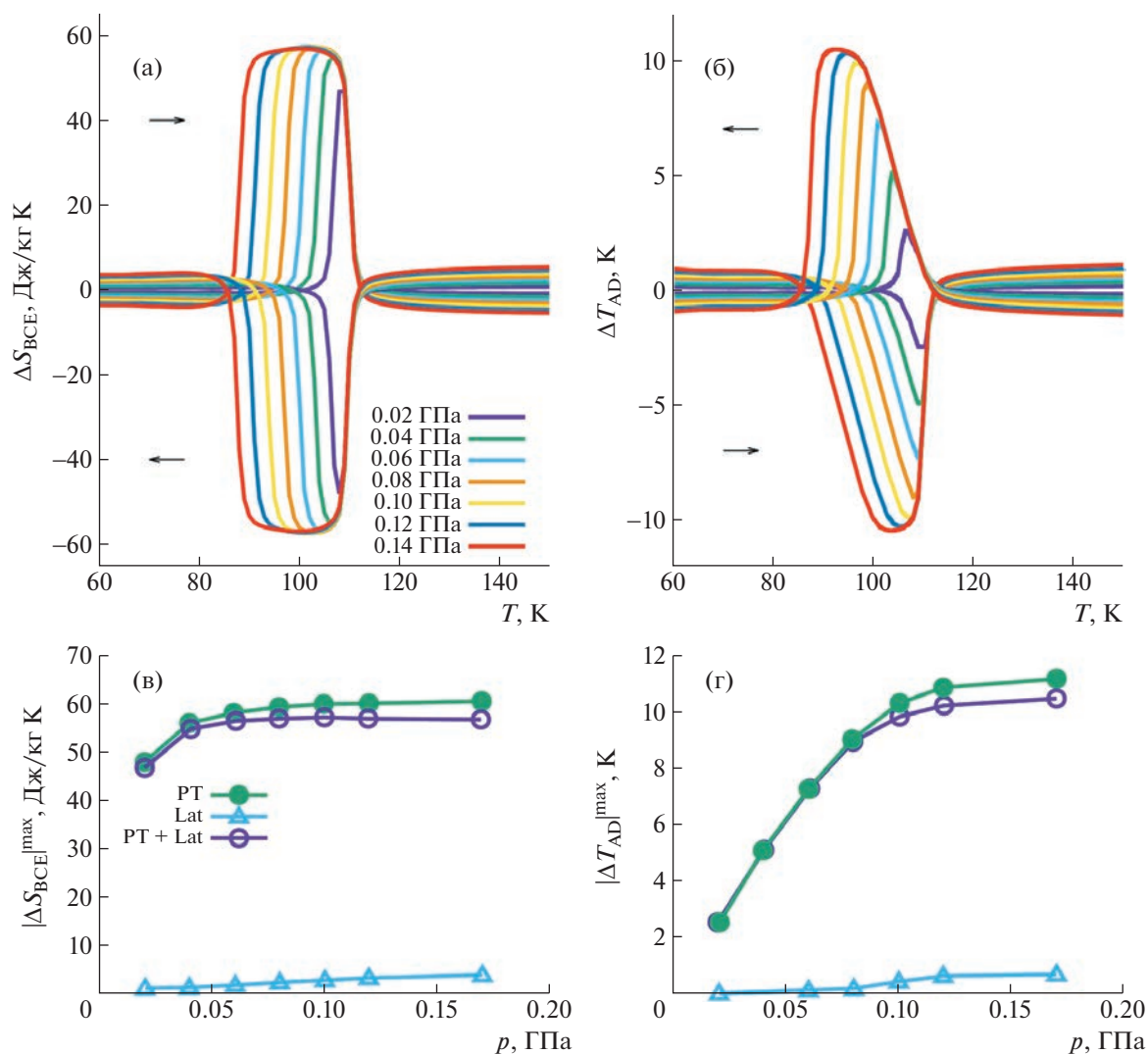


Рис. 2. Экстенсивный (а) и интенсивный (б) BCE в режимах нагрева и охлаждения $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$. Барические зависимости абсолютных максимальных величин барокалорической энтропии (в) и температуры (г). PT и Lat — соответственно вклады от теплового расширения, связанного с фазовым переходом и кристаллической решеткой, в барокалорические изменения энтропии и температуры кристалла в целом (PT + Lat).

процессам приложения ($\Delta S_{BCE} > 0$; $\Delta T_{AD} < 0$) и снятия ($\Delta S_{BCE} < 0$; $\Delta T_{AD} > 0$) давления для кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$. Поскольку ФП в этом фториде характеризуется малой величиной температурного гистерезиса $\delta T_0 \approx 0.5$ K, минимальное давление, необходимое для достижения обратимых эффектов, очень низкое: $p_{rev} \approx 0.003$ ГПа.

Рассмотрим пример влияния химического давления, связанного с замещением центрального атома во фтор-кислородном анионном полиэдре, на структуру, ФП и калорические свойства оксифторидов $(\text{NH}_4)_2\text{MO}_2\text{F}_4$ ($M = \text{W}, \text{Mo}$). Исходная кристаллическая решетка обоих соединений характеризуется ромбической симметрией (пр. гр. $Cmcm$, $Z = 4$) и образована изолированными $[\text{MO}_2\text{F}_4]^{2-}$

октаэдрами и двумя неэквивалентными аммонийными группами [54, 62–64].

Изменение химического давления, вызванное замещением Mo^{6+} ($0.59 \text{ \AA}$) $\rightarrow \text{W}^{6+}$ ($0.60 \text{ \AA}$), приводит к значительному повышению температуры стабильности исходной фазы, а также изменяет симметрию и природу искаженной фазы (антисегнетоэлектрик $\rightarrow$ сегнетоэластик) (табл. 1). В обоих кристаллах структурные превращения из исходной фазы $Cmcm$ являются переходами первого рода, сопровождающимися близкими значениями значительного изменения энтропии и одновременно существенно различными изменениями объема (табл. 1). Значительно меньшее изменение энтропии ($\Delta S_2 \approx 1.7$ Дж/моль К) наблюдается в обоих оксифторидах при ФП в низ-

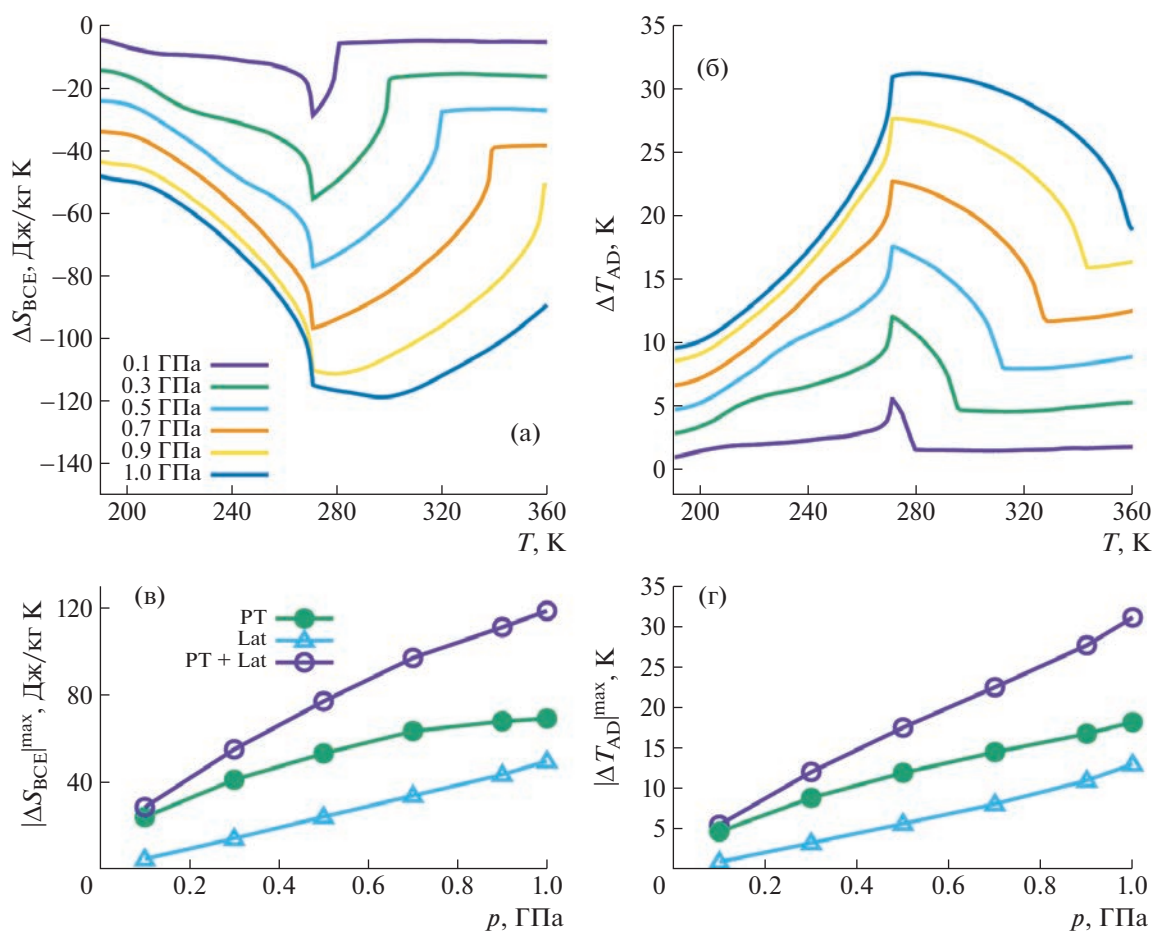


Рис. 3. Экстенсивный (а) и интенсивный (б) ВСЕ в режиме нагрева в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$. Зависимости от давления максимальных значений экстенсивного (в) и интенсивного (г) ВСЕ в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$.

косимметричную фазу, что связано с небольшим дополнительным смещением структурных элементов.

Фазовые диаграммы (рис. 16) и численные значения барических коэффициентов (табл. 1) свидетельствуют о том, что исходная ромбическая структура гораздо более устойчива к изменению внешнего давления в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, чем в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$. Промежуточные фазы в соединениях с вольфрамовым и молибденовым катионом имеют разную симметрию $P\bar{1}$ и $Pnma$, и в соответствии с величинами барических коэффициентов dT_1/dp и dT_2/dp давление приводит к сужению и расширению температурного интервала их устойчивости (рис. 16).

Величины экстенсивного и интенсивного ВСЕ в $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ представлены на рис. 3, 4. Несмотря на близкие значения энтропии и температурного гистерезиса ФП при T_1 (табл. 1), значительная разница в барических коэффициентах dT_1/dp является причиной, во-первых, более медленного роста величин $\Delta S_{\text{ВСЕ}}$ и

ΔT_{AD} с ростом давления в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (рис. 3, 4), во-вторых, более высоких давлений p_{rev} (табл. 2).

Дополнительный вклад в ВСЕ от изменения энтропии решетки с ростом давления оказался значительным в обоих оксифторидах и при $p \approx 1$ ГПа сравнимым с величинами $\Delta S_{\text{ВСЕ}}$ и ΔT_{AD} , связанными с ФП. Очевидно, что это обстоятельство обусловлено, во-первых, совпадением знаков коэффициентов теплового расширения двух составляющих вкладов: решеточного и аномального, связанного со структурным превращением, и, во-вторых, относительно высокими температурами T_1 .

Замещение центрального шестивалентного атома (W, Mo) на пентавалентный Nb не привело к изменению валентности шестикординированного квазиоктаэдрического анионного полиэдра за счет изменения состава фтор-кислородных лигандов и ромбической сингонии исходной фазы [53]. Однако кристаллическая структура оксифторида $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ характеризуется иной пространственной группой и при охлаждении

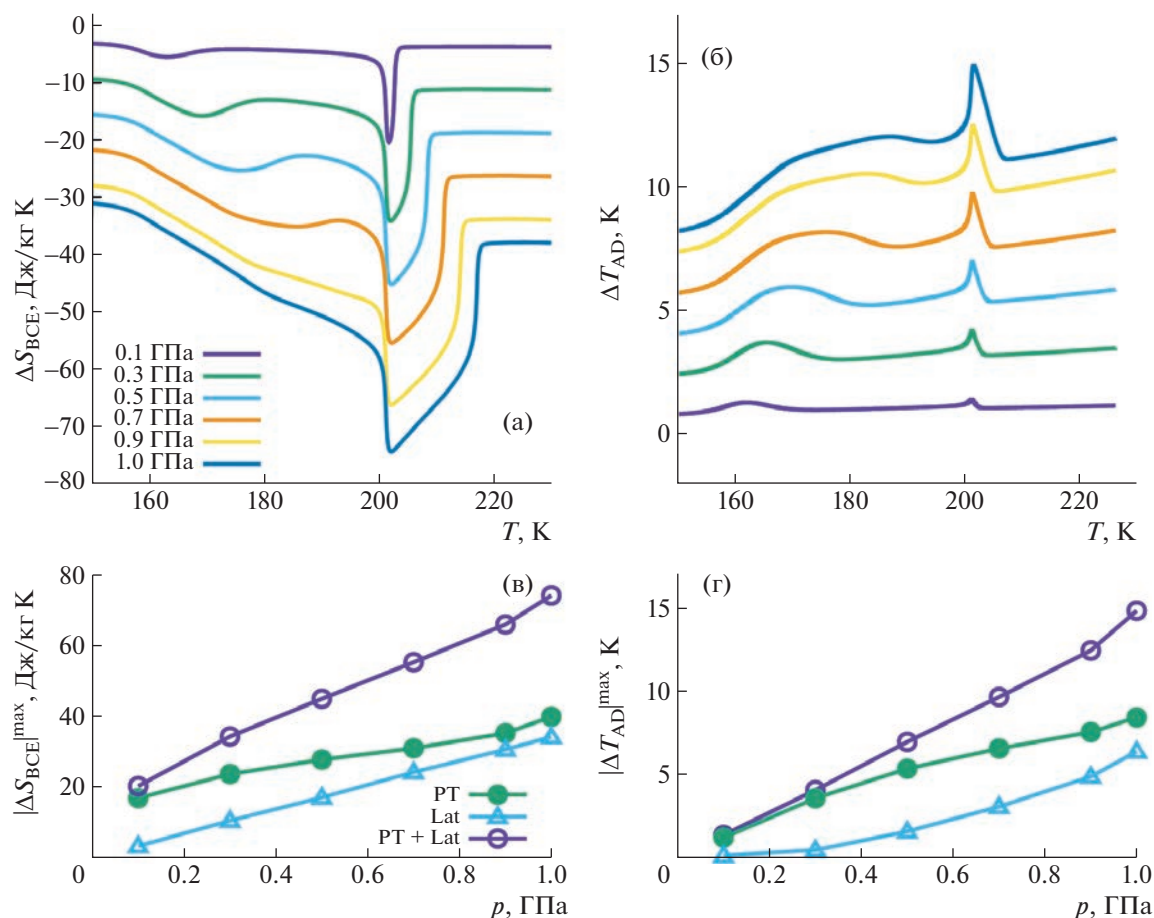


Рис. 4. Экстенсивный (а) и интенсивный (б) ВСЕ в режиме нагрева в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$. Зависимости от давления максимальных значений экстенсивного (в) и интенсивного (г) ВСЕ в $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$.

претерпевает два последовательных ФП $\text{Cmc}2_1$ ($T_1 = 258$ К) $\rightarrow$ $\text{C}2$ ($T_2 = 219$ К) $\rightarrow$ Ia , сопровождающихся значительно большим суммарным изменением энтропии по сравнению с $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ (табл. 1).

Причина последнего обстоятельства обусловлена тем, что в исходной фазе разупорядочены как квазиоктаэдрические, так и тетраэдрические структурные элементы. При T_1 упорядочение связано с одновременным уменьшением в 2 раза числа ориентаций каждого полиэдра, а при T_2 имеет место полное структурное упорядочение [65].

Значения энтропии, рассчитанные для такого типа структурного разупорядочения/упорядочения, $\Delta S_1 = R \ln 3 + 2R \ln 2 = R \ln 12 = 20.7$ Дж/моль К = 86.2 Дж/кг К и $\Delta S_2 = R \ln 2 + 2R \ln 2 = R \ln 8 = 17.3$ Дж/моль К = 72.1 Дж/кг К, хорошо согласуются с экспериментально найденными величинами (табл. 1).

Для $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ характерна уникальная ситуация: увеличение давления приводит к снижению температур обоих переходов с практически

одинаковой скоростью $dT_1/dp = -45.4$ К/ГПа и $dT_2/dp = -45.2$ К/ГПа (рис. 1в) [27]. Таким образом, промежуточная фаза $\text{C}2$, для которой температурный интервал существования под давлением остается неизменным, оказывается наименее чувствительной к внешним воздействиям. В соответствии с соотношением Клапейрона–Клаузиуса отрицательный знак барических коэффициентов указывает на уменьшение объема $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ при структурных ФП в процессе нагревания. Таким образом, ВСЕ, связанный с параметром перехода, является обратным.

Оценки параметров ВСЕ для структурных превращений $\text{Cmc}2_1 \leftrightarrow \text{C}2$ и $\text{C}2 \leftrightarrow Ia$ показали, что максимально возможные значения экстенсивного ($|\Delta S_{\text{VCE}}|^{T_1} = 90$ Дж/кг К, $|\Delta S_{\text{VCE}}|^{T_2} = 69$ Дж/кг К), соответствующего энтропии ФП, и интенсивного ($|\Delta T_{\text{AD}}|^{T_1} = 22$ К, $|\Delta T_{\text{AD}}|^{T_2} = 16$ К) эффектов достигаются при давлении $p > p_{\min} \approx 0.5$ ГПа. При $p > p^* \approx (T_1 - T_2)/(dT_2/dp) \approx 0.9$ ГПа (рис. 1в) наблюдается увеличение $|\Delta S_{\text{VCE}}|$ и $|\Delta T_{\text{AD}}|$ за счет суммирова-

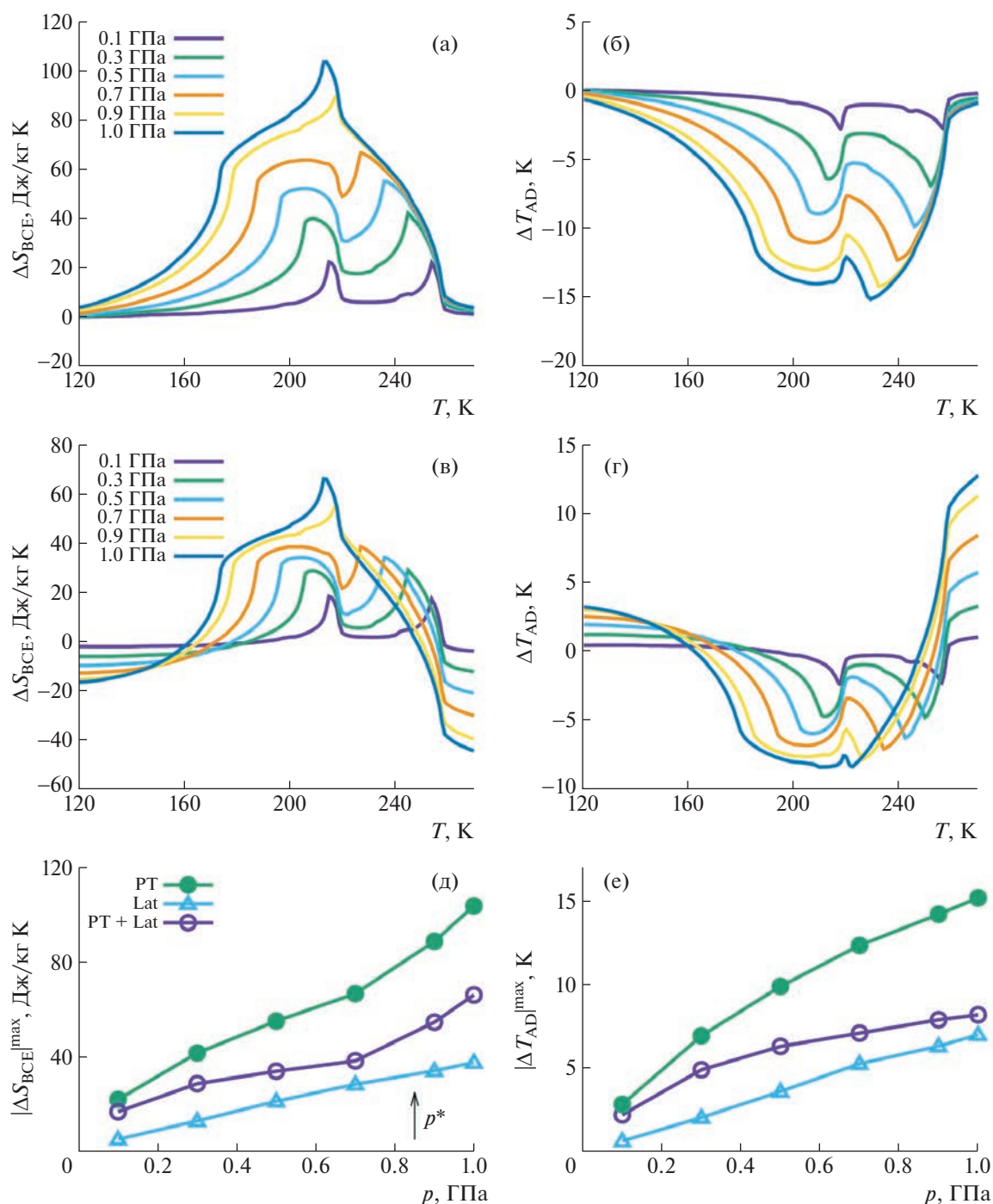


Рис. 5. Температурные зависимости экстенсивного и интенсивного ВСЕ в $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ при различных гидростатических давлениях до (а, б) и после (в, г) учета поправки на изменение энтропии решетки с давлением. Зависимости от давления максимальных значений экстенсивного (д) и интенсивного (е) ВСЕ.

ния эффектов, связанных с отдельными ФП (рис. 5а, 5б).

На рис. 5 представлены температурные зависимости экстенсивного и интенсивного эффектов, определенные без учета (а, б) и с учетом (в, г) вклада в ВСЕ, связанного с изменением энтропии кристаллической решетки под давлением.

Как видно из рис. 5а, 5д, экстенсивный эффект в области T_2 достигает максимально возможного значения с ростом давления и снова начинает увеличиваться при $p \approx p^* > (0.7 - 0.9)$ ГПа. Из-за разных знаков вкладов аномального эффекта $\Delta S_{\text{VCE}}^{\text{PT}} < 0$, связанного с ФП в $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$, и решеточного $\Delta S_{\text{VCE}}^{\text{Lat}} > 0$ суммарное изменение эн-

тропии под давлением $\Delta S_{\text{ВСЕ}}$ оказывается меньше в широкой области температур 160–260 К (рис. 5в–5е).

Замечательным примером высокой чувствительности перовскитоподобных кристаллов к внешнему и химическому давлению являются родственные оксифториды $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ и $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$, имеющие при комнатной температуре и $p = 0$ структуру типа эльпасолита-криолита ($Fm\bar{3}m$, $Z = 8$) и претерпевающие при охлаждении один ФП (табл. 1).

С одной стороны, катионное замещение (Rb^+ , K^+) $\rightarrow [\text{NH}_4]^+$ практически не повлияло на соотношение степеней разупорядочения и упорядочения структуры, о чем свидетельствуют близкие значения энтропии ФП. С другой стороны, изменение химического давления привело к существенным изменениям таких параметров, как температура структурного превращения и ее гистерезис, скачок объема и, как результат, барический коэффициент. В меньшей степени различным оказался и характер чувствительности оксифторидов к внешнему гидростатическому давлению. В экспериментально исследованном интервале давлений (~ 0.6 ГПа) для $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ характерна линейная зависимость $T_0(p)$ [52], в то время как на фазовой T – p -диаграмме $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ присутствуют тройные точки ($p_{\text{тр}1} = 0.196$ ГПа, $p_{\text{тр}2} = 0.270$ ГПа) и фазы высокого давления (рис. 1г).

Аномально небольшая величина dT_0/dp препятствует быстрой реализации значительного интенсивного ВСЕ в $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$. Однако в интервале давлений $p_{\text{тр}1}$ – $p_{\text{тр}2}$ три последовательных структурных превращения в этом оксифториде характеризуются очень большими барическими коэффициентами: $dT_1/dp = 223$ К/ГПа, $dT_2/dp = -176$ К/ГПа, $dT_3/dp = 425$ К/ГПа (рис. 1г). В связи с этим, несмотря на разделение полной аномальной энтропии ΔS_0 при $p > p_{\text{тр}1}$ на две части, $\Delta S_1 = 5.0$ Дж/моль К и $\Delta S_2 = 12.8$ Дж/моль К, барокалорическая эффективность аммонийного оксифторида при T_2 ($G_2 \leftrightarrow G_1$) оказалась высокой даже при достаточно низких давлениях (рис. 6а, 6б). Не менее привлекательными выглядят и барокалорические параметры, связанные с ФП при T_3 ($G_1 \leftrightarrow G_3$) и быстро достигающие предельных значений при увеличении давления. Из сравнения барокалорических данных для $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ и $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ (табл. 2) следует, что химическое давление позволяет варьировать как величины, так и знаки интенсивных и экстенсивных параметров, а также температурные интервалы их существования. Вследствие наличия в структуре аммонийных групп тепловое расширение кристаллической решетки $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ значительно больше,

чем для $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$. Учет соответствующего вклада в ВСЕ аммонийного оксифторида приводит к существенному усилению прямых эффектов в области переходов $G_1 \leftrightarrow G_3$ и $G_0 \leftrightarrow G_2$ с $dT/dp > 0$ и уменьшению обратного эффекта в области перехода $G_2 \leftrightarrow G_1$ с $dT/dp < 0$ (рис. 6в–6е).

В связи с изложенным выше перспективным является изучение твердых растворов $(\text{NH}_4)_{3-x}(\text{Rb}_2\text{K})_x\text{TiOF}_5$, среди которых скорее всего можно найти состав с характеристиками ФП, способствующими реализации оптимальных барокалорических параметров при более низком давлении по сравнению с характерным для исходных компонентов.

До настоящего времени остаются совершенно неисследованными твердые растворы изоструктурных комплексных фторидов и оксифторидов, образованные путем гетеровалентных замещений центрального атома. В этом отношении, несомненно, перспективным в качестве одного из компонентов выглядит Rb_2KFeF_6 [50], барокалорические параметры которого представлены в табл. 2. Причем интерес могут представлять не только соединения $\text{Rb}_2\text{K}(\text{TiOF}_5)_{1-x}(\text{FeF}_6)_x$, но и $(\text{NH}_4)_{3-x}(\text{Rb}_2\text{K})_x(\text{TiOF}_5)_{1-y}(\text{FeF}_6)_y$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексные фториды и оксифториды, претерпевающие единичные и/или последовательные фазовые переходы преимущественно типа порядок–беспорядок, демонстрируют достойные внимания параметры прямых и обратных барокалорических эффектов, в частности, вследствие высокой чувствительности к внешнему давлению. Из-за небольшого гистерезиса температур ФП большие величины изотермического/адиабатического изменения энтропии/температуры оказались обратимыми при достаточно низких давлениях $p_{\text{rev}} < 0.1$ ГПа.

Результаты анализа ряда фторидов и оксифторидов, представленные в табл. 1 и 2 (при одном и том же давлении 0.25 ГПа), свидетельствуют о том, что химическое давление, обусловленное катион-анионным замещением, является эффективным инструментом, позволяющим варьировать в широких пределах симметрию исходных и искаженных фаз, степень разупорядочения/упорядочения структурных элементов, термодинамические характеристики ФП и, как результат, абсолютные параметры ВСЕ.

Большое тепловое расширение кристаллической решетки сложных оксифторидов, как и фторидов, привело в ряде кристаллов, характеризующихся $dT/dp > 0$, к дополнительному значительному вкладу в прямой ВСЕ, сравнимому с эффектом, связанным с ФП. С другой стороны, в случае обратного эффекта для переходов с

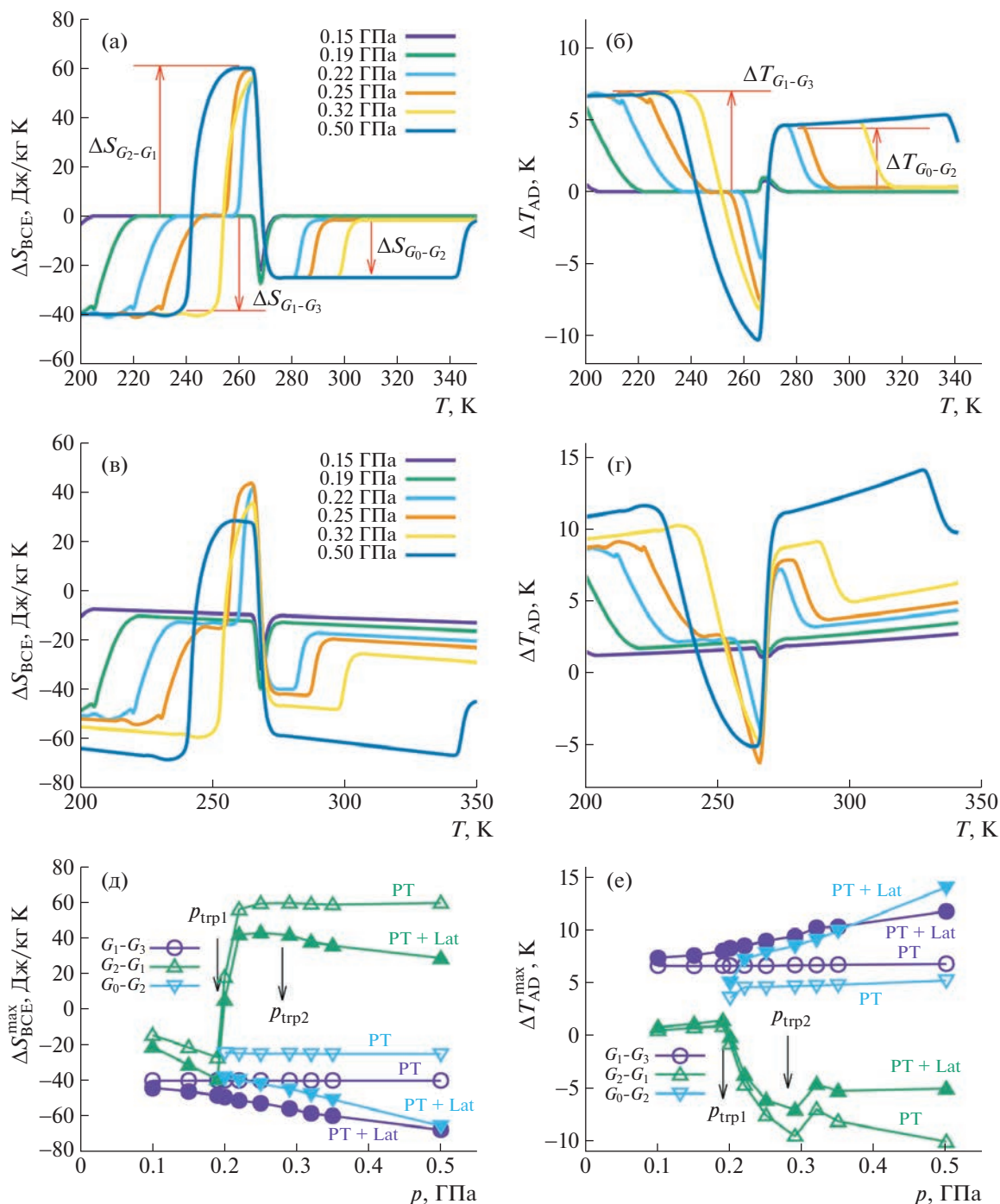


Рис. 6. Температурные зависимости экстенсивного и интенсивного ВСЕ в $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ при различных гидростатических давлениях до (а, б) и после (в, г) учета поправки на изменение энтропии решетки с давлением. Зависимости от давления максимальных значений экстенсивного (д) и интенсивного (е) ВСЕ в $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$.

$dT/dp < 0$ и, как правило, $\beta_{\text{Lat}} > 0$ учет решеточно-го вклада приводит к уменьшению ВСЕ. В то же время при температурах, значительно превышающих температуру структурного превращения в оксифторидах, ВСЕ может оказаться даже выше аномального, наблюдаемого в области температур ФП (рис. 4).

В ряде рассматриваемых фторидов и оксифторидов, имеющих тройную точку на T – p фазовой диаграмме, переход от обычного ВСЕ к обратному наблюдается в узком интервале температур, в котором происходят последовательные структурные превращения с разными знаками dT/dp , сопровождающиеся большими изменениями энтропии и

температуры под давлением. Материалы такого рода можно рассматривать как перспективные твердотельные хладагенты в комбинированных термодинамических циклах, аналогичных циклам на материалах с ярко выраженной анизотропией пьезокалорического эффекта [66].

Для сравнения барокалорической эффективности материалов и оценки их перспективности использования в качестве твердотельных хладагентов необходим также анализ интегральных параметров ВСЕ. Одним из них является холодопроизводительность (**RCP** – relative cooling power) [67], которая определяется площадью под пиком функции $\Delta S_{\text{ВСЕ}}(T)$ при постоянном давлении, $\text{RCP} = \Delta S_{\text{ВСЕ}}^{\text{max}} \cdot \Delta T_{[\text{FWHM}]}$, где FWHM – полная ширина пика на его полувысоте. RCP соответствует количеству тепла, которое может быть передано от холодного горячему резервуару в рефрижераторном цикле с конкретным хладагентом. В то же время для полной характеристики эффективности цикла необходимо учитывать и энергетические затраты, связанные с внешней работой, затрачиваемой на перенос этого тепла. Поэтому в качестве дополнительного информативного параметра рассматривается холодильный коэффициент (**CRP** – coefficient of refrigerating power), определяемый для барокалорического хладагента как $\text{CRP} = (\Delta S \Delta T_{\text{rev}}) / (p \Delta V_0 / 2) \approx 2 (\Delta S_{\text{ВСЕ}} \Delta T_{\text{rev}}) / (p \Delta S_0 dT_0 / dp)$, где температурный интервал ΔT_{rev} относится к обратимым адиабатическим изменениям температуры, а ΔV_0 – изменение объема при ФП [67]. Оцененные значения RCP и CRP для рассмотренных материалов представлены в табл. 2. Важно отметить, что большие и обратимые величины абсолютных и интегральных ВСЕ охватывают широкий диапазон температур, ΔT_{span} , что соответствует необходимому условию реализации охлаждающих устройств, функционирующих в широком температурном диапазоне.

В [35] была проведена усредненная оценка ряда параметров ВСЕ для некоторых семейств материалов разной физической природы. По сравнению с этими данными фториды и оксифториды, претерпевающие превращения порядок–беспорядок, сопровождающиеся высокой чувствительностью к гидростатическому давлению, показывают высокую барокалорическую эффективность и характеризуются вполне удовлетворительными барокалорическими параметрами. Их вполне можно рассматривать как перспективные твердотельные хладагенты в охлаждающих устройствах будущего. Эти соединения несколько уступают по абсолютным барокалорическим характеристикам некоторым соединениям с органическими катионами, однако благодаря как относительно низким давлениям, так и небольшому температурному гистерезису, приводящему к высокой об-

ратимости барокалорического эффекта, они превосходят полимеры и пластические кристаллы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mañosa L., Planes A., Acet M. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 4925. <https://doi.org/10.1039/C3TA01289A>
2. Kitanovski A., Plaznik U., Tomc U., Poredoš A. // Int. J. Refrig. 2015. V. 57. P. 288. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2015.06.008>
3. Lorusso G., Sharples J.W., Palacios E. et al. // Adv. Mater. 2013. V. 25. P. 4653. <https://doi.org/10.1002/adma.201301997>
4. Michaelis N., Welsch F., Kirsch S.M. et al. // Int. J. Refrig. 2019. V. 100. P. 167. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2019.01.006>
5. Kitanovski A. // Adv. Energy Mater. 2020. V. 10. P. 1903741. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903741>
6. Gschneidner Jr K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.O. // Rep. Prog. Phys. 2005. V. 68. P. 1479. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/6/r04>
7. Franco V., Blázquez J., Ingale B., Conde A. // Annu. Rev. Mater. Res. 2012. V. 42. P. 305. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100356>
8. Smith A., Bahl C.R., Björk R. et al. // Adv. Energy Mater. 2012. V. 2. P. 1288. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200167>
9. Zhong W., Au C.T., Du Y.W. // Chin. Phys. B. 2013. V. 22. P. 057501. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/22/5/057501>
10. Planes A., Mañosa L., Acet M. // J. Phys.: Condens. Matter 2009. V. 21. P. 233201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/23/233201>
11. Brück E. Handbook of Magnetic Materials. V. 28. Amsterdam: Elsevier, 2019. 217 p.
12. Scott J. // Annu. Rev. Mater. Res. 2011. V. 41. P. 229. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100341>
13. Valant M. // Prog. Mater. Sci. 2012. V. 57. P. 980. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.02.001>
14. Tishin A., Spichkin Y., Zverev V., Egolf P. // Int. J. Refrig. 2016. V. 68. P. 177. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2016.04.020>
15. Shi J., Han D., Li Z. et al. // Joule. 2019. V. 3. P. 1200. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.03.021>
16. Zverev V., Pyatakov A., Shtil A., Tishin A. // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 459. P. 182. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.032>
17. Greco A., Aprea C., Maiorino A., Masselli C. // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2191. P. 020091. <https://doi.org/10.1063/1.5138824>
18. Energy Savings Potential and RD&D Opportunities for Non-vapor compression HVAC Technologies, Report of the U.S. Dpt. Of Energy. March 2014
19. Aznar A., Lloveras P., Barrio M. et al. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. P. 639. <https://doi.org/10.1039/C9TA10947A>
20. Bermúdez-García J.M., Yáñez-Vilar S., García-Fernández A. et al. // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 9867. <https://doi.org/10.1039/C7TC03136J>
21. Bermúdez-García J.M., Sánchez-Andújar M., Señarís-Rodríguez M.A. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8.

- P. 4419.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b01845>
22. Li B., Kawakita Y., Ohira-Kawamura S. et al. // *Nature* 2019. V. 567. P. 506.
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1042-5>
 23. Bermúdez-García J.M., Sánchez-Andújar M., Castro-García S. et al. // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. P. 15715.
<https://doi.org/10.1038/ncomms15715>
 24. Ouyang G., Pan C., Wolf S. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2020. V. 116. P. 251901.
<https://doi.org/10.1063/5.0012166>
 25. Zarkevich N.A., Johnson D.D., Pecharsky V.K. // *J. Phys. D.* 2017. V. 51. P. 024002.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa9bd0>
 26. Gorev M., Bogdanov E., Flerov I. // *J. Phys. D.* 2017. V. 50. P. 384002.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa8025>
 27. Gorev M., Bogdanov E., Flerov I., Laptash N. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2010. V. 22. P. 185901.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/18/185901>
 28. Hou H., Simsek E., Ma T. et al. // *Science.* 2019. V. 366. P. 1116.
<https://doi.org/10.1126/science.aax7616>
 29. Pu Y., Zhang Q., Li R. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 115. P. 223901.
<https://doi.org/10.1063/1.5126652>
 30. Zhang G., Li Z., Yang J. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2020. V. 116. P. 023902.
<https://doi.org/10.1063/1.5133110>
 31. Bradeško A., Juričić D., Santo Zarnik M. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 109. P. 143508.
<https://doi.org/10.1063/1.4964124>
 32. Hanrahan B., Easa J., Payne A. et al. // *Cell Rep. Phys. Sci.* 2020. V. 1. P. 100075.
<https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2020.100075>
 33. Liu Y., Wei J., Janolin P.E. et al. // *Phys. Rev. B.* 2014. V. 90. P. 104107.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.104107>
 34. Mañosa L., Planes A. // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. P. 1603607.
<https://doi.org/10.1002/adma.201603607>
 35. Lloveras P., Tamarit J.L. // *MRS Energy Sustainability* 2021. V. 8. P. 3.
<https://doi.org/10.1557/s43581-020-00002-4>
 36. Cazorla C. // *Appl. Phys. Rev.* 2019. V. 6. P. 041316.
<https://doi.org/10.1063/1.5113620>
 37. Wei Z.Y., Sun W., Shen Q. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 114. P. 101903.
<https://doi.org/10.1063/1.5077076>
 38. Xiao F., Li Z., Chen H. et al. // *Materialia.* 2020. V. 9. P. 100547.
<https://doi.org/10.1016/j.mtl.2019.100547>
 39. Gui W., Qu Y., Cao Y. et al. // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. V. 19. P. 4998.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.018>
 40. Александров К.С., Анистратов А.Т., Безносиков Б.В. Федосеева Н.В. Фазовые переходы в кристаллах га-лоидных соединений АВХ₃. Новосибирск: Наука, 1981. 266 с.
 41. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 231 с.
 42. Flerov I., Gorev M., Aleksandrov K. et al. // *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 1998. V. 24. P. 81.
[https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(98\)00015-1](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(98)00015-1)
 43. Gautier R., Gautier R., Chang K.B., Poeppelmeier K.R. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 1712.
<https://doi.org/10.1021/ic5026735>
 44. Udovenko A.A., Laptash N.M. // *Acta Cryst.* 2008. V. 64. P. 645.
<https://doi.org/10.1107/S0108768108033053>
 45. Udovenko A.A., Vasiliev A.D., Laptash N.M. // *Acta Cryst. B.* 2010. V. 66. P. 34.
<https://doi.org/10.1107/S0108768109052987>
 46. Шувалов Л.А. // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1979. Т. 43. 8. С. 1554
 47. Gorev M., Bogdanov E., Flerov I. // *Scr. Mater.* 2017. V. 139. P. 53.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.06.022>
 48. Горев М.В., Флеров И.Н., Богданов Е.В. и др. // *ФТТ.* 2010. Т. 52. С. 35.
 49. Flerov I.N., Kartashev A.V., Gorev M.V. et al. // *J. Fluorine Chem.* 2016. V. 183. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.010>
 50. Флеров И.Н., Горев М.В., Треско А., Ланташ Н.М. // *Кристаллография.* 2011. Т. 52. С. 13.
 51. Gorev M.V., Bogdanov E.V., Flerov I.N. et al. // *Ferroelectrics* 2010. V. 397. P. 76.
<https://doi.org/10.1080/000150193.2010.48472251>
 52. Фокина В.Д., Флеров И.Н., Молокеев М.С. и др. // *ФТТ.* 2008. Т. 50. С. 2084. 2008
 53. Фокина В.Д., Богданов Е.В., Горев М.В. и др. // *ФТТ.* 2010. Т. 52. С. 728.
 54. Фокина В.Д., Богданов Е.В., Погорельцев Е.И. и др. // *ФТТ.* 2010. Т. 52. С. 148.
 55. Горев М.В., Богданов Е.В., Флеров И.Н. и др. // *ФТТ.* 2010. Т. 52. С. 156.
 56. Флеров И.Н., Горев М.В., Фокина В.Д. и др. // *ФТТ.* 2004. Т. 46. С. 888.
 57. Flerov I.N., Gorev M.V., Fokina V.D. // *Phys. Solid State.* 2004. V. 46. P. 915.
<https://doi.org/10.1134/1.1744971>
 58. Pirc R., Kutnjak Z., Blinc R., Zhang Q.M. // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 021909.
<https://doi.org/10.1063/1.3543628>
 59. Romanini M., Wang Y., Gürpınar K. et al. // *Adv. Mater.* 2021. P. 2008076.
<https://doi.org/10.1002/adma.202008076>
 60. Flerov I., Gorev M., Bogdanov E., Laptash N. // *Ferroelectrics.* 2016. V. 500. P. 153.
<https://doi.org/10.1080/000150193.2016.1214525>
 61. Salgado-Beceiro J., Nonato A., Silva R. et al. // *Mater. Adv.* 2020. V. 1. № 9. P. 3167.
<https://doi.org/10.1039/d0ma00652a>
 62. Флеров И.Н., Фокина В.Д., Горев М.В. и др. // *ФТТ.* 2007. Т. 49. С. 1093.
 63. Богданов Е.В., Погорельцев Е.И., Мельникова С.В. и др. // *ФТТ.* 2013. Т. 55. С. 366.
 64. Bogdanov E.V., Mel'nikova S.V., Pogoreltsev E.I. et al. // *Solid State Sci.* 2016. V. 61. P. 155.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.012>
 65. Udovenko A.A., Laptash N.M. // *Acta Cryst. B.* 2008. V. 64. P. 527.
<https://doi.org/10.1107/S0108768108021289>
 66. Mikhaleva E.A., Gorev M.V., Molokeev M.S. et al. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 839. P. 155085.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155085>
 67. Aznar A., Negrier P., Planes A. et al. // *Appl. Mater. Today.* 2021. V. 23. P. 101023.
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101023>

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СПИН-МОДУЛИРОВАННАЯ СТРУКТУРА
МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0, 0.05$ и 0.100)© 2023 г. В. С. Покатилов^{1,3}, В. С. Русаков², А. М. Гапочка^{2,*}, А. С. Сигов¹¹МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия³Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Москва, Троицк, Россия

*E-mail: al-gap@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 01.02.2023 г.

После доработки 18.07.2023 г.

Принята к публикации 20.07.2023 г.

Представлены данные рентгеновских и мессбауэровских исследований мультиферроиков BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{FeO}_{3-y}$ и $\text{Bi}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{FeO}_{3-y}$ при комнатной температуре, полученных методом твердофазного синтеза. Кристаллическая структура образцов ромбоэдрическая, пр. гр. $R\bar{3}c$. Параметр решетки a_h не изменяется, а параметр c_h уменьшается при увеличении количества стронция. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe , измеренные при температуре 295 К, расшифровывали в рамках модели пространственной спин-модулированной структуры циклоидного типа. Установлено, что в исследованных мультиферроиках реализуется магнитная анизотропия типа “легкая ось”. Измерен параметр ангармоничности m спин-модулированной структуры. При малых замещениях ($x = 0-0.10$) трехвалентных ионов Bi^{3+} двухвалентными ионами Sr^{2+} параметр m увеличивается более чем в 3 раза – от 0.10(4) (при $x = 0.00$) до 0.36(10) (при $x = 0.10$).

DOI: 10.31857/S0023476123600623, EDN: GEOLMO

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время мультиферроики [1] вызывают особый интерес исследователей, обусловленный природой фундаментальных физических свойств и огромным потенциалом этих материалов для практических применений [1].

Одним из наиболее перспективных мультиферроиков является феррит висмута BiFeO_3 [2], что в значительной мере связано с его высокими температурами сегнетоэлектрического T_C (1083 К) и антиферромагнитного T_N (640 К) фазовых переходов, которые намного выше комнатной температуры.

В BiFeO_3 существует пространственная спин-модулированная структура (ПСМС) циклоидного типа с длиной волны $\lambda = 620 \text{ \AA}$ [3], несоизмеренной с периодом кристаллической решетки. ПСМС усредняет намагниченность образца почти до нуля и, как следствие, магнитоэлектрический коэффициент становится нулевым. В мультиферроиках на основе BiFeO_3 улучшения магнитоэлектрических свойств можно достичь при замещении катионов Bi или Fe катионами различных групп периодической таблицы элементов

[1, 2]. ПСМС разрушается также при концентрационном фазовом переходе в области $x > 0.10$ из ромбоэдрической фазы $R\bar{3}c$, например, в кубическую фазу в системе мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ [4, 5].

При исследовании и поиске новых мультиферроиков на основе BiFeO_3 большое значение приобретают экспериментальные методы, которые позволяют обнаруживать ПСМС. Такими методами являются метод нейтронографии [3, 6] и методы сверхтонких взаимодействий (методы ЯМР [7, 8] и мессбауэровской спектроскопии) [9–13]. Результаты экспериментов в совокупности с теоретическими моделями позволяют не только доказать существование ПСМС циклоидного типа в замещенных мультиферроиках на основе BiFeO_3 при определенных концентрациях примесных атомов и температурах, но и наблюдать искажения формы циклоиды, измерять параметр ангармоничности, определять основные термодинамические параметры (энергию обменных взаимодействий, в том числе Дзялошинского–Мория, констант магнитной анизотропии и другие), формирующие ПСМС в этом классе мультиферроиков [10–13].

Исследования объемных образцов мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ методом мессбауэровской спектроскопии проведены в основном при высоком содержании катионов Sr^{2+} ($x > 0.20$) [14–16]. Известно, что при $x > 0.10$ происходит структурный переход из ромбоэдрической фазы ($R3c$) в кубическую. В кубической фазе ПСМС отсутствует [14–16]. В системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ магнитоэлектрические свойства при комнатной температуре сохраняются при высоких концентрациях катионов Sr^{2+} вплоть до $x = 0.70$ [16]. В некоторых работах мессбауэровские спектры аппроксимировали двумя пращальными спектрами, соответствующими октаэдрическим и тетрагональным позициям катионов Fe^{3+} [15, 16]. Количество тетраэдрических позиций Fe^{3+} при $x \leq 0.2$ сравнительно небольшое, и в мессбауэровских спектрах они часто не разрешались [14–17]. В [17] при обработке мессбауэровских спектров мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0.07\text{--}0.50$) рассматривали существование и квадратно-пирамидальных позиций катионов железа.

ПСМС циклоидного типа исследовали в мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ в области существования ромбоэдрической фазы ($0 < x < 0.10$) методом ЯМР на ядрах ^{57}Fe при 4.2 К [18]. Спектр ЯМР был измерен только для октаэдрических позиций Fe^{3+} . Форма спектра указывает на существование ПСМС циклоидного типа. Обработка спектра также показала, что в мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($0 < x < 0.10$) при 4.2 К существует магнитная анизотропия типа “легкая ось”. Параметр ангармонизма $m = 0.6 (\pm 0.1)$. Причины высоких значений параметра m и его слабая зависимость от состава в работе не обсуждались.

Для объяснения физико-химических свойств мультиферроиков на основе BiFeO_3 обнаружение ПСМС, измерение ее ангармоничности (искажений) и основных термодинамических констант (обменной энергии, магнитной анизотропии и констант Дзялошинского–Мория) являются актуальными задачами.

Цель настоящей работы — исследование влияния замещения трехвалентных ионов висмута двухвалентными ионами стронция в системе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ при $x = 0, 0.05, 0.10$ с ромбоэдрической структурой методом мессбауэровской спектроскопии при температуре 295 К на ПСМС и параметр ангармоничности, а также на основные термодинамические константы (константы магнитной анизотропии и поля Дзялошинского–Мория), определяющие существование и свойства ПСМС.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Поликристаллические образцы системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0, 0.05, 0.10$) приготовлены

методом твердофазного синтеза. Исходные порошки Bi_2O_3 , SrCO_3 с чистотой не хуже 99.9% и Fe_2O_3 с чистотой 99.999% предварительно тщательно перетирали и кальцинировали при 740°C в течение 5 ч, далее охлаждали до комнатной температуры, перетирали, прессовали в таблетки и отжигали при 830°C в течение 5 ч, затем охлаждали до комнатной температуры с печью. Небольшой излишек оксида висмута (2–3%) был добавлен в исходную смесь для компенсации потерь этого элемента в процессе синтеза вследствие его летучести. Для улучшения качества спектров и уменьшения времени измерений образцы обогащали стабильным изотопом ^{57}Fe в количестве 10 мол. %.

Кристаллическую структуру образцов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0, 0.05, 0.10$) исследовали методом порошковой рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре MiniFlex 600 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, $I = 15 \text{ мА}$, $U = 40 \text{ кВ}$). Дифрактограммы регистрировали в геометрии Брэгга–Брентано в диапазоне углов $10^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом 0.02° с использованием Ni-фильтра на дифрагированном пучке и высокоскоростного кремниевое ленточного 1D-детектора D/teX Ultra. Фазовый анализ проводили с помощью программы SmartLab Studio II (Rigaku Corporation) и базы данных PDF-2. Структурные параметры уточняли методом Ритвельда.

Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe снимали при температуре 295 К в геометрии поглощения на спектрометре MS1104Em (НИИ физики, г. Ростов-на-Дону) в режиме постоянных ускорений с источником $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Обработку спектров осуществляли методом модельной расшивки с помощью программы SpectrRelax [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ показал, что при замещении висмута стронцием в области $x \leq 0.10$ структура синтезированных поликристаллических образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ остается ромбоэдрической подобно структуре BiFeO_3 (пр. гр. $R3c$). Все исследованные образцы содержали небольшое, не более 2–4%, количество примесной фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. В качестве примера на рис. 1 приведена рентгеновская дифрактограмма образца $\text{Bi}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{FeO}_{3-y}$, измеренная при комнатной температуре. На рис. 2 представлены концентрационные зависимости параметров a_h и c_h элементарной ячейки в гексагональной установке осей. Параметр a_h практически не изменяется, а параметр c_h уменьшается при увеличении количества ионов Sr^{2+} в ферритах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ в области $x \leq 0.10$.

Так как ионный радиус стронция $R(\text{Sr}^{2+}) = 1.44 \text{ \AA}$ почти совпадает с ионным радиусом висмута $R(\text{Bi}^{3+}) = 1.45 \text{ \AA}$ при $N = 12$ (N — координационное

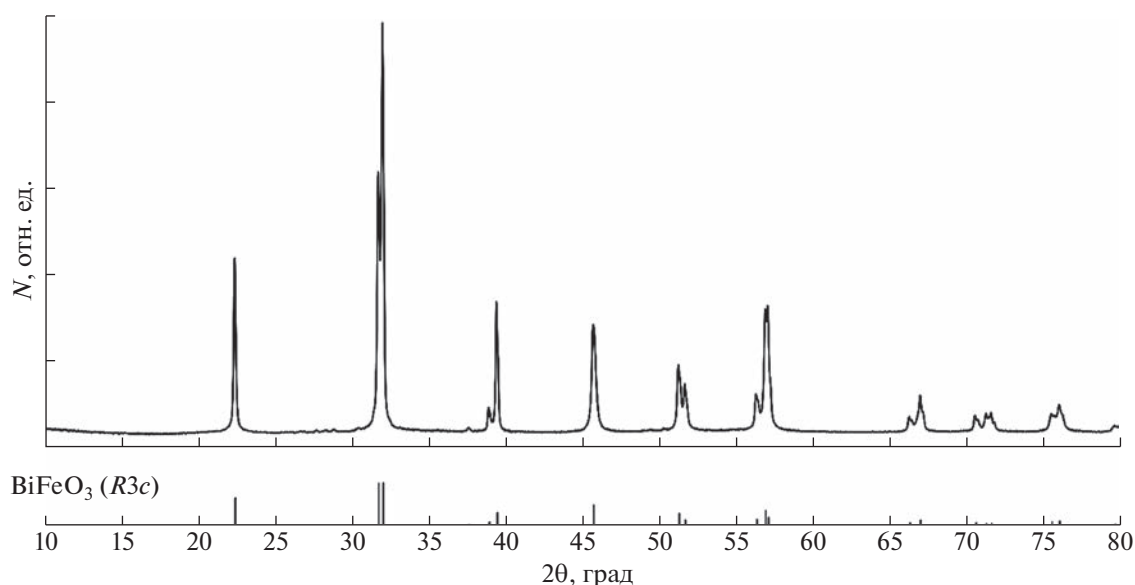


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма поликристаллического образца $\text{Bi}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{FeO}_{3-y}$ при 295 К. Штрих-диаграмма соответствует преобладающей в образце фазе со структурой BiFeO_3 (пр. гр. $R3c$).

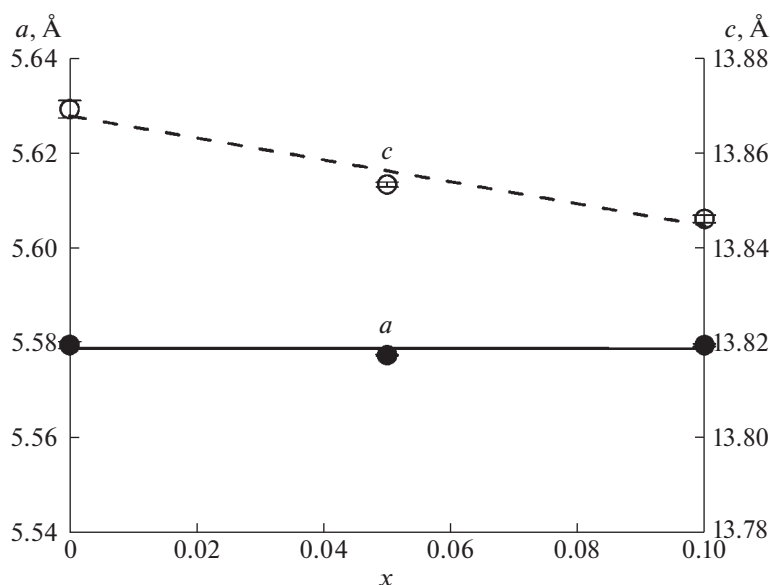


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки a и c в мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$.

число по кислороду) [20], уменьшение параметра кристаллической решетки c_h при замещении ионов Bi^{3+} ионами Sr^{2+} не может быть объяснено разницей их ионных радиусов. Однако при замещении трехвалентных ионов висмута Bi^{3+} двухвалентными ионами стронция Sr^{2+} возникает дефицит кислорода [14–17], что приводит к появлению кислородных вакансий и возникновению кристаллографических позиций ионов Fe^{3+} с октаэдрическим (Fe(6)), квадратно-пирамидальным (Fe(5)) и тетраэдрическим (Fe(4)) окружением

атомов кислорода. Ионные радиусы $R(\text{Fe}^{3+})$ в позициях Fe(6), Fe(5) и Fe(4) в высокоспиновом состоянии Fe^{3+} равны 0.645, 0.58 и 0.49 Å соответственно [20]. Уменьшение радиусов $R(\text{Fe}^{3+})$ в квадратно-пирамидальных и тетраэдрических позициях Fe^{3+} уменьшает параметр решетки c_h . Таким образом, замещение трехвалентных катионов висмута двухвалентными катионами стронция приводит к деформации элементарной ячейки вдоль оси c_h в ромбоэдрической фазе мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ при $x = 0-0.10$.

Мессбауэровские спектры образцов ромбоэдрических мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ в области $x = 0.0, 0.05, 0.10$ описаны в рамках модели ангармонической спиновой модуляции (АСМ), реализованной в программе SpectrRelax [19] с учетом результатов исследований ПСМС мультиферроиков на основе BiFeO_3 [10–13, 21–24]. Согласно этой модели зависимость угла ϑ между вектором антиферромагнетизма и осью c_h от координаты x вдоль направления спиновой волны и знака константы эффективной магнитной анизотропии K_{eff} определяется уравнениями [6, 25]:

$$\cos\vartheta(x) = \text{sn}(4K(m)/\lambda x, m) \text{ при } K_{\text{eff}} > 0 [0, 1] \quad (1a)$$

(“легкая ось”)

или

$$\sin\vartheta(x) = \text{sn}(4K(m)/\lambda x, m) \text{ при } K_{\text{eff}} < 0 \quad (16)$$

(“легкая плоскость”),

где λ — длина волны (период) спиновой модуляции, эллиптическая функция Якоби с параметром m характеризует искаженную спиновую циклоиду, параметр m ($0 \leq m \leq 1$) количественно определяет степень ангармоничности при переходе от идеальной спиновой циклоиды ($m = 0$) к квадратной спин-модулированной структуре ($m \approx 1$), $K(m)$ — полный эллиптический интеграл первого рода.

Детали расшифровки мессбауэровских спектров в замещенных мультиферроиках на основе BiFeO_3 с использованием программы SpectrRelax [19] представлены в [10–13, 21–24, 26]. Для адекватного описания мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ с $x = 0.05$ и 0.100 дополнительно рассматривали различное ближайшее кислородное окружение катионов железа Fe^{3+} : позиции, окруженные шестью $\text{Fe}(6)$ (октаэдрические позиции), пятью $\text{Fe}(5)$ (квадратно-пирамидальные позиции) и четырьмя $\text{Fe}(4)$ (тетраэдрические позиции) анионами кислорода. Этим катионам железа соответствуют три парциальных спектра с различными параметрами сверхтонкой магнитной структуры. При расшифровке экспериментальных спектров замещенных ферритов висмута $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ все парциальные спектры соответствовали модели единой ангармонической спиновой волны [10, 11, 13, 23–24], в которой принимают участие спины всех атомов железа с различным окружением. Сверхтонкое магнитное поле $H_n(\vartheta)$ на ядрах ^{57}Fe с учетом слабой анизотропии сверхтонкого магнитного взаимодействия и осевой симметрии (c_h) описывали в виде [7, 8, 10, 12, 13, 24]:

$$\begin{aligned} H_n(\vartheta) &= H_{\parallel} \cos^2 \vartheta + H_{\perp} \sin^2 \vartheta = \\ &= H_{\text{is}} + H_{\text{an}} (3 \cos^2 \vartheta - 1) / 2, \end{aligned} \quad (2)$$

где угол ϑ связан с координатой x уравнениями (1), $H_{\parallel}$ и $H_{\perp}$ — величины H_n , когда магнитный момент Fe^{3+} ориентирован вдоль оси c_h или перпендикулярно ей соответственно. H_{is} — изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле H_n , определяемый в основном контактным взаимодействием Ферми с локализованными на ядре s -электронами, поляризованными спином катиона $S(\text{Fe}^{3+})$ [13, 23]. Из уравнения (2) следует $H_{\parallel} = H_{\text{is}} + H_{\text{an}}$ и $H_{\perp} = H_{\text{is}} - H_{\text{an}}/2$. H_{an} — анизотропный вклад, обусловленный анизотропией сверхтонкого магнитного взаимодействия ядра с электронами ионного остова собственного атома и магнитным диполь-дипольным взаимодействием с локализованными магнитными моментами атомов [13, 23]. При модулировании анизотропные поля H_{an} и параметры ангармонизма m для трех парциальных спектров считали одинаковыми, а изотропные поля H_{is} для катионов Fe^{3+} с различным кислородным окружением — разными (они варьировались) [10–13, 21–25].

При расшифровке экспериментальных спектров кроме трех парциальных спектров для разных позиций катионов Fe^{3+} в структуре замещенного феррита висмута, соответствующих модели ангармонической спиновой модуляции, были добавлены два квадрупольных дублета, которые учитывали слабоинтенсивные вклады примесной немагнитной фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ в центральную часть спектров при комнатной температуре.

На рис. 3 и 4 приведены результаты расшифровки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в мультиферроиках BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{FeO}_{3-y}$ и $\text{Bi}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{FeO}_{3-y}$ в рамках модели АСМ с учетом трех различных вариантов ближайшего кислородного окружения атома Fe . Как видим, огибающие модельных спектров полностью соответствуют экспериментальным спектрам: отсутствуют значительные систематические отклонения в разностных спектрах при значениях нормированного на число степеней свободы функционала χ^2 1.1–1.3.

Расшифровка мессбауэровских спектров BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{FeO}_{3-y}$ и $\text{Bi}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{FeO}_{3-y}$ в рамках модели АСМ (рис. 3, 4) показала, что наилучшего описания спектров можно достичь при использовании формулы (1a) в случае $K_{\text{eff}} > 0$. Это означает, что в исследованных мультиферроиках реализуется магнитная анизотропия типа “легкая ось”. Эти данные подтверждают результаты исследования мультиферроиков $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x \leq 0.10$) методом ЯМР при 4.2 К [18]: в них существует ПСМС и реализуется магнитная анизотропия типа “легкая ось”.

Наблюдаются три четко выраженные, разные по интенсивности “локальные” распределения сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$, полученные

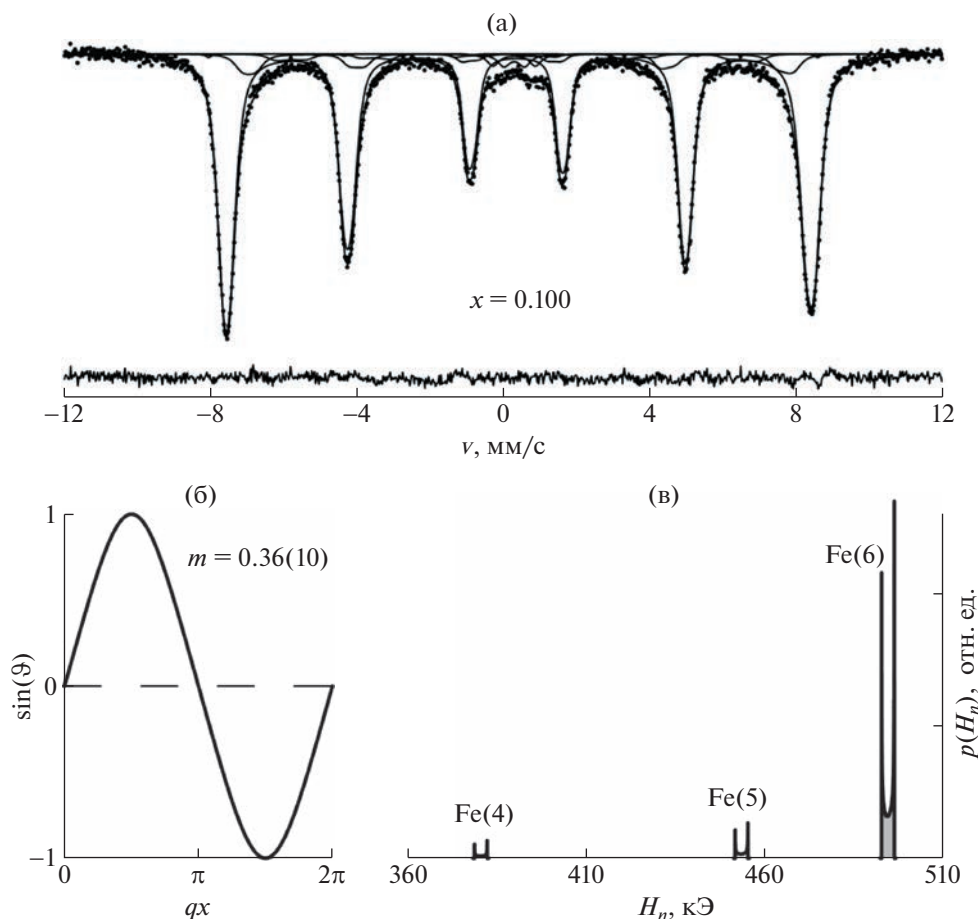


Рис. 3. Результаты расшифровки мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в мультиферроике $\text{Bi}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{FeO}_{3-y}$ в рамках модели АСМ с учетом трех различных вариантов ближайшего кислородного окружения атома Fe (а): экспериментальный спектр и модельные парциальные спектры. Ангармоническая спиновая волна в зависимости от координаты x атомов Fe вдоль направления волны ($q = 2\pi/\lambda$ – волновое число) при параметре ангармонизма $m = 0.36$ для $x = 0.10$ (б). Парциальные распределения сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$ для трех состояний катионов железа с различным кислородным окружением при $x = 0.10$.

в результате обработки спектров по программе АМС [19] (рис. 3) и соответствующие катионам Fe^{3+} с различным ближайшим кислородным окружением – октаэдрическим Fe(6), квадратно-пирамидальным Fe(5) и тетраэдрическим Fe(4). Каждое распределение $p(H_n)$ имеет два острых пика разной интенсивности $I_{\parallel}$ и $I_{\perp}$ по краям и плато между ними. Они соответствуют напряженности сверхтонкого магнитного поля $H_{\parallel}$ и $H_{\perp}$, т.е. значениям H_n , когда магнитный момент Fe^{3+} ориентирован вдоль оси c_h и перпендикулярно ей соответственно. Такая форма распределения сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe обнаружена при диагностике BiFeO_3 методами ЯМР [7, 10] и мессбауэровской спектроскопии [10–13], что является экспериментальным доказательством существования ПСМС циклоидного типа в BiFeO_3 и мультиферроиках на его основе [7, 10–13, 21–24].

Как видно из рис. 3, наибольший вклад в мессбауэровский спектр, описывающий ПСМС, обусловлен катионами Fe^{3+} в октаэдрических позициях. На рис. 4 представлены распределения $p(H_n)$ для ядер ^{57}Fe трехвалентных катионов железа в октаэдрических позициях и изменения $p(H_n)$ при увеличении количества двухвалентных катионов стронция. Обнаружено, что интенсивность $I_{\parallel}$ увеличивается, а интенсивность $I_{\perp}$ уменьшается. Эти данные показывают, что при замещении катионов Fe^{3+} катионами Sr^{2+} в мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ с $x = 0–0.10$ при 295 К происходит перегруппировка магнитных моментов атомов железа по длине ПСМС, увеличивается относительное количество магнитных моментов атомов железа, направленных вдоль легкой оси c_h .

На рис. 5 представлена концентрационная зависимость параметра ангармонизма m ПСМС циклоидного типа при температуре 295 К в ром-

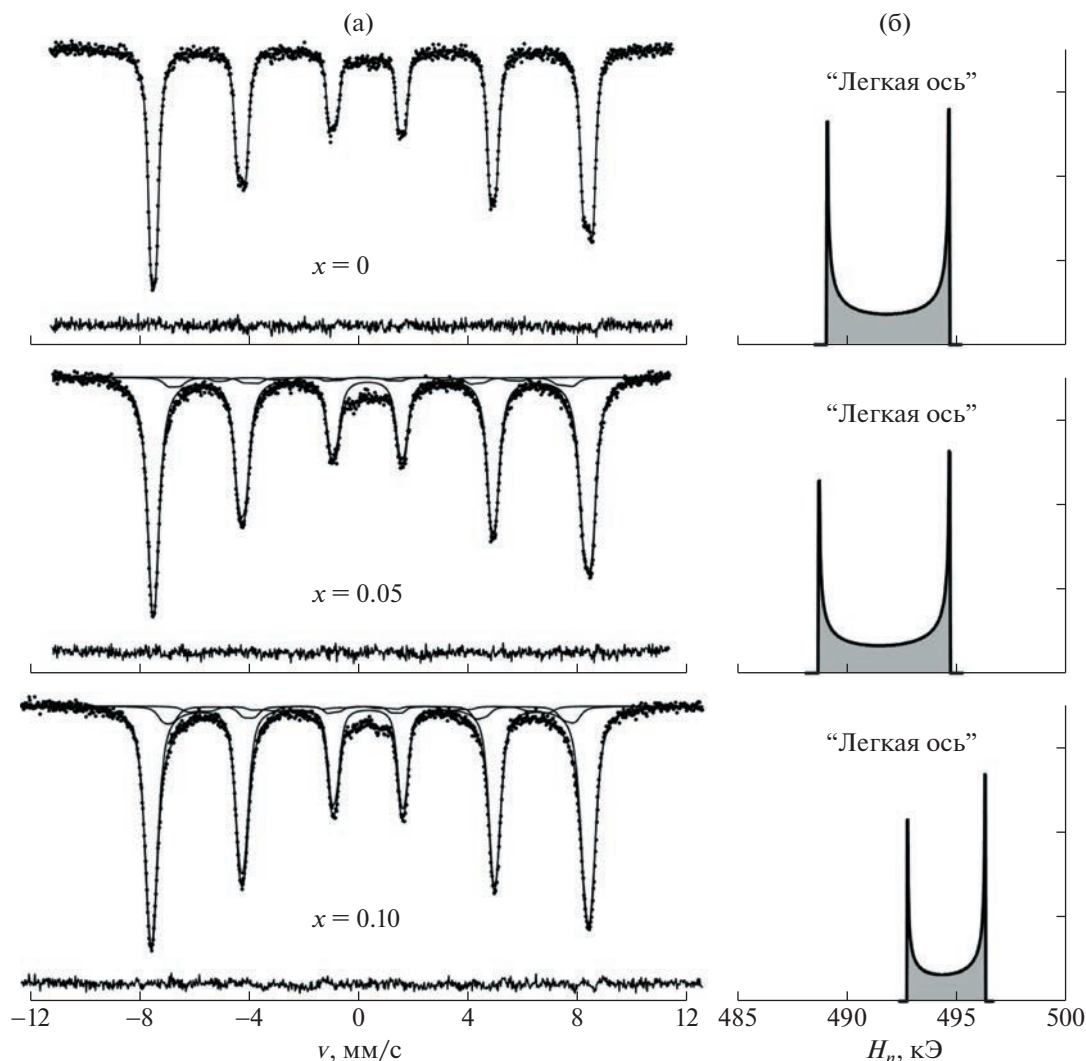


Рис. 4. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0, 0.05, 0.10$) и результаты их расшифровки в рамках модели АСМ с учетом трех различных вариантов ближайшего кислородного окружения атома Fe (а). Распределения сверхтонких полей $p(H_n)$, полученные при обработке спектров в рамках модели АСМ для катионов железа в октаэдрических позициях (б).

боэдрических ферритах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x \leq 0.10$). Из рис. 5 следует, что при малых замещениях трехвалентных ионов Bi^{3+} двухвалентными ионами Sr^{2+} параметр ангармонизма m значительно увеличивается (более чем в 3 раза) — от 0.10(4) до 0.36(10), т.е. увеличивается степень ангармонизма ПСМС, спины ионов Fe^{3+} больше группируются в направлении легкой оси c_h (рис. 4). Полученные результаты подтверждают выводы, сделанные на основании данных ЯМР для BiFeO_3 [7, 8] и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x \leq 0.10$) [18], мессбауэровских данных для BiFeO_3 [10–12, 15, 26], $\text{BiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Mn}$) [21–24] и $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ [13], об ангармоничности ПСМС циклоидного типа и существовании одноосной магнитной кристал-

лической анизотропии в мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x \leq 0.10$).

При найденных значениях параметров ангармонизма m для ферритов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x = 0, 0.05$ и 0.10) при $T = 295$ К получены следующие параметры сверхтонких взаимодействий для октаэдрических, квадратно-пирамидальных и тетраэдрических позиций катионов Fe^{3+} . Изотропный вклад в сверхтонкое магнитное поле равен $H_{\text{is}}^{(1)} = 494 \pm 0.1$ кЭ Fe(6), $H_{\text{is}}^{(2)} = 454.7 \pm 1.4$ кЭ Fe(5) и $H_{\text{is}}^{(3)} = 389.5 \pm 2.3$ кЭ Fe(4). Анизотропный вклад H_{an} слегка изменяется в зависимости от состава и равен $H_{\text{an}} = 3.75 \pm 0.013$ кЭ при $x = 0.00$, $H_{\text{an}} = 4.10$ кЭ при $x = 0.05$ и $H_{\text{an}} = 2.25 \pm 0.013$ кЭ при $x = 0.10$. Этим позициям катионов Fe^{3+} соответ-

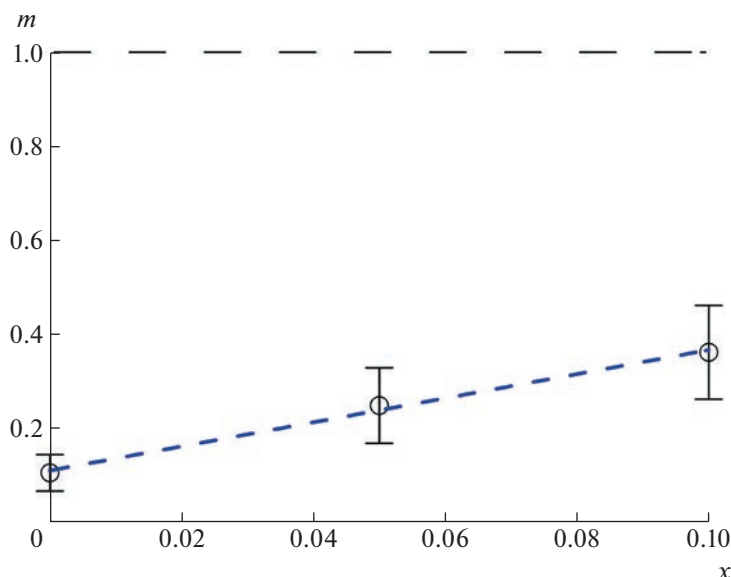


Рис. 5. Концентрационная зависимость параметра ангармонизма m спиновой модуляции в мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ при комнатной температуре.

ствуют локальные сдвиги линий: $\delta^{(1)} = 0.3885 \pm 0.006$ мм/с Fe(6), $\delta^{(2)} = 0.3085 \pm 0.006$ мм/с Fe(5) и $\delta^{(3)} = 0.2285 \pm 0.006$ мм/с Fe(4), а также решеточные вклады в квадрупольные смещения $\epsilon_{\text{lat}}^{(1)} = 0.197 \pm 0.004$ мм/с Fe(6), $\epsilon_{\text{lat}}^{(2)} = 0.460 \pm 0.080$ мм/с Fe(5) и $\epsilon_{\text{lat}}^{(3)} = 0.510 \pm 0.031$ мм/с Fe(4).

Параметр ангармоничности m связан с обменной жесткостью A , константой эффективной магнитной анизотропии K_{eff} , длиной волны циклоиды λ и $K(m)$ соотношением [6, 26]:

$$\lambda = 4(A/K_{\text{eff}})^{1/2} K(m)m^{1/2}. \quad (3)$$

Используя найденное значение параметра ангармонизма m и структурные данные (расстояния $a_{\text{Fe-Fe}}$ между связанными обменным взаимодействием атомами Fe в направлении спиновой модуляции), а также температуру Нееля $T_N = 643$ К [1] и период модуляции $\lambda = 620$ Å [2], которые, как предполагается, при малом замещении катионов Bi^{3+} катионами стронция Sr^{2+} слабо зависят от его концентрации, определим константу эффективной магнитной анизотропии K_{eff} и ее концентрационную зависимость при комнатной температуре. Параметр K_{eff} включает в себя константу одноосной магнитной анизотропии K_u и вклад антисимметричного взаимодействия Дзялошинского–Мория K_{DM} [9, 10, 15]:

$$\begin{aligned} K_{\text{eff}} &= 24k_B T_N m K^2(m) / (a_{\text{Fe-Fe}} \lambda^2) = \\ &= K_u + K_{\text{DM}} = K_u - \chi_{\perp} H_{\text{DM}}^2 / 2. \end{aligned} \quad (4)$$

При $a_{\text{Fe-Fe}} = 4$ Å [12], магнитной восприимчивости в перпендикулярном оси [001] направлении $\chi_{\perp} = 4.7 \times 10^{-5}$ и эффективном магнитном поле Дзялошинского–Мория $H_{\text{DM}} = 120$ кЭ [15, 16] вычисляем вклад $K_{\text{DM}} = -0.338 \times 10^6$ эрг/см³ и находим концентрационную зависимость коэффициента одноосной магнитной анизотропии K_u . На рис. 6 представлены концентрационные зависимости констант эффективной K_{eff} и одноосной K_u магнитной анизотропии в мультиферроиках $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($x \leq 0.10$) при температуре 295 К. Как видим, малые по количеству замещения трехвалентных катионов висмута двухвалентными катионами стронция сильно искажают октаэдры, что приводит к увеличению K_{eff} от 0.45×10^6 эрг см⁻³ ($x = 0.00$) до 1.50×10^6 эрг см⁻³ ($x = 0.10$), причем основной вклад в магнитную анизотропию вносит одноосная магнитная анизотропия K_u .

Для BiFeO_3 параметр ангармонизма мал и равен $m = 0.10(4)$ при $T = 295$ К, т.е. ПСМС почти гармоническая. В [11, 12] обнаружено, что в BiFeO_3 ПСМС становится гармонической ($m = 0$) при $T \approx 330$ К. При этой температуре происходит спин-ориентационный переход. Параметр ангармонизма $m = 0$ ($K_{\text{eff}} = 0$) в формуле (4) означает, что величины энергии K_u и $|K_{\text{DM}}|$ равны, плотность распределения магнитных моментов катионов Fe^{3+} по циклоиде равномерная и в спектре распределений сверхтонкого магнитного поля $\rho(H_n)$ интенсивности $I_{\parallel}$ и $I_{\perp}$ равны. При $T > 300$ К в BiFeO_3 спины магнитных моментов катионов

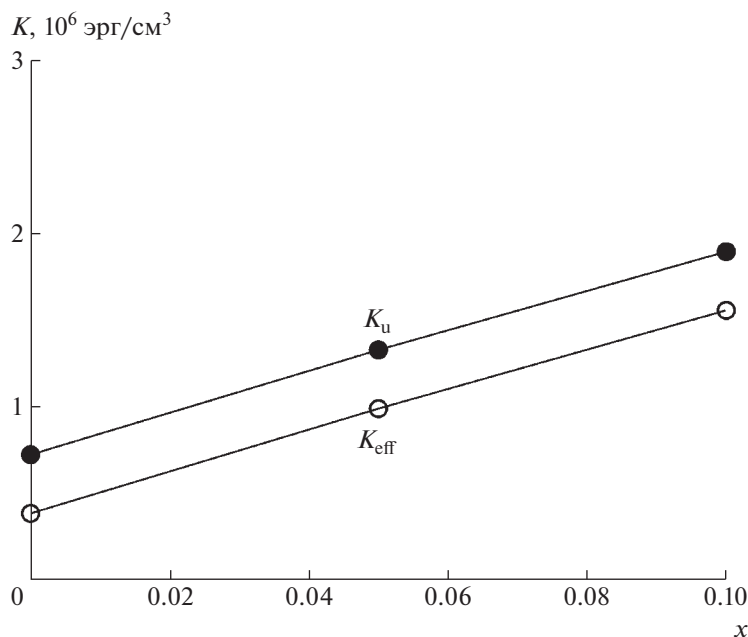


Рис. 6. Концентрационные зависимости констант эффективной K_{eff} и одноосной K_u магнитной анизотропии в мультиферроиках $Bi_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$ при комнатной температуре.

Fe^{3+} начинают группироваться в плоскости, перпендикулярной оси c_h , что указывает на легкую плоскость анизотропии магнитного состояния $BiFeO_3$. Замещение катионов Fe^{3+} катионами Sr^{2+} в мультиферроиках $Bi_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$ ($x \leq 0.10$) при $T = 295$ К приводит к сжатию решетки вдоль оси c_h (рис. 2). Это искажение октаэдров вдоль оси c_h , дополнительное к тому, которое уже существует в $BiFeO_3$ из-за смещения катионов Bi^{3+} , анионов O^{2-} и катионов Fe^{3+} вдоль оси c_h (при переходе из неполярной фазы в полярную при T_C) — так называемые сегнетоэлектрические искажения, увеличивает одноосную анизотропию K_u [27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что образцы мультиферроиков $BiFeO_3$, $Bi_{0.95}Sr_{0.05}FeO_{3-y}$ и $Bi_{0.90}Sr_{0.10}FeO_{3-y}$, полученные методом твердофазного синтеза, имеют ромбоэдрическую структуру, пр. гр. $R3c$. С увеличением концентрации атомов Sr^{2+} в ферритах $Bi_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$ с $x \leq 0.10$ при $T = 295$ К параметр решетки a_h в гексагональном представлении практически не изменяется, а параметр c_h заметно уменьшается. При замещении трехвалентных ионов висмута Bi^{3+} двухвалентными ионами стронция Sr^{2+} возникает дефицит кислорода, что приводит к появлению кислородных вакансий и возникновению дополнительно к кристаллографическим позициям ионов Fe^{3+} , находящихся в октаэдрическом окружении атомами кислорода

(Fe(6)), позиций с квадратно-пирамидальным (Fe(5)) и тетраэдрическим (Fe(4)) кислородным окружением.

С помощью методов мессбауэровской спектроскопии установлено, что в исследованных мультиферроиках константа эффективной магнитной анизотропии K_{eff} положительна, т.е. в них реализуется магнитная анизотропия типа “легкая ось”. Установлено также, что при замещении трехвалентных катионов Bi^{3+} катионами Sr^{2+} в малой концентрации ($x \leq 0.1$) параметр ангармонизма спиновой модуляции сильно увеличивается, т.е. возрастает группировка спинов Fe^{3+} в направлении легкой оси c_h .

При использовании полученных значений параметра ангармонизма определены концентрационные зависимости констант эффективной K_{eff} и одноосной K_u магнитной анизотропии при комнатной температуре. Установлено, что малые замещения трехвалентных ионов висмута двухвалентными ионами стронция увеличивают константы K_{eff} и K_u , причем основной вклад в магнитную анизотропию вносит одноосная магнитная анизотропия.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание для университетов № ФГФЗ-2023-0005) с использованием оборудования для научных исследований Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eerenstein W., Mathur N., Scott J. // *Nature*. 2006. V. 442. P. 759.
<https://doi.org/10.1038/nature05023>
2. Звездин А.К., Пятаков А.П. // *Успехи физ. наук*. 2009. Т. 179. С. 897.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0179.200908i.0897>
3. Sosnowska I., Peterlin T.P., Neumaier T. et al. // *J. Phys.* C. 1982. V. 15. P. 4835.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/15/23/020>
4. Tu C.-S., Xu Z.-R., Schmidt V.H. et al. // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 8417.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.043>
5. Hussain S., Hasanain S.K., Hassnain Jaffari G. et al. // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 622. P. 8.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.029>
6. Sosnowska I., Zvezdin A.K. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1995. V. 140–144. Pt 1. P. 167.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(94\)01120-6](https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)01120-6)
7. Zalesky A.V., Frolov A.A., Khimich T.A. et al. // *Europhys. Lett.* 2000. V. 50. P. 547.
<https://doi.org/10.1209/epl/i2000-00304-5>
8. Залесский А.В., Фролов А.А., Звездин Е.К. и др. // *ЖЭТФ*. 2002. Т. 122. С. 166.
<https://doi.org/10.1134/1.1499907>
9. Landers J., Salamon S., Escobar M. et al. // *Nanoparticles. Nano Lett.* 2014. V. 14. 14 (11). P. 6061.
<https://doi.org/10.1021/nl5031375>
10. Русаков В.С., Покатилов В.С., Сигов А.С. и др. // *Письма в ЖЭТФ*. 2014. Т. 100. С. 518.
<https://doi.org/10.7868/S0370274X14190096>
11. Rusakov V., Pokatilov V., Sigov A. et al. // *EPJ Web Conf.* 2018. V. 185. P. 7010.
<https://doi.org/10.1051/epjconf/201818507010>
12. Rusakov V.S., Pokatilov V.S., Sigov A.S. et al. // *Ferroelectrics*. 2020. V. 569. P. 286.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1822682>
13. Sobolev A.V., Rusakov V.S., Gapochka A.M. et al. // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 101. P. 224409.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.224409>
14. Li J., Duan Y., He H., Song D. // *J. Alloys Compd.* 2001. V. 315. P. 259.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01313-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01313-X)
15. Folcke E., Le Breton J.M., Bréard Y., Maignan A. // *Solid State Sci.* 2010. V. 12. P. 1387.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.05.015>
16. Покатилов В.С., Коновалова А.О., Сигов А.С. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2013. Т. 77. № 6. С. 772.
<https://doi.org/10.7868/S0367676513060239>
17. Cherepanov V.M., Pokatilov V.S. // *Solid State Phenomena*. 2009. V. 152–153. P. 89.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.152-153.89>
18. Gervits N.E., Tkachev A.V., Zhurenko S.V. et al. // *Solid State Commun.* 2022. V. 344. P. 114682.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2022.114682>
19. Matsnev M.E., Rusakov V.S. // *AIP Conf. Proc.* 2012. V. 1489. P. 178.
<https://doi.org/10.1063/1.4759488>
20. Shannon R.D. // *Acta Cryst. A*. 1976. V. 32. P. 751.
https://www.geo.arizona.edu/xtal/geos596a/ACB25_925.pdf
21. Русаков В.С., Покатилов В.С., Сигов А.С. и др. // *ФТТ*. 2016. Т. 58. С. 102.
<http://journals.ioffe.ru/ftt/2016/01/p102-107.pdf>
22. Покатилов В.С., Русаков В.С., Сигов А.С. и др. // *ФТТ*. 2017. Т. 59. С. 433.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2017.03.44150.330>
23. Покатилов В.С., Русаков В.С., Сигов А.С. и др. // *ФТТ*. 2017. Т. 59. С. 1535.
<https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/44754>
24. Русаков В.С., Покатилов В.С., Сигов А.С. и др. // *ФТТ*. 2019. Т. 61. Вып. 6. С. 1107.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.06.47686.340>
25. Tehranchi M.M., Kubrakov N.F., Zvezdin A.K. // *Ferroelectrics*. 1997. V. 204. P. 1181.
<https://doi.org/10.1080/00150199708222198>
26. Palewicz A., Szumiata T., Przeniosło R. et al. // *Solid State Commun.* 2006. V. 140. P. 359.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.08.046>
27. Park J.-G., Le M.D., Jeong J., Lee S. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2014. V. 26. P. 433202.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/43/433202>

РАСЧЕТ ФОНОННОГО СПЕКТРА КРИСТАЛЛА PbMnVO_4
В РАМКАХ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ© 2023 г. С. Н. Крылова^{1,*}¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

*E-mail: slanky@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 18.01.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

В рамках теории функционала плотности выполнен расчет дисперсии фононов и спектра комбинационного рассеяния света ферромагнитного кристалла PbMnVO_4 . Показано, что в точках Y , Z , Γ и вдоль направления $X-S$ зоны Бриллюэна наблюдаются мнимые фононные ветви, что указывает на неустойчивость структуры и возможный фазовый переход при изменении внешних воздействий, таких как температура, давление. Определены формы колебаний и типы симметрии нормальных мод кристалла в центре зоны Бриллюэна. Результаты расчета проанализированы в сравнении с экспериментальными и теоретическими спектрами из других работ. Показано, что самая высокоинтенсивная колебательная мода спектра 692.5 см^{-1} и мода 272.3 см^{-1} , соответствующие экспериментальным модам 690.5 и 224.7 см^{-1} , являются деформационными колебаниями атомов кислорода в искаженных октаэдрах MnO_6 .

DOI: 10.31857/S0023476123600404, EDN: EVARYE

ВВЕДЕНИЕ

Кристалл PbMnVO_4 принадлежит семейству ортоборатов PbMVO_4 ($M = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}$) [1–3], которое привлекает внимание исследователей в течение двух последних десятилетий. Соединение PbGaVO_4 обладает фотокаталитическими свойствами [4–6]. Изучены различные физические свойства кристалла PbFeVO_4 [3, 7–12], наиболее интересное из них – антиферромагнетизм. Кристалл PbCrVO_4 также является антиферромагнетиком [3, 7]. Представители семейства ортоборатов в зависимости от сорта иона M могут быть применены в спинтронике и в качестве фотокатализаторов.

Кристалл PbMnVO_4 был впервые синтезирован группой Парка [3]. Были обнаружены магнитные свойства [3, 13–15] этого материала. Ниже температуры Кюри ($T_C = 30.3\text{ К}$) он является сильно анизотропным ферромагнетиком. Значительные эффективные поля магнитной анизотропии кристалла PbMnVO_4 определяют чрезвычайно большую (для ферромагнетиков) энергетическую щель в спектре ферромагнитного резонанса кристалла (112 ГГц при $T = 4.2\text{ К}$) [14]. При нагре-

ве кристалла в отсутствие внешнего магнитного поля заметный магнитный вклад в его теплоемкость сохраняется вплоть до температуры 60 К , вдвое превышающей температуру Кюри T_C . Эти факты были объяснены цепочечным характером магнитной структуры кристалла PbMnVO_4 [14]. Наряду с магнитными свойствами были исследованы диэлектрические свойства кристалла PbMnVO_4 [13], спектры комбинационного рассеяния света (КРС) в области температур от 4 до 300 К и при приложении магнитного поля [16].

Уникальные свойства кристалла PbMnVO_4 обусловлены особенностями его структуры. Основными фрагментами кристаллической структуры являются линейные цепочки искаженных октаэдров MnO_6 , соединенных ребрами (рис. 1). В соответствии с кристаллической структурой магнитные ионы марганца упорядочиваются вдоль цепочек. Статический эффект Яна–Теллера вызывает как сильную магнитную анизотропию, так и образование ферромагнитной обменной связи в цепочках октаэдров MnO_6 [14].

Параллельно с экспериментальным изучением кристалла был выполнен ряд теоретических

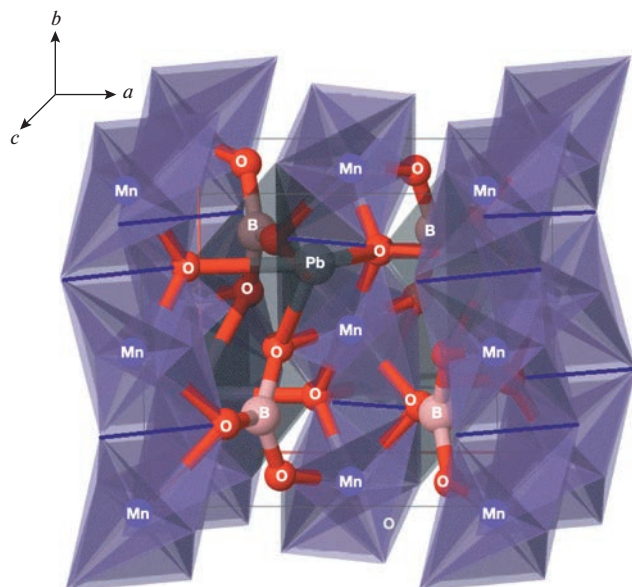


Рис. 1. Структура PbMnBO_4 в фазе $Pnma$.

исследований. Например, магнитные свойства PbMnBO_4 были исследованы при помощи теории функционала электронной плотности (ТФП) [7]. Рассчитанные полевые зависимости намагниченности и восприимчивости классического двух-подрешеточного ферромагнетика были соотнесены с результатами магнитных измерений сильно анизотропного ферромагнетика PbMnBO_4 [17]. Был вычислен фононный спектр этого кристалла в центре зоны Бриллюэна [18].

Экспериментальные температурные исследования спектров КРС этого кристалла показали, что при низких температурах в них присутствуют мягкие моды [16]. Такое поведение колебательного спектра может указывать на неустойчивость решетке. Происхождение этих неустойчивых мод требует отдельного теоретического исследования. Поэтому настоящая работа посвящена расчету и изучению динамики решетки этого кристалла в фазе $Pnma$. Особое внимание уделено расчету и интерпретации спектра КРС кристалла PbMnBO_4 .

ПАРАМЕТРЫ РАСЧЕТА

Теоретический расчет выполнен в рамках базиса плоских волн, основанного на теории функционала плотности в программном пакете CASTEP [19]. Базисы плоских волн — это наборы, в которых базисные функции являются комбинациями гармонических функций. В основе ТФП лежат отказ от использования волновой функции при описании системы и использование для этой цели функции электронной плотности. Тогда ре-

шается не уравнение Шрёдингера, а уравнения Кона—Шэма [20, 21].

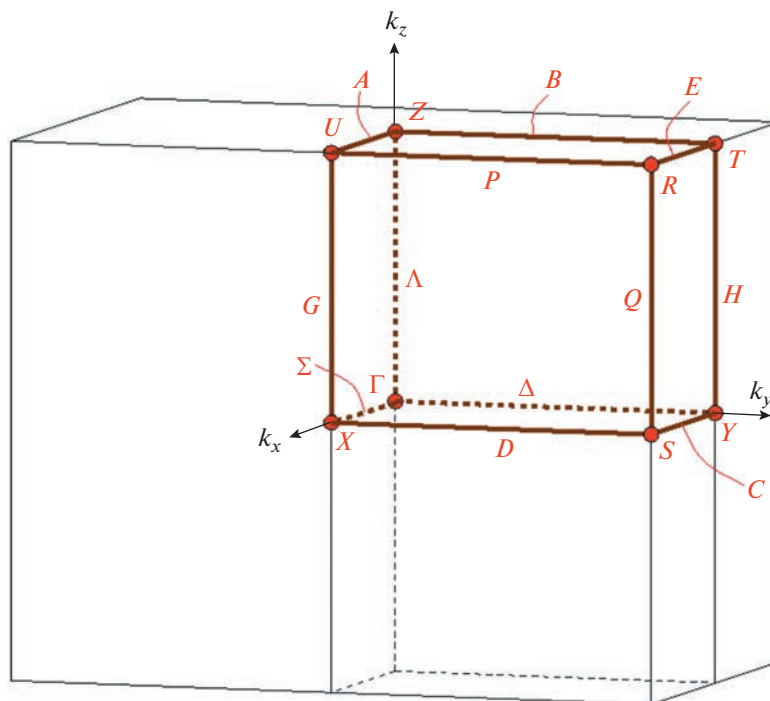
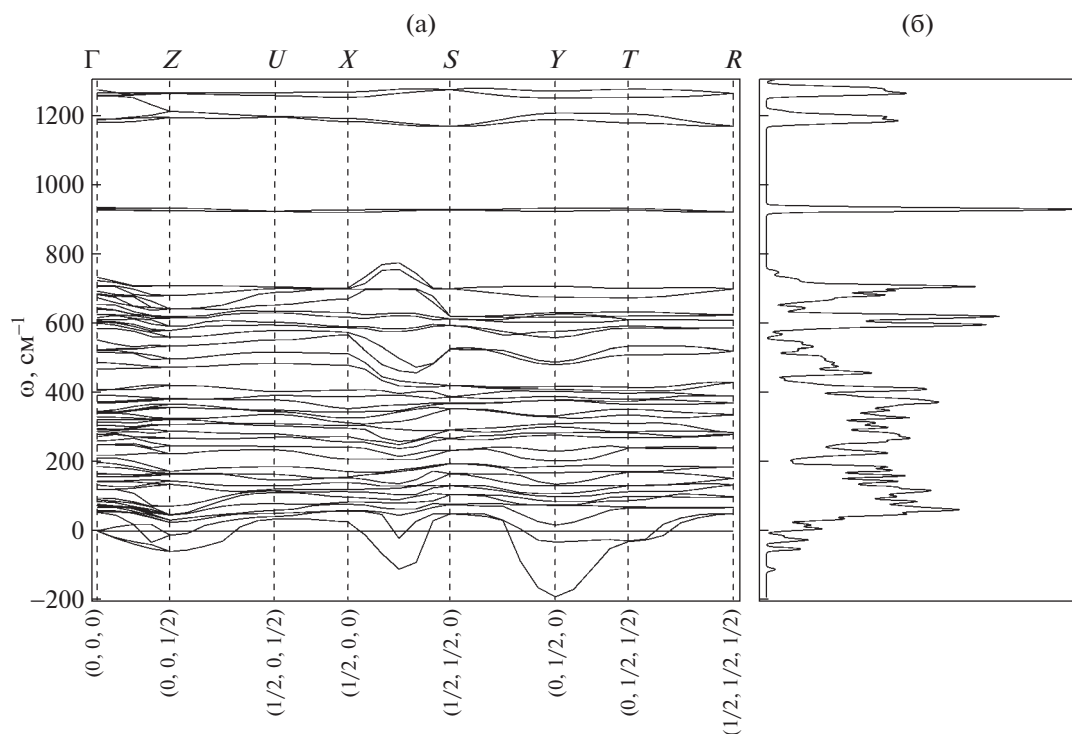
В качестве исходных данных (параметры решетки, позиции атомов) взяли экспериментальные данные [3]. Геометрия ячейки была оптимизирована путем минимизации полной энергии с использованием алгоритма Бройдена—Флетчера—Голдфарба—Шанно [22]. Выбрана энергия отсечки $E_{\text{cut-off}}$ 910 эВ и применена сетка Монкхроста—Пака [23] $5 \times 5 \times 5$ k -точек. Сходимость полной энергии — 5.0×10^{-8} эВ/ат. Были использованы нормсохраняющие потенциалы для всех атомов. Рассмотрены следующие валентные электроны: для В $2s^2$, $2p^1$, для Мн $3d^5$, $4s^2$, $3s^2$, для Pb $5s^2$, $5p^6$, $5d^{10}$, $6s^2$, $6p^2$, для О $2s^2$, $2p^4$. При вычислениях оптимизированной геометрии, дисперсии фононов, спектра КРС использовали функционал PBEsol (GGA) [24, 25], наиболее подходящий для твердых тел. Этот функционал включает в себя зависимость энергии от электронной плотности и ее градиента. В результате расчетов были найдены формы всех колебательных мод в центре зоны Бриллюэна. Структуру и колебания визуализировали с помощью программы Jmol [26]. Изображение спектров получено с использованием лицензионной версии программы Origin 2023 [27].

ДИСПЕРСИЯ ФОНОНОВ

Параметры решетки и равновесные положения атомов в элементарной ячейке находили из условия минимизации сил, действующих на атомы (менее 10^{-2} эВ/Å), при самосогласованном расчете полной энергии кристалла с точностью менее 10^{-6} эВ. Расхождение рассчитанной энергии составляло 1.65×10^{-7} эВ на ион, максимальной силы — 7.13×10^{-3} эВ/Å, максимального смещения — 3.13×10^{-4} Å, максимального давления — 3.01×10^{-3} ГПа. Минимуму зависимости полной энергии кристалла от объема элементарной ячейки соответствуют параметры ромбической решетки $a = 5.86$, $b = 6.02$, $c = 8.49$ Å. Экспериментальные данные, на основе которых был выполнен расчет, следующие: $a_{\text{exp}} = 6.70$, $b_{\text{exp}} = 5.94$, $c_{\text{exp}} = 8.64$ Å [2]. Рассчитанный параметр решетки a отличается от экспериментального в пределах 13%.

В последующих вычислениях дисперсионный фононный спектр и спектр КРС были получены при использовании рассчитанных параметров решетки. Зона Бриллюэна ромбической фазы $Pnma$ показана на рис. 2. Она включает в себя высокосимметричные точки Γ , Z , U , X , S , Y , T , R .

Дисперсия фононов кристалла и плотность фононных состояний показаны на рис. 3. Наблюдаются три группы ветвей, разделенных большими промежутками: ~ 120 cm^{-1} между самыми низкими по энергии группами и ~ 210 cm^{-1} между вы-

Рис. 2. Зона Бриллюэна фазы $Pnma$.Рис. 3. Дисперсия (а) и плотность (б) фоновых состояний кристалла PbMnVO_4 в фазе $Pnma$.

сокими по энергии группами. Мнимые значения энергии фононов, с которыми связана структур-

ная неустойчивость кристалла, обозначены на рисунке отрицательными числами.

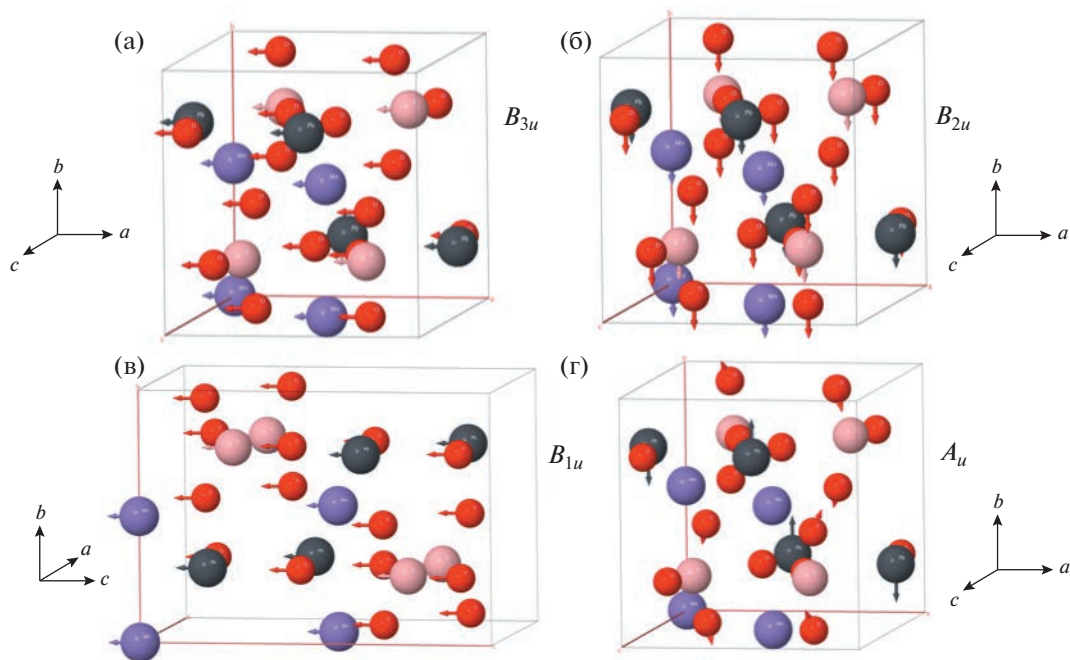


Рис. 4. Форма низкочастотных колебаний кристалла PbMnBO_4 в фазе $Pnma$ в центре зоны Бриллюэна: а — B_{3u} , б — B_{2u} , в — B_{1u} , г — A_u . Частоты мод колебаний с симметрией B_{3u} и B_{2u} согласно расчету очень близки к нулю. Мода B_{1u} также близка к нулю. Рассчитанная частота моды $A_u \sim 53.6 \text{ см}^{-1}$.

В Γ -точке (центр зоны Бриллюэна) наблюдаются две акустические неустойчивые моды B_{3u} и B_{2u} с частотами $0.024i$ и $0.20i \text{ см}^{-1}$ соответственно. Формы колебаний этих неустойчивых мод показаны на рис. 4а, 4б. Смещение всех атомов в одном направлении характерно для акустических мод (рис. 4а–4в).

В точке Z наблюдаются четыре неустойчивых колебания (рис. 2). Две из этих четырех мод при переходе в точку Γ остаются слабо неустойчивыми, третья — устойчивая акустическая мода B_{1u} (рис. 4в), а четвертая попадает в область выше нуля с симметрией A_u и частотой 54 см^{-1} . Этой моде соответствуют колебания атомов свинца и кислорода (рис. 4г). Атомы марганца и бора не задействованы в этой колебательной моде.

Следующие неустойчивые точки фононных ветвей наблюдаются между точками X и S — линия D (рис. 2). Между этими точками наиболее неустойчива точка с частотой $110.35i \text{ см}^{-1}$. Однако самая неустойчивая, самая низкая по частоте во всем фононном спектре — мода с частотой $189.47i$ в точке Y . Наличие неустойчивых фононных мод указывает на возможные структурные изменения, а также на возможное наблюдение мягких фононных мод в спектрах КРС при изменении внешних параметров, таких как температура, давление. Поэтому наблюдаемые в экспериментальных колебательных спектрах мягкие температурные мо-

ды могут быть связаны не только с магнитным упорядочением, но и структурными изменениями.

ПРАВИЛА ОТБОРА

Для более подробного рассмотрения колебательного спектра в центре зоны Бриллюэна выполнили симметричный анализ. В элементарной ячейке кристалла содержатся 28 атомов. Механическое представление содержит 84 моды. Из них три акустические, 10 неактивных в процессах ИК-поглощения и КРС, 36 активны в спектрах КРС, 35 активны в процессах ИК-поглощения. Подробно правила отбора представлены в табл. 1. В частности, дана информация о механическом представлении, активных представлениях в акустическом и оптическом диапазонах, а также в процессах КРС и ИК-поглощения в центре зоны Бриллюэна.

Согласно этому анализу расчетная мода A_u с частотой 54 см^{-1} не наблюдается в спектрах КРС и ИК-поглощения. Атом марганца занимает позицию Уайкова $4a$ и согласно правилам отбора не принимает участия в колебательных модах в спектре КРС.

Поляризационные правила отбора показаны в табл. 2. Их следует рассмотреть, поскольку ранее был выполнен эксперимент с различной поляризацией образца [16]. Настоящий расчет поможет уточнить некоторые типы симметрии, показать, каким колебаниям соответствуют некоторые мо-

Таблица 1. Атомы, позиции Уайкова, тензор КРС, правила отбора в кристалле PbMnVO_4 в фазе $Pnma$

Атом	Позиция Уайкова	Механическое представление				
Pb	4c	$2A_g + A_u + B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$				
Mn	4a	$3A_u + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}$				
B	4c	$2A_g + A_u + B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$				
O	4c	$2A_g + A_u + B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$				
O	8d	$3A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3u}$				
O	4c	$2A_g + A_u + B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$				
Тензор КРС						
A_g	B_{1g}		B_{2g}		B_{3g}	
a			d		e	
	b	d				f
		c		e		f
Правила отбора						
$M = 11A_g + 10A_u + 7B_{1g} + 14B_{1u} + 11B_{2g} + 10B_{2u} + 7B_{3g} + 14B_{3u}$						
$\Gamma_{\text{акуст}} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$						
$\Gamma_{\text{опт}} = 11A_g + 10A_u + 7B_{1g} + 13B_{1u} + 11B_{2g} + 9B_{2u} + 7B_{3g} + 13B_{3u}$						
$\Gamma_{\text{ИК}} = 13B_{1u} + 9B_{2u} + 13B_{3u}$						
$\Gamma_{\text{КРС}} = 11A_g + 7B_{1g} + 11B_{2g} + 7B_{3g}$						

Таблица 2. Поляризационные правила отбора для кристалла PbMnVO_4 в фазе $Pnma$ (точечная группа D_{2h})

	Геометрия рассеяния “назад”, 180°				Геометрия рассеяния 90° , правый угол				
	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}		A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}
$-X(YY)X$	V				$X(YY)Z$	V			
$-X(YZ)X$				V	$X(YZ)Y$				V
$-X(ZZ)X$	V				$X(ZZ)Y$	V			
$-Y(XX)Y$	V				$Y(XX)Z$	V			
$-Y(XZ)Y$			V		$Y(XY)X$		V		
$-Y(ZZ)Y$	V				$Y(XY)Z$		V		
$-Z(XX)Z$	V				$Y(XZ)X$			V	
$-Z(XY)Z$		V			$Y(ZZ)X$	V			
$-Z(YY)Z$	V				$Z(XX)Y$	V			
					$Z(XY)X$		V		
					$Z(XZ)X$			V	
					$Z(XZ)Y$			V	
					$Z(YY)X$	V			
					$Z(YZ)X$				V
					$Z(YZ)Y$				V

ды. Обозначение V в табл. 2 указывает на моды, которые могут наблюдаться при такой геометрии рассеяния. В первом и шестом столбцах дана экспериментальная конфигурация в обозначениях Порто [28].

СПЕКТР КРС

Теоретический спектр КРС представлен на рис. 5. Он находится в области от 50 до 1300 см^{-1} , и его можно разделить на четыре группы: высокочастотные от 1150 до 1300 см^{-1} , затем от 900 до

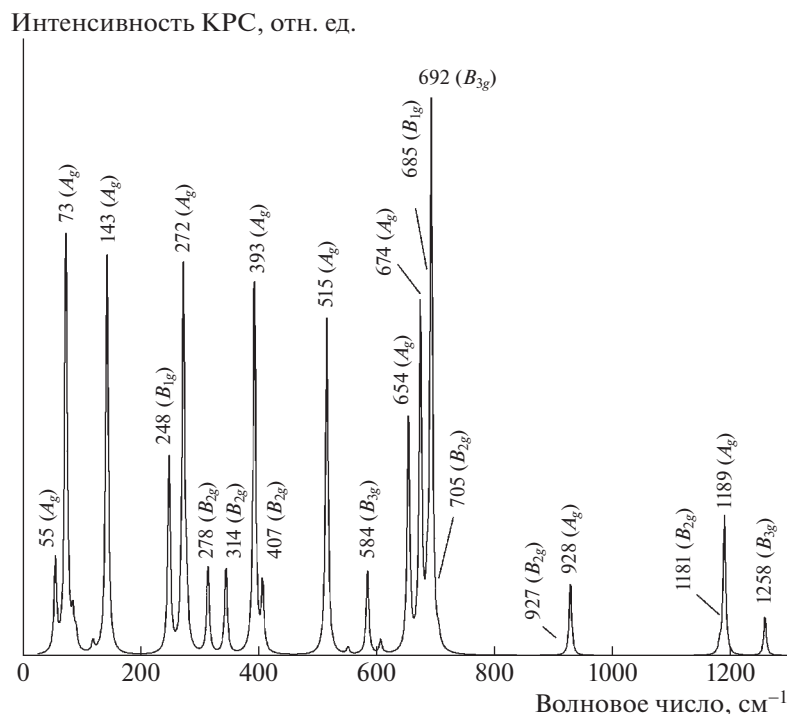


Рис. 5. Спектр КРС кристалла PbMnVO_4 в фазе $Pnma$, полученный с применением ТФП в базисе плоских волн. Указаны типы симметрии и положения наиболее интенсивных мод.

950 см^{-1} , от 500 до 700 см^{-1} , от 50 до 450 см^{-1} . Некоторые низкоинтенсивные колебания в спектре не подписаны, но включены в сравнительную табл. 3. В настоящей работе были определены формы всех колебаний, но из-за ограничения объема статьи представлены лишь несколько наиболее интересных мод (рис. 6).

Самому низкочастотному расчетному колебанию соответствует мода с параллельными колебаниями атомов бора и кислорода в треугольниках VO_2 , смещения атомов кислорода в октаэдрах MnO_6 и атомов свинца (рис. 6а). Следующая мода колебаний 272 см^{-1} соответствует экспериментальной моде 224.7 см^{-1} (табл. 3). Она тщательно исследована в эксперименте с понижением температуры и при приложении поля [16]. Фонон A_g при 224.7 см^{-1} продемонстрировал в эксперименте ярко выраженную связь между решеточной и магнитной подсистемами, проявляющуюся как в частоте, так и перенормировке тензора КРС ниже критической температуры, а также как заметный сдвиг в приложенном магнитном поле [16]. Согласно расчету мода включает в себя смещения атомов кислорода, искажающие октаэдры MnO_6 (рис. 6б). Это подтверждает предположение о возможном взаимодействии магнитного упорядочения и эффекта Яна–Теллера. Колебательная мода 692.4 см^{-1} самая интенсивная в расчетном спектре (рис. 5) и соответствует эксперименталь-

ной моде 690.5 см^{-1} . Эта мода включает в себя колебания атомов кислорода в октаэдрах MnO_6 (рис. 6в). Полносимметричное колебание 515 см^{-1} соответствует экспериментальному колебанию 526 см^{-1} (табл. 3). Эта мода содержит набор колебаний: ножничные колебания в VO_3 и колебания атомов кислорода в октаэдрах MnO_6 (рис. 6г). Самая высокочастотная мода 1258 см^{-1} соответствует экспериментальной моде 1294 см^{-1} . Она включает в себя смещения атомов бора и валентные колебания атомов кислорода в треугольниках VO_3 (рис. 6д). Мода колебаний A_g при 1189 см^{-1} соответствует экспериментальной моде 1224 см^{-1} . Эта мода содержит валентные колебания – атомы бора и кислорода движутся навстречу друг другу (рис. 6е).

В табл. 3 приведены данные настоящей работы по КРС, данные эксперимента [16] и результаты расчета [18]. В [18] были проведены расчеты с помощью программы CRYSTAL09 [29, 30] с использованием гибридного метода Хартри–Фока и ТФП [31]. В качестве базиса в этой программе используют не базисы плоских волн, а базис атомных орбиталей, т.е. приближение, в котором орбиталь кристалла – линейная комбинация атомных орбиталей. Программа позволяет рассчитывать свойства и электронные волновые функции периодических систем.

Таблица 3. Частоты, типы симметрии, формы колебаний

Настоящая работа (ТФП) 0 К плоские волны			Эксперимент [7] 78 К		Расчет [10] (ХФ–ТФП) 0 К молекулярные орбитали		
Частота, см^{-1}	Тип симметрии	Форма колебаний	Частота, см^{-1}	Тип симметрии	Частота, см^{-1}	Тип симметрии	Форма колебаний
55.4	A_g	О, В в VO_3 , Рb смещения	49.4	A_g	52.1	A_g	Рb–О валентные
59.7	B_{3g}	Рb смещения О в VO_2 крутильные	60.4	B_{3g}	63.6	B_{2g}	Рb–О–Рb качания
73.2	A_g	О, В в VO_3 , Рb смещения	64.6	B_{1g}	65.4	B_{1g}	О–Рb–О виляния
74.5	B_{1g}	Рb, В параллельные смещения О в VO_2 деформационные	90.8	B_{2g}	91.4	B_{3g}	Рb–О валентные
85.0	B_{2g}	Рb смещения	104.0	A_g	96.4	A_g	Рb–О валентные
90.5	B_{2g}	Рb смещения	108.6	B_{2g}	106.9	B_{3g}	Рb–О валентные
142.7	A_g	В, О в VO_3 параллельные смещения	144.3	A_g	159.9	A_g	О–Рb–О ножничные
119.1	B_{3g}	В, О в VO_3 смещения	185.6	B_{2g}	187.7	B_{2g}	Рb–О–Mn виляния
144.4	B_{1g}	О в VO_2 крутильные			189.5	B_{3g}	Рb–О валентные
198.8	B_{2g}	О в MnO_6 деформационные	186.7	B_{1g}	198.2	B_{1g}	О–Рb–О качания
272.3	A_g	О в MnO_6 деформационные	224.7	A_g	213.9	A_g	Рb–О валентные
248.1	B_{1g}	О в VO_2 валентные ассиметричные В, О смещения			226.8	B_{2g}	Рb–О–Mn виляния
278.2	B_{2g}	ВО деформационные	246.0	B_{2g}	251.4	B_{3g}	О–Mn–О крутильные
287.8	B_{3g}	VO_3 деформационные	268.3	B_{1g}	273.3	B_{1g}	О–Mn–О виляния
314.1	B_{2g}	О в MnO_2 валентные симметричные, ВО валентные симметричные	283.9	A_g	283.2	A_g	Mn–О–Mn виляния
340.9	B_{1g}	VO_3 деформационные	295.5	B_{3g}	294.7	B_{2g}	О–Mn–О крутильные
344.0	B_{3g}	О–Mn–О крутильные VO_3 деформационные	354.0	B_{2g}	360.0	A_g	Mn–О–Mn виляния
344.8	A_g	MnO_6 деформационные, В смещения	355.0	B_{1g}	360.1	B_{3g}	Mn–О валентные
392.7	A_g	MnO_6 деформационные, VO_2 деформационные	363.8	A_g	363.8	B_{1g}	Mn–О валентные
406.7	B_{2g}		425.5	B_{2g}	426.7	B_{3g}	О–Mn–О крутильные
515.4	A_g	ВО валентные VO_2 ножничные MnO_2 крутильные	526.2	A_g	524.9	A_g	О–В–О крутильные

Таблица 3. Окончание

Настоящая работа (ТФП) 0 К плоские волны			Эксперимент [7] 78 К		Расчет [10] (ХФ–ТФП) 0 К молекулярные орбитали		
Частота, см ⁻¹	Тип симметрии	Форма колебаний	Частота, см ⁻¹	Тип симметрии	Частота, см ⁻¹	Тип симметрии	Форма колебаний
551.2	B_{2g}	MnO ₆ деформационные,	531.2	B_{2g}	543.1	B_{3g}	Mn–O–Mn
		ВО ₂ деформационные					вилияния
584.4	B_{3g}	ВО ₃ деформационные	553.5	B_{3g}	561.6	B_{2g}	O–B–O
							ножничные
606.6	B_{1g}	ВО ₃ деформационные	585.1	B_{1g}	599.3	B_{1g}	O–B–O
							ножничные
615.5	B_{2g}	O–B–O ножничные	613.7	B_{2g}	622.0	B_{3g}	O–B–O
							ножничные
653.7	A_g	O–B–O ножничные	624.8	A_g	633.0	A_g	O–B–O
							ножничные
673.9	A_g	В смещения ВО ₃	625.4	B_{1g}	633.6	B_{1g}	O–B–O
		деформационные					ножничные
685.1	B_{1g}	Параллельные	667.7	B_{3g}	685.1	B_{2g}	O–B–O
		смещения О в Pb–O					ножничные
692.4	B_{3g}	О в MnO ₆	690.5	A_g	694.4	A_g	O–B–O
							вилияния
705.1	B_{2g}	Параллельные смещения О	728.8	B_{2g}	732.0	B_{3g}	O–B–O
							вилияния
927.4	B_{2g}	ВО ₃ валентные симметричные	915.2	B_{2g}	934.0	B_{3g}	В–О валентные,
							симметричные
928.2	A_g	О в ВО ₃ валентные,	927.1	A_g	947.4	A_g	В–О валентные,
		симметричные					симметричные
1255.9	B_{1g}	О в ВО ₂ валентные,	1136.7	B_{1g}	1181.3	B_{1g}	В–О валентные,
		асимметричные, смещения В					асимметричные
1181.1	B_{2g}	О, В в ВО ₃ валентные,	1138.7	B_{3g}	1183.3	B_{2g}	В–О валентные,
		симметричные					асимметричные
1189.2	A_g	О, В в ВО ₃ валентные,	1224.0	A_g	1280.9	A_g	В–О валентные,
		симметричные					асимметричные
1258.0	B_{3g}	О в ВО ₂ валентные,	1294.4	B_{2g}	1371.3	B_{3g}	В–О валентные,
		асимметричные, смещения В					асимметричные

Примечание. ХФ–ТФП – гибридный метод Хартри–Фока и ТФП.

Правила отбора в настоящей работе и экспериментальной [16] совпадают (табл. 1). Расчетные частоты колебаний в табл. 3 близки к экспериментальным, но типы колебаний не совпадают. К сожалению, число экспериментальных колебаний B_{3g} и B_{2g} не соответствует правилам отбора. Дело в том, что в эксперименте [16] были выбраны обозначения осей a , b , c и геометрия рассеяния света “назад” (180°). В результате ось a совпадает с табличной осью y , а ось b – с осью x (табл. 2). Это приводит к тому, что спектры колебаний B_{2g} и B_{3g} перепутаны. К сожалению, в теоретической

работе [18] также количество мод B_{2g} и B_{3g} не соответствует правилам отбора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненный в рамках ТФП расчет динамики решетки в высокосимметричных точках Γ – Z – U – X – S – Y – T – R показал, что фаза $Pnma$ кристалла $PbMnVO_4$ неустойчива в точках Γ , Z , U и в направлении D . Фононные ветви занимают область вплоть до 1300 см⁻¹. Три неустойчивые фононные ветви в направлении Z – Γ акустические, одна

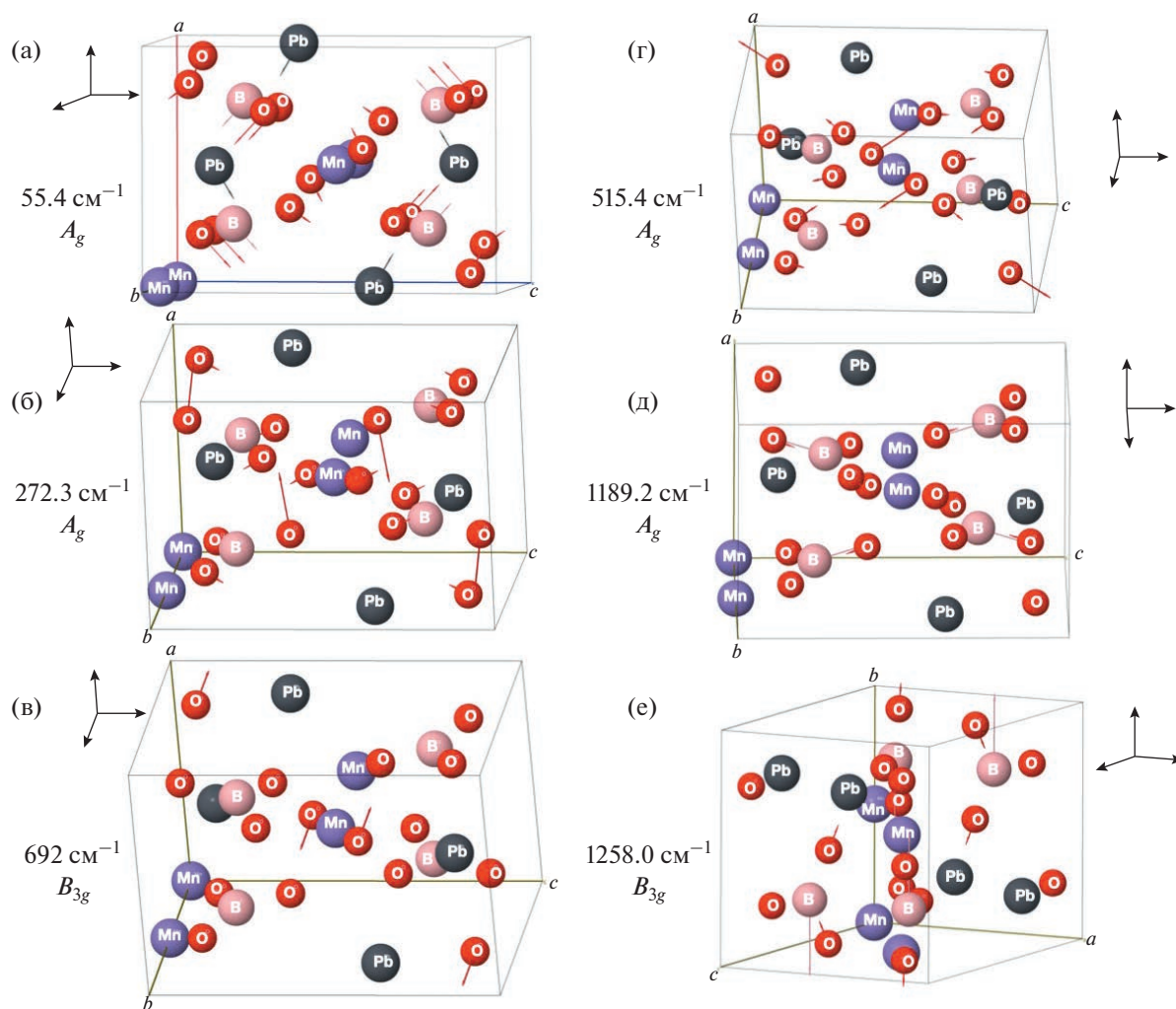


Рис. 6. Формы некоторых колебаний в спектре КРС кристалла PbMnVO_4 : а – 55.4 cm^{-1} (A_g), б – 272.3 cm^{-1} (A_g), в – 692 cm^{-1} (B_{3g}), г – 515.4 cm^{-1} (A_g), д – 1189.2 cm^{-1} (A_g), е – 1258 cm^{-1} (B_{3g}).

ветвь из точки Z переходит в колебание с симметрией A_u . Колебания такой симметрии не активны в процессах КРС и ИК-поглощения по правилам отбора.

Выполненный в рамках ТФП расчет спектра КРС в фазе $Pnma$ кристалла PbMnVO_4 позволил получить частоты колебаний, определить их тип симметрии, формы колебаний. Данные расчета и предыдущих экспериментальных исследований согласуются. Принципиально важно определение формы колебания 272.3 cm^{-1} , которое соответствует экспериментальной моде 224.7 cm^{-1} . Этой моде отвечают деформационные колебания атомов кислорода в октаэдрах MnO_6 . Такая форма колебания подтверждает предположения о возможном взаимодействии магнитного упорядочения и эффекта Яна–Теллера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 21-52-12018 ННИО_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park H., Barbier J. // *Acta Cryst. E*. 2001. V. 57. P. i82. <https://doi.org/10.1107/S1600536801013940>
2. Park H., Barbier J., Hammond R.P. // *Solid State Sci.* 2003. V. 5. № 4. P. 565. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(03\)00056-6](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(03)00056-6)
3. Park H., Lam R., Greedan J.E., Barbier J. // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 1703. <https://doi.org/10.1021/cm0217452>
4. Gao W., Jing Y., Yang J. et al. // *Inorg Chem.* 2014. V. 53. P. 2364. <https://doi.org/10.1021/ic403175w>
5. Song K., Yue M., Gao W. et al. // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 684. P. 346. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.194>

6. Yang J., Sun X. // Int. J. Hydrogen En. 2022. V. 47. № 61. P. 25608.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.305>
7. Koo H.-J., Whangbo M.-H. // Solid State Commun. 2009. V. 149. № 15–16. P. 602.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.01.030>
8. Pankrats A., Sablina K., Velikanov D. et al. // J. Magn. Mater. 2014. V. 353. P. 23.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.10.018>
9. Murshed M.M., Mendive C.B., Curti M. et al. // Mater. Res. Bull. 2014. V. 9. P. 170.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.07.005>
10. Prosnikov M.A., Smirnov A.N., Davydov V.Yu. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 025808.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/29/2/025808>
11. Curti M., Murshed M.M., Bredow T. et al. // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. P. 13579.
<https://doi.org/10.1007/s10853-019-03866-1>
12. Prosnikov M.A. // Phys. Rev. B. 2021. V. 103. P. 094443.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.094443>
13. Pankrats A.I., Sablina K.A., Velikanov D.A. et al. // Solid State Phenomena. 2014. V. 215. P. 372.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.215.372>
14. Pankrats A., Sablina K., Eremin M. et al. // J. Magn. Mater. 2016. V. 414. P. 82.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.04.042>
15. Pankrats A., Kolkov M., Martynov S. et al. // J. Magn. Mater. 2019. V. 471. P. 416.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.098>
16. Prosnikov M.A., Bal M.E., Kolkov M.I. et al. // Phys. Rev. Res. 2022. V. 4. P. 013004.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.4.013004>
17. Martynov S.N. // Phys. Solid State. 2021. V. 63. P. 1253.
<https://doi.org/10.1134/S1063783421080199>
18. Gesing Th.M., Mendive C.B., Curti M. et al. // Z. Kristallogr. 2013. V. 228. № 10. P. 532.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1640>
19. Clark S.J., Segall M.D., Pickard C.J. et al. // Z. Kristallogr. 2005. V. 220. P. 567.
<https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>
20. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. 1965. V. 140. P. A1133.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
21. Hohenberg P.C., Kohn W., Sham L.J. // Adv. Quantum Chem. 1990. V. 21. P. 7.
[https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60589-4](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60589-4)
22. Pfrommer B.G., Côté M., Louie S.G., Cohen M.L. // J. Comp. Physiol. 1997. V. 131. P. 233.
<https://doi.org/10.1006/jcph.1996.5612>
23. Monkhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 5188.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
24. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
25. Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I. et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 136406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
26. Hanson R.M. Enhancing Learning with Online Resources, Social Networking, and Digital Libraries, Chap. Web-Based Molecular Visualization for Chemistry Education in the 21st Century // ACS Symposium Series. 2010. P. 65.
<https://doi.org/10.1021/bk-2010-1060.ch004>
27. Moberly J.G., Bernards M.T., Waynant K.V. // J. Cheminform. 2018. V. 10. P. 5.
<https://doi.org/10.1186/s13321-018-0259-x>
28. Rousseau D.L., Bauman R.P., Porto S.P.S. // J. Raman Spectrosc. 1981. V. 10. P. 253.
<https://doi.org/10.1002/jrs.1250100152>
29. Dovesi R., Orlando R., Civalieri B. et al. // Z. Kristallogr. 2005. V. 220. P. 571.
30. Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C. et al. CRYSTAL09 User's Manual: University of Torino, 2009.
31. Bredow T., Gerson A.R. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 5194.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.5194>

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТА ОБРАТНОЙ МАГНИТОСТРИКЦИИ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ ФЕРРОМАГНЕТИК/СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК С ПОМОЩЬЮ РАСЧЕТОВ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

© 2023 г. И. И. Гумарова^{1,2,*}, К. В. Евсеев¹, А. А. Камашев¹, Р. Ф. Мамин¹

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра РАН, Казань, Россия

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

*E-mail: iipiyanzina@kpfu.ru

Поступила в редакцию 09.01.2023 г.

После доработки 24.01.2023 г.

Принята к публикации 24.01.2023 г.

Исследованы гетероструктуры Fe/BaTiO₃, Fe/SrTiO₃, Co/BaTiO₃, Co/SrTiO₃, в которых проявляется магнитоэлектрический эффект. Показано, что с помощью внешнего электрического поля можно управлять магнитными свойствами тонких ферромагнитных пленок. При использовании методов расчетов из первых принципов исследованы структурные, электронные и магнитные свойства гетероструктур. Показано, что с помощью обратного пьезоэффекта можно уменьшить абсолютное значение вектора намагниченности ферромагнетика. Такой подход может стать основой для управления свойствами одного из ферромагнитных слоев сверхпроводящего спинового клапана и, как следствие, сверхпроводящими свойствами клапана.

DOI: 10.31857/S0023476123600544, EDN: DNYSRJ

ВВЕДЕНИЕ

Недавно для устройств нового поколения была разработана так называемая гибкая электроника [1–4] с уникальными характеристиками износостойкости и малой массой. Особый интерес вызывает многомодовая перестраиваемая гибкая спинтроника, основанная на гетероструктурах ферромагнетик/сегнетоэлектрический оксид, обладающих более высокой скоростью, меньшими размерами и более эффективной энергией, чем их традиционные аналоги, управляемые током [5, 6]. В [7] было показано, что сверхгибкие мультиферроидные гетероструктуры на основе железа (Fe)/BaTiO₃ (ВТО) демонстрируют идеальную кристалличность и гетероэпитаксиальный рост. В плане производительности они имеют хорошие мультиферроидные свойства и отличную перестраиваемость на изгиб, а также проявляют эффект магнитоэлектрической связи. Сопряженные магнитное и электрическое поля могут быть использованы для управления соответствующим параметром порядка с перекрестной связью. Например, переключение ферромагнитного порядка электрическим полем позволит значительно влиять на разработку устройств следующего поколения [8]. Такими устройствами могут стать

сверхпроводящие спиновые клапаны [9]. Они интересны тем, что возникает возможность контроля с их помощью сверхпроводящего тока. Если разработать методику переключения электрическим полем ферромагнитного слоя, входящего в состав такого устройства, то появится возможность управления сверхпроводящим спиновым клапаном при помощи электрического поля. Также магнитные туннельные переходы вызывают большой интерес экспериментального и теоретического сообщества из-за многообещающих приложений в магнитных запоминающих устройствах с произвольной выборкой.

Переключение направления вектора намагниченности за счет приложения электрического поля возможно в гетероструктуре, когда тонкая ферромагнитная пленка нанесена на пьезоэлектрическую подложку. При приложении электрического поля к пьезоэлектрику в нем возникает деформация за счет обратного пьезоэффекта, и аналогичная деформация возникнет в ферромагнитной пленке за счет эффекта близости. А вследствие обратной магнитострикции в ферромагнетике появляется эффективное магнитное поле, которое может повернуть вектор намагниченности. Таким образом, можно управлять

свойствами одного из ферромагнитных слоев сверхпроводящего спинового клапана и, вследствие этого, сверхпроводящими свойствами всего клапана. Л.А. Шувалов заложил основы понимания процессов переключения в сегнетоэлектрических кристаллах [10, 11], а любые процессы переключения схожи. Прежде всего пьезоэлектрическими свойствами обладают сегнетоэлектрические кристаллы, поэтому изучение интересующих явлений, связанных с пьезоэффектом, проведем, используя сегнетоэлектрические кристаллы.

В настоящей работе с помощью расчетов на основе теории функционала плотности исследованы пленочные гетероструктуры Fe/BaTiO₃, Fe/SrTiO₃ (STO), Co/BaTiO₃, Co/SrTiO₃. Выбор перечисленных компонентов гетероструктуры мотивирован тем, что Fe и BaTiO₃ являются двумя “классическими” ферроидными материалами, обладающими хорошо известными свойствами в объеме. Кроме того, постоянные решеток ГЦК-Fe и перовскита BaTiO₃ очень хорошо совпадают (рассогласование составляет ~1.4%), что позволяет проводить послойный эпитаксиальный рост мультислоев Fe–BaTiO₃ без существенных дислокаций несоответствия, а также проводить моделирование гетероструктуры на компьютере. Поскольку гетероструктура Fe/BTO была тщательно исследована ранее [12–15], в настоящей работе проведем сравнение с аналогичными соединениями – ферромагнитным Co и квантовым параэлектриком SrTiO₃ (потенциальный сегнетоэлектрик), в котором сегнетоэлектрический фазовый переход (ФП) подавлен квантовыми флуктуациями [16]. В [14] было показано, что изменение направления поляризации может изменить намагниченность внутри ферромагнитной пленки. Покажем, что изотропная магнитострикция влияет на величину магнитных моментов. Для исследования магнитострикционного эффекта осуществляли изотропное сжатие вдоль осей *x* и *y*.

ПАРАМЕТРЫ РАСЧЕТОВ

В работе расчеты *ab initio* (из первых принципов) проводили на основе теории функционала плотности [17]. Обменные и корреляционные эффекты учитывали с помощью приближения обобщенного градиента (GGA – generalized gradient approximation) с использованием функционала Пердю–Берка–Эрнцгергофа [18]. Уравнения Кона–Шема [19] решали с использованием проективно расширенных волновых потенциалов и волновых функций [20]. Все расчеты проводили с помощью программы VASP (Vienna *ab-initio* Simulation Package) [21–23], встроенной в программу MedeA [24]. Были приняты отсечка плоской волны 520 эВ, критерий сходимости атомной релаксации 0.015 эВ/Å, условие сходимости самосгла-

сованных расчетов – инвариантность полной энергии системы с точностью 10^{–6} эВ. Зоны Бриллюэна разделяли с помощью сеток Монкхорста–Пака [25], включающих в себя 7 × 7 × 7 *k*-точек в случае объемных структур BaTiO₃ и SrTiO₃, а плотность электронных состояний рассчитывали с помощью метода линейных тетраэдров [26]. Напротив, для объемной структуры Fe и Co (рис. 1) использовали 9 × 9 × 9 *k*-точек и размытие Метфесселя–Пакстона первого порядка [27] 0.2 эВ. Наконец, для пленочных гетероструктур Fe/BaTiO₃, Fe/SrTiO₃, Co/BaTiO₃, Co/SrTiO₃ (суперъядейка изображена на рис. 2) использовали *k*-точки 5 × 5 × 1 с нулевым размытием по Гауссу. Для учета сильных корреляций между электронами *d*-оболочек расчеты были выполнены в рамках метода GGA + *U* с использованием упрощенного подхода [28], учитывающего только разницу между кулоновским параметром экранирования *U* и стонеровским обменным параметром *J* ($U_{\text{eff}} = U - J$). Были применены дополнительные локальные корреляции U_{eff} , равные 4.4, 4.6 и 5.0 эВ для 3*d*-орбиталей Ti, Fe и Co соответственно [29]. В настоящей работе ячейки гетероструктур Fe/BaTiO₃, Fe/SrTiO₃, Co/BaTiO₃, Co/SrTiO₃ моделировали таким образом (рис. 2), что шесть атомарных слоев Fe или Co приходились на 12 атомарных слоев BTO (или STO). Также была добавлена вакуумная область толщиной 20 Å, чтобы избежать взаимодействия поверхностей с их периодическими изображениями. Чтобы имитировать условия подложки, нижние (рис. 2, справа) четыре атомных слоя были “заморожены” во время процедуры оптимизации (их атомные позиции не изменялись).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хорошо известно, что объемные Fe и Co (элементарные ячейки показаны на рис. 1) являются ферромагнитными металлами. Проведенные расчеты для объемных компонентов показали, что магнитный момент, приходящийся на атомы Fe и Co, равен 2.99μ_B и 1.72μ_B соответственно. Эти значения вместе с параметрами ячейки перечислены в табл. 1 и хорошо согласуются с экспериментальными значениями и предыдущими теоретическими предсказаниями [14, 30]. В структуре тетрагональной фазы сегнетоэлектрика BTO наблюдается смещение атомов титана относительно кислородных плоскостей (Ti–O), равное 0.13 Å, что соответствует 31 мКл/см², тогда как в STO смещений в объеме нет.

Как было отмечено во введении, структурные параметры решеток всех четырех соединений очень близки, поэтому для составления гетероструктур они были приведены в соприкосновение без существенных искажений решеток или пово-

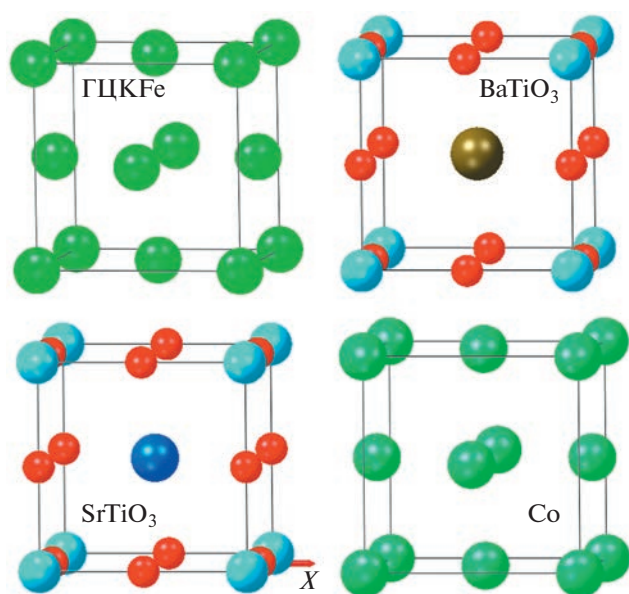


Рис. 1. Элементарные ячейки объемных компонентов.

ротов. Так как существуют четыре возможных типа границ раздела в зависимости от граничных слоев, была проведена оптимизация всех возможных структур для нахождения наиболее стабильной границы раздела с наименьшей энергией. Возможны следующие варианты: граница TiO_2 с атомами O поверх атомов Fe/Co (1) или Ti поверх атомов Co (2), а также граница Ba(Sr)O с атомами Ba(Sr) (3) и O поверх атомов Co и O в четырехкратных пустотах плоскости ГЦК-Co (001) (4). На рис. 2 показана наиболее стабильная конфигурация границы раздела, соответствующая первому типу. Этот вывод согласуется с [14, 28]. В дальнейшем обсуждение представлено для наиболее устойчивой геометрии.

Для всех рассмотренных гетероструктур были рассчитаны смещения атомов титана (Ti–O) и атомов бария и стронция (Ba/Sr–O) относительно кислородных плоскостей в тонких сегнетоэлектрических пленках ВТО и СТО (рис. 3). Напомним, что последние четыре атомных слоя были заморожены (их релаксация была запрещена в процессе оптимизации) таким образом, что a и b параметры гетероструктуры были равны параметру решетки объемного материала. В [14] аналогичная структурная характеристика была рассчитана для Fe/VTO с различной толщиной слоя сегнетоэлектрика. В частности, полученная в настоящей работе кривая для Fe/VTO соответствует кривой [14] с $m = 4$ (число слоев сегнетоэлектрика). Полученная кривая лежит значительно ниже по амплитуде в случае смещений титана относительно кислородных плоскостей (Ti–O), что вполне может быть связано с фиксированной толщиной слоев и несимметричной в z -направлении суперъячейкой. Однако общий вид схож с видом опубликованных ранее кривых, а именно наблюдаются постоянство величины смещений в толще сегнетоэлектрика и спад на правой границе. В рассматриваемом случае правая граница соответствует границе с “замороженными” слоями (рис. 2), в [14] – границе со вторым слоем ферромагнетика. Главное отличие – в отсутствии минимума на границе раздела с ферромагнетиком в рассматриваемом случае. Более того, на рис. 3 для ВТО/Fe наблюдается максимум смещений на границе раздела (слой 1). Аналогичным образом была построена зависимость для СТО/Fe. Поскольку СТО не обладает спонтанной поляризацией, величина смещений чуть больше нуля, имеется минимум на границе с “замороженными” слоями (рис. 3, слой 8). При анализе гетероструктуры с кобальтом было обнаружено, что на кривой СТО/Co наблюдаются большие смеще-

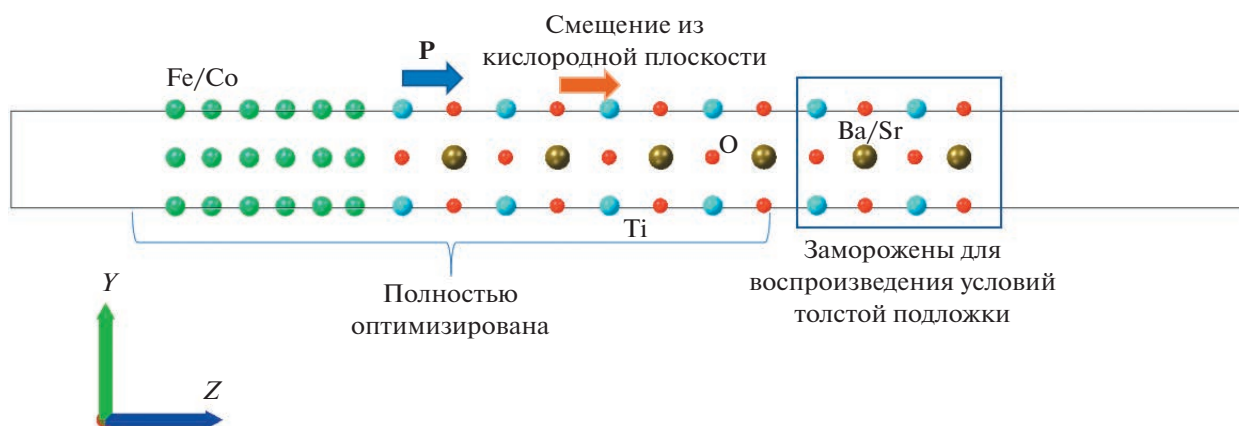


Рис. 2. Элементарная ячейка, используемая для моделирования гетероструктур Fe/BaTiO₃, Fe/SrTiO₃, Co/BaTiO₃, Co/SrTiO₃. Стрелки указывают направление смещения плоскостей вне атомов кислорода и возникающую вследствие этого поляризацию. Четыре атомных слоя справа были “заморожены” во время процедуры оптимизации.

Таблица 1. Магнитный момент, параметры решетки и ширина запрещенной зоны для объемных компонентов Fe, Co, BaTiO₃, SrTiO₃

Компонент	Магнитный момент, μ_B	Параметры решетки, Å	Ширина запрещенной зоны, эВ
Fe	2.9877	3.613	0
Co	1.7248	3.5367	0
Тетрагональная фаза BaTiO ₃	0	3.99, 4.0325	2.244
SrTiO ₃	0	3.9017	2.490

ния, чем на кривой STO/Fe. Аналогично, сравнивая BTO/Fe и BTO/Co, можно сказать, что присутствие Co в гетероструктуре приводит к тому, что в слое сегнетоэлектрика смещения вне кислородных плоскостей больше, чем в гетероструктуре с железом. Кроме того, в случае гетероструктуры с кобальтом смещения во втором атомарном слое (рис. 3, слой 2), соответствующем слою BaO, самые незначительные, а в случае STO/Co противоположно направлены (поэтому на рис. 3 одна точка в отрицательной области). Наконец, поскольку последний слой, обозначенный цифрой 8, соединен с “замороженными” слоями, на каждой кривой в этой точке амплитуда смещений значительно меньше.

Магнитные свойства рассмотренных гетероструктур обусловлены, очевидно, присутствием ферромагнитных атомов железа и кобальта. В табл. 2 показаны средние значения магнитных моментов, приходящихся на атом железа/кобальта, титана, находящегося в приграничном ато-

марном слое, а также средние значения в пограничном атомарном слое ферромагнетика. Для всех рассмотренных гетероструктур были построены зависимости среднего магнитного момента, приходящегося на атомарный слой начиная с границы раздела, от расположения в гетероструктуре (рис. 4). В случае гетероструктуры BTO/Fe выявлено, что на границе раздела магнетизм существенно подавлен и по мере отдаления от него магнитные моменты растут. В случае BTO/Fe значения магнитных моментов на границе раздела сильно отличны от того, что было получено в [14]. Однако значение магнитного момента на поверхности, равное $2.9\mu_B$, соответствует опубликованным ранее значениям для поверхности Fe(100) [14]. В случае других трех гетероструктур минимум на границе раздела получен не был. Все остальные три зависимости магнитных моментов близки. Более того, у гетероструктуры STO/Fe минимум соответствует поверхностному слою. Значительное ослабление на границе раздела с

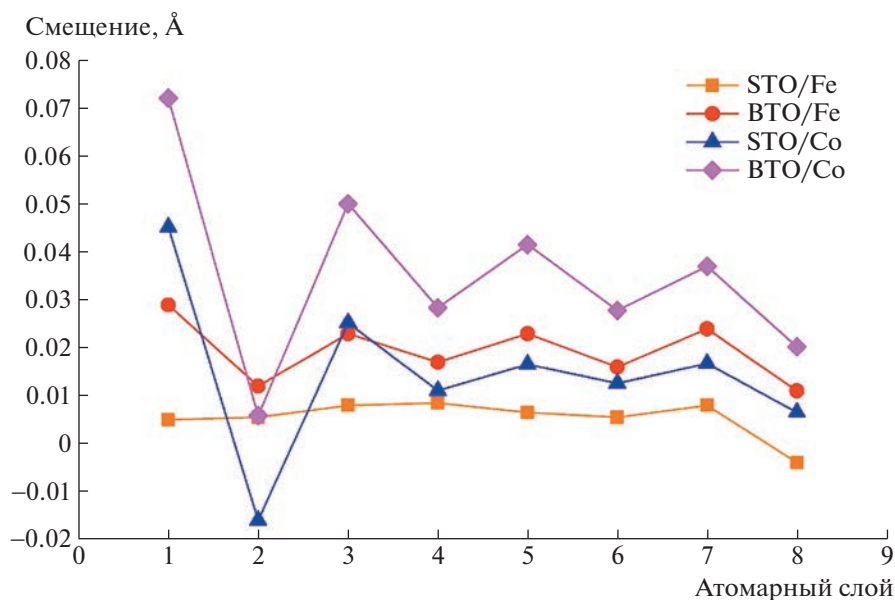


Рис. 3. Смещения атомов титана относительно кислородных плоскостей (Ti—O) в тонких пленках BTO и STO в направлении z (как указано на рис. 2). Положительные значения соответствуют локальным дипольным моментам, направленным от границы раздела. Первый слой — слой, ближайший к границе раздела.

Таблица 2. Рассчитанные средние значения магнитных моментов, приходящиеся на атом Fe/Co, в пограничном слое или во всем объеме ферромагнетика, а также на атомах Ti на границе раздела

Гетероструктура	Средний магнитный момент Fe/Co на границе раздела, μ_B	Средний магнитный момент Fe/Co в объеме, μ_B	Средний магнитный момент Ti на границе раздела, μ_B
BTO/Fe	0.46	2.08	−0.073
STO/Fe	2.63	1.86	−0.29
BTO/Co	2.01	2.00	−0.09
STO/Co	2.00	1.99	−0.11

сегнетоэлектриком может быть связано с образованием связей и переносом заряда. Так, наличие сегнетоэлектричества в BaTiO_3 приводит к отклонению магнитных моментов атомов Fe и Ti на границе раздела от их значений в параэлектрическом состоянии (табл. 2). Это связано с изменением прочности связи между атомами Fe и Ti, вызванным сегнетоэлектрическими смещениями. Увеличивающаяся вдоль гетероструктуры (слева направо согласно рис. 2) поляризация заставляет атомы Ti перемещаться от границы вправо. Это приводит к тому, что связь Fe–Ti становится длиннее, следовательно, перекрытие между d -орбиталями $\text{Fe}3d$ и $\text{Ti}3d$ становится меньше. Таким образом, сегнетоэлектрическая нестабильность уменьшает наведенный магнитный момент на атомах Ti. По этой же причине в гетероструктуре BTO/Fe на атомах железа существенным образом подавлен магнитный момент. В гетероструктуре STO/Fe все смещения вне кислородных плоскостей (рис. 3) незначительны, потому нет измене-

ний длин связей, и магнитный момент железа близок к значению магнитного момента объемного железа (табл. 1), а магнитный момент титана больше, чем в случае BTO/Fe. Наконец, намагниченность ферромагнитной пленки кобальта однородно распределена по слоям и всегда равна примерно $2\mu_B$ (табл. 3), что немного выше значения в случае объемного кобальта (табл. 1). В отличие от железа никаких аномалий не наблюдается, причины этого будут объяснены с помощью анализа плотности состояний.

Природа индуцированных магнитных моментов на границе раздела может быть понята из анализа локальных плотностей состояний с орбитальным разрешением. На рис. 5 представлены парциальные плотности состояний атомов, находящихся на границе BTO (STO) и Fe, а именно для $\text{Ti}3d$ -, $\text{Fe}3d$ - и $\text{O}2p$ -орбиталей. Полученные графики (рис. 5а–5в) указывают на гибридизацию перечисленных выше орбиталей. Из рис. 5в видно, что энергия $2p$ -орбиталей атомов кисло-

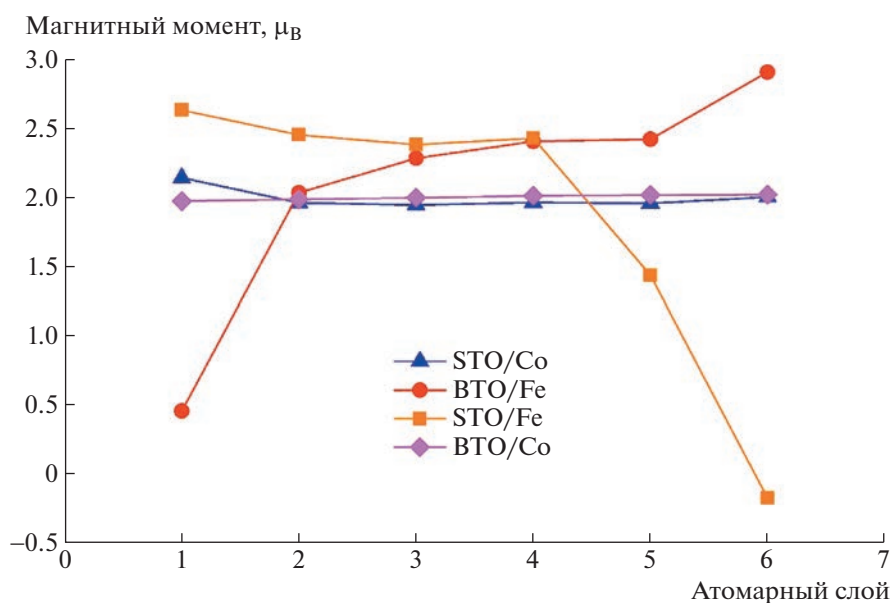
**Рис. 4.** Средний магнитный момент, приходящийся на атом железа или кобальта, в каждом слое ферромагнетика: слой 1 – ближайший к границе раздела, слой 6 – поверхностный.

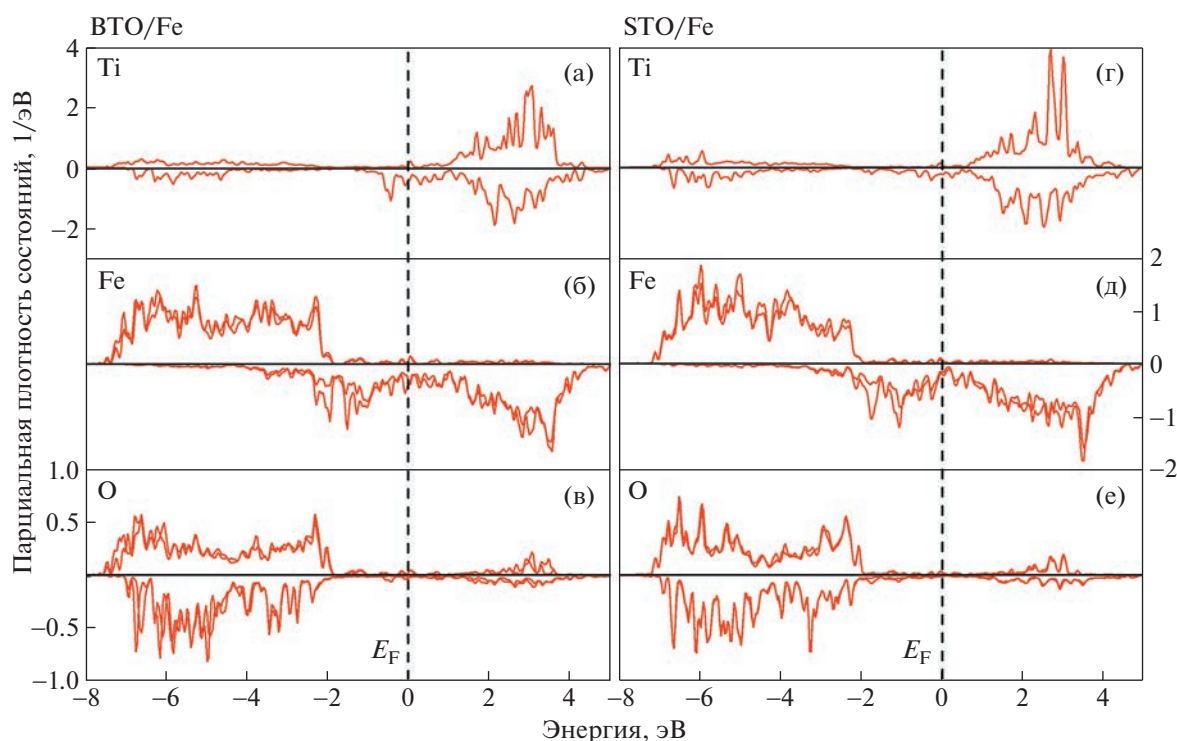
Таблица 3. Значения магнитного момента, приходящегося на атом железа, в зависимости от параметра a тетрагональной решетки гетероструктуры ВТО/Fe

a , Å	4.0	3.9	3.8	3.7	3.6	3.5
Магнитный момент, приходящийся на атом Fe, μ_B	3.18	2.08	2.97	3.02	2.03	2.55

рода значительно меньше энергии Ферми, и $2p$ -орбитали мало перекрываются с орбиталями Fe $3d$ (рис. 5б). Середина области, соответствующей состояниям Ti $3d$ (рис. 5а), расположена примерно на 3 эВ выше энергии Ферми, и Ti $3d$ -орбитали значительно перекрываются с орбиталями Fe $3d$ (рис. 5б). Гибридизация $3d$ -орбиталей Fe и Ti создает связь между состояниями, которые смещаются вниз по энергии и достигают пика чуть ниже уровня Ферми. Таким образом, неосновные спиновые состояния связи Fe–Ti $3d$ вызывают перераспределение заряда между основными и неосновными спинами, что приводит к большему заполнению неосновных спиновых состояний Ti. Это означает наличие индуцированного магнитного момента атомов Ti, направленного антипараллельно магнитному моменту Fe, где состояния с основным спином (по определению) больше заняты, чем состояния с неосновным спином. В случае графиков плотности состояний STO/Fe наблюдается схожая ситуация: энергия $2p$ -орбиталей атомов кислорода (рис. 5е) расположена ниже энергии Ферми, и также нет

хорошего перекрытия $2p$ -орбиталей с орбиталями Fe $3d$ (рис. 5д) и Ti $3d$ (рис. 5г). Плотности состояний атомов Ti $3d$, Fe $3d$ и O $2p$ гетероструктур STO/Co и ВТО/Co показаны на рис. 6. В случае STO/Co электронные взаимодействия атомов, находящихся на границе, характеризуются сильной связью между $3d$ -орбиталями Co (рис. 6б) и $2p$ -орбиталями O (рис. 6в). Из графика также видно, что связь между Co $3d$ и O $2p$ намного сильнее, чем перекрытие Ti $3d$ - (рис. 6а) и Co $3d$ -орбиталей. Для плотностей состояний атомов Ti $3d$ (рис. 6г), Fe $3d$ (рис. 6д) и O $2p$ (рис. 6е) гетероструктуры ВТО/Co аналогичны утверждения, указанные выше. Также связь между Co $3d$ - и O $2p$ -орбиталями намного сильнее, чем между Ti $3d$ - (рис. 6а) и Co $3d$ -орбиталями. Это и является причиной того, что в случае кобальта не наблюдается изменения намагниченности в различных атомарных слоях, в отличие от гетероструктур с железом.

Для изучения эффекта обратной магнито-стрикции была выбрана гетероструктура ВТО/Fe. Начиная с 4 Å, соответствующих параметру ре-

**Рис. 5.** Разрешенный по атомам спектр плотности состояний для а – Ti, б – Fe, в – O в гетероструктуре ВТО/Fe, г – Ti, д – Fe, е – O в гетероструктуре STO/Fe (г–е). Пунктиром обозначен уровень Ферми.

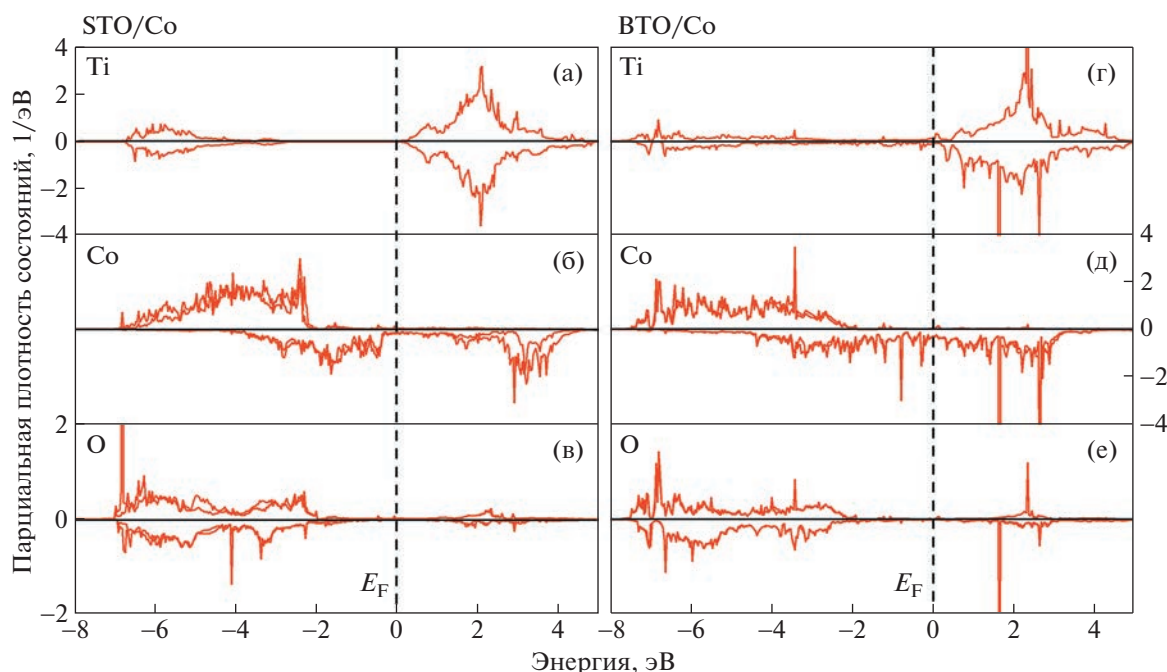


Рис. 6. Разрешенный по атомам спектр плотности состояний для а – Ti, б – Fe, в – O в гетероструктуре BTO/Co, г – Ti, д – Fe, е – O в гетероструктуре STO/Co (г–е). Пунктиром обозначен уровень Ферми.

шетки объемного BaTiO_3 , решетка сжималась с шагом $0.1 \text{ \AA}$ в плоскости xy и подвергалась структурной оптимизации с сохранением параметров. Результаты представлены в виде табл. 3. Видно, что незначительно уменьшается средний магнитный момент, приходящийся на атом ферромагнетика, однако очевидной зависимости обнаружено не было. Более того, поскольку вычисления происходили при дополнительных напряжениях в структуре, хорошей сходимости и, соответственно, полностью релаксировавших структур получено не было. Этот факт может сказываться на результатах вычислений. Таким образом, требуется более детальное изучение этого вопроса, что будет проделано в дальнейшем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы строение, электронные и магнитные свойства гетероструктур ферромагнетик/сегнетоэлектрик на примере Fe/BaTiO_3 , Fe/SrTiO_3 , Co/BaTiO_3 , Co/SrTiO_3 . Было выявлено, что строение зависит от типа ферроэлектрика, используемого в гетероструктуре. Так, например, кобальт вызывает сильные структурные искажения, связанные со смещением бария и титана. В совокупности эти искажения приводят к возникновению поляризации, направленной от границы раздела вглубь сегнетоэлектрика. Было показано, что магнитные свойства гетероструктур также различны: гетероструктуры с кобальтом не

проявили никаких особенностей — магнитные моменты распределены однородно по толщине ферромагнетика; в гетероструктурах BTO/Fe и STO/Fe они нетривиально распределены, что требует дальнейшего изучения. Наконец, было обнаружено, что приложенное напряжение и, как следствие, магнитострикция в плоскости, параллельной границе раздела, не изменяют значительно образом распределение намагниченности в гетероструктуре BTO/Fe. Полученные результаты согласуются с имеющимися в литературе данными и будут использованы в дальнейшем.

Исследования структур на основе титаната бария выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-72-10178), структур на основе титаната стронция — в рамках госзадания ФИЦ КазНЦ РАН. Вычислительные ресурсы предоставила Лаборатория компьютерного дизайна новых материалов и машинного обучения Казанского федерального университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ota S., Ando A., Chiba D. // Nat. Electron. 2018. V. 1. P. 124.
<https://doi.org/10.1038/s41928-018-0022-3>
2. Makarov D., Melzer M., Karnaushenko D., Shmidt O.G. // Appl. Phys. Rev. 2016. V. 3. P. 011101.
<https://doi.org/10.1063/1.4938497>
3. Jia C., Zhao X., Lai Y.H. et al. // Nano Energy. 2019. V. 60. P. 476.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.03.053>

4. *Liy Y., Yang T., Zhang Y. et al.* // Adv. Mater. 2019. V. 31. P. 1902783.
<https://doi.org/10.1038/s41928-018-0022-3>
5. *Won S.S., Seo H., Kawahara M. et al.* // Nano Energy. 2019. V. 55. P. 182.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.068>
6. *Yao J., Song X., Gao X. et al.* // ACS Nano. 2018. V. 12. P. 6767.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.8b01936>
7. *Lu N., Zhang P., Zhang Q. et al.* // Nature. 2017. V. 546. P. 124.
<https://doi.org/10.1038/nature22389>
8. *Cao D., Wang F., Jiang Z. et al.* // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 3297.
<https://doi.org/10.1007/s10853-015-9656-y>
9. *Leksin P.V., Garif'yanov N.N., Garifullin I.A. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 102505.
<https://doi.org/10.48550/arXiv.1007.2511>
10. *Тихомирова Н.А., Баранов А.И., Гинзберг А.В. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 38. С. 365.
<https://doi.org/10.48550/arXiv.1007.2511>
11. *Тихомирова Н.А., Донцова Л.И., Гинзберг А.В. и др.* // ФТТ. 1988. Т. 30. С. 724. https://www.math-net.ru/php/archive.phtml?wshow=paper&jrnid=ftt&paperid=4418&option_lang=rus
12. *Zhao Y., Peng R., Guo Y. et al.* // Adv. Functional Mater. 2021. V. 31. P. 2009376.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202009376>
13. *Tsymbal E.Y., Duan C.G., Jaswal S.S.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 047201.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.047201>
14. *Duan C.G., Jaswal S.S., Tsymbal E.Y.* // Phys. Rev. 2006. V. 97. P. 047201.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.047201>
15. *Sahoo S., Srinivas P., Duan C.G. et al.* // Phys. Rev. 2007. V. 76. P. 092108.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.092108>
16. *Muller K.A., Burkard H.* // Phys. Rev. 1979. V. 19. P. 3593.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.19.3593>
17. *Hohenberg P., Kohn W.* // Phys. Rev. B. 1964. V. 136. P. 864.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
18. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
19. *Kohn W., Sham L.J.* // Phys. Rev. A. 1965. V. 140. P. 1133.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
20. *Blöchl P.E.* // Phys. Rev. 1994. V. 50. P. 17953.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>
21. *Kresse G., Furthmüller J.* // Comp. Mater. Sci. 1996. V. 6. P. 15.
[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
22. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. 1996. V. 54. P. 11169.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
23. *Kresse G., Joubert D.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
24. Medea, version 3.6; Inc. San Diego, USA.
25. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // Phys. Rev. 1976. V. 13. P. 5188.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
26. *Blöchl P.E., Jepsen O., Andersen O.K.* // Phys. Rev. 1994. V. 49. P. 16223.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.16223>
27. *Methfessel M., Paxton A.T.* // Phys. Rev. 1989. V. 40. P. 3616.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.3616>
28. *Dudarev S.L., Botton G.A., Savrasov S.Y. et al.* // Phys. Rev. 1998. V. 57. P. 1505.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>
29. *Calderon C.E., Plata J.J., Toher C.* // Comp. Mater. Sci. 2015. V. 108. P. 233.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.07.019>
30. *Oleinik I.I., Tsymbal E.Y., Pettifor D.G.* // Phys. Rev. 2001. V. 65. P. 020401.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.115503>

СТРУКТУРА, МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ $(\text{Na}, \text{Sr})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$

© 2023 г. Г. М. Калева^{1,*}, Е. Д. Политова¹, А. В. Мосунов², С. Ю. Стефанович²,
Т. С. Ильина³, Д. А. Киселев³, Н. В. Садовская⁴

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

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

³Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

⁴Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: kaleva@nifhi.ru

Поступила в редакцию 26.12.2022 г.

После доработки 11.01.2023 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

Методом твердофазного синтеза получены однофазные керамические образцы новых составов $(\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x = 0-0.5$), в том числе модифицированные добавками оксидов SiO_2 и ZnO , и изучены их кристаллическая структура, микроструктура, диэлектрические, нелинейные оптические и локальные пьезоэлектрические свойства. Установлены формирование фазы со структурой перовскита с псевдокубической элементарной ячейкой во всех синтезированных образцах и увеличение объема ячейки в результате частичного замещения катионов структуры перовскита. Выявлено снижение температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов, подтвержденных методами диэлектрической спектроскопии и генерации второй гармоники лазерного излучения, в тетрагональную параэлектрическую фазу. Для синтезированных образцов в режиме переключения поляризации получены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса, подтверждающие переключение сегнетоэлектрической поляризации.

DOI: 10.31857/S002347612360043X, EDN: EDKICO

ВВЕДЕНИЕ

Обеспечение лидирующих позиций в электронной керамической индустрии предусматривает интенсификацию производства диэлектрических и пьезоэлектрических материалов. Однако широко используемая в таких материалах свинецсодержащая керамика на основе цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (ЦТС) и других сложных оксидов свинца представляет реальную угрозу окружающей среде ввиду высокой токсичности свинца. Глобальные проблемы экологии инициировали поиск и создание экологически безопасных не содержащих свинец пьезоэлектриков, функциональные параметры которых были бы сравнимы с характеристиками применяемых на протяжении нескольких десятилетий свинецсодержащих материалов. Бессвинцовые материалы призваны практически полностью заменить свинецсодержащую керамику в целом ряде ее применений: в авиа- и космической технике, в атомной и автомобильной промышленности, ме-

дицине и информационной сфере деятельности. Пьезоэлектрики нового поколения должны удовлетворять следующим требованиям: характеризоваться высокими значениями температуры Кюри ($T_C > 650$ K), остаточной поляризации и пьезоэлектрических характеристик, а также высокой стабильностью функциональных параметров [1–5].

В настоящее время к числу активно исследуемых бессвинцовых керамик относятся составы на основе титаната натрия-висмута $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, ниобата калия-натрия $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$, ниобата стронция-бария $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$, титаната бария BaTiO_3 , ниобата натрия NaNbO_3 , феррита висмута BiFeO_3 и другие [6–12]. Одним из наиболее перспективных кандидатов, способных заменить свинецсодержащую пьезоэлектрическую керамику, является титанат натрия-висмута $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT). Этот сложный оксид был открыт группой Г.А. Смоленского в 1960 г. [13]. Соединение NBT является сегнетоэлектриком с высокой спонтан-

ной поляризацией при комнатной температуре с относительно большим значением остаточной поляризации ($P_r \sim 38$ мКл/см²) и высоким значением температуры Кюри $T_C \sim 600$ К. NBT характеризуется ромбоэдрической кристаллической структурой типа перовскита. При температуре 493 К сегнетоэлектрическая (СЭ) ромбоэдрическая кристаллическая структура трансформируется в антисегнетоэлектрическую (АСЭ) тетрагональную и при $T_C = 593$ К — в параэлектрическую тетрагональную фазу, затем при температуре 793 К — в кубическую. Однако практическое применение такой керамики затруднено ввиду больших величин коэрцитивного поля ($E_C \sim 73$ кВ/см) и электропроводности. Керамика состава NBT трудно поляризуется и характеризуется худшими пьезоэлектрическими свойствами в сравнении с керамикой ЦТС [14–16].

С целью улучшения пьезоэлектрических свойств керамики NBT использовали химическое модифицирование, заключающееся в формировании твердых растворов NBT с BaTiO_3 , $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ и NaNbO_3 [17–22]. Возможность улучшения пьезоэлектрических свойств бессвинцовых твердых растворов обусловлена наличием морфотропных фазовых границ (МФГ) ввиду того, что превосходящие пьезоэлектрические свойства, выражающиеся в наиболее высоких значениях пьезоэлектрического коэффициента d_{33} и коэффициента электромеханической связи k , присущи составам из области МФГ. Среди исследуемых бинарных систем следует выделить систему NBT– SrTiO_3 . В области МФГ керамика состава $0.75\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – 0.25SrTiO_3 отличается такими пьезоэлектрическими и электрокалорическими свойствами, которые позволяют ее рассматривать как перспективную в плане развития функциональных материалов. В частности, величина пьезоэлектрического коэффициента d_{33} значительно превышает d_{33} иных бинарных систем с NBT [23, 24]. Кроме того, керамика состава $0.7\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – 0.3SrTiO_3 характеризуется отличной температурной стабильностью энергосберегающих свойств в диапазоне от комнатной температуры до 400 К, что открывает широкие возможности ее применения в системах охлаждения и энергосбережения в указанном температурном интервале.

Другим вариантом химического модифицирования является замещение катионов исходного состава. В ряде работ изучали влияние донорных и акцепторных замещений в *A*- и *B*-позициях структуры перовскита на свойства NBT [25–28]. Подтверждено, что акцепторные замещения в NBT индуцируют кислородные вакансии, что приводит к высоким значениям ионной проводимости [28]. При этом при повышении концентрации акцепторных катионов возрастает концентрация

подвижных кислородных вакансий, что находит свое отражение в существенном изменении ионной проводимости, зачастую в пределах нескольких порядков величины [26]. Более того, увеличение концентрации кислородных вакансий обеспечивает улучшение процесса диффузии атомов, способствуя уплотнению керамики [27], что имеет существенное значение в свете практического применения керамических материалов, поскольку высокоплотная керамика обусловлена максимальными значениями функциональных характеристик.

Отметим, что относительно недавно в нестехиометрическом соединении $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.49}\text{TiO}_{2.985}$ была обнаружена высокая ионная проводимость [29], что открывает широкие перспективы его использования в качестве перспективного материала электролита для твердооксидных топливных элементов. Подчеркнем, что существуют два типа составов соединений NBT, существенно различающихся характером электрических свойств. К первому типу относятся составы, близкие к стехиометрическому титанату натрия-висмута $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. Соединения этих составов характеризуются электронной проводимостью с энергией активации $E_a \sim 1.7$ эВ и являются диэлектриками. Ко второму типу следует отнести *Bi*-дефицитные составы, проявляющие высокую ионную проводимость. В области температур ниже 800 К энергия активации понижается до значений $E_a < 0.9$ эВ, и проводимость повышается более чем на 3 порядка величины. Эффект переключения между электронной и ионной проводимостью в NBT индуцируется нестехиометрией на уровне ≤ 2 ат. % в *A*-позициях структуры перовскита (катионов Na и/или Bi). Учитывая этот факт, влияние нестехиометрии по катионам в *A*-позициях на электропроводящие и пьезоэлектрические свойства керамики NBT исследовали в [30–33]. Изучено влияние частичного замещения катионов висмута на двухвалентные катионы $M^{2+} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} и Ba^{2+} как в стехиометрическом соединении титаната натрия-висмута $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, так и в нестехиометрическом $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.47}\text{M}_{0.02}\text{TiO}_{2.975}$ [34]. Установлено, что указанное акцепторное допирование приводит к увеличению проводимости на порядок величины вследствие повышения концентраций вакансий кислорода в нестехиометрическом соединении $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.47}\text{M}_{0.02}\text{TiO}_{2.975}$. Сделано заключение, что из изученных двухвалентных допантов катионы стронция наиболее эффективны в плане оптимизации функциональных свойств ввиду сочетания меньшего несоответствия величины ионного радиуса Sr^{2+} ионному радиусу катиона Bi^{3+} и меньшего значения длины связи с кислородом в структуре в сравнении с катионами Ca^{2+} и Ba^{2+} .

Цель настоящей работы – получение методом твердофазного синтеза керамических образцов новых перспективных составов $(\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x = 0-0.5$), в том числе модифицированных добавками оксидов SiO_2 и ZnO , и изучение влияния частичного замещения катионов натрия на катионы стронция, а также модифицирующих добавок на параметры кристаллической структуры, микроструктуру, нелинейные оптические, диэлектрические и локальные пьезоэлектрические свойства титаната натрия-висмута. Отметим, что введение оксидных добавок в небольшом количестве сверх стехиометрии является одним из наиболее эффективных подходов к оптимизации функциональных свойств оксидных материалов, в частности обеспечивает интенсификацию процесса фазообразования, сохранение стехиометрии состава, формирование оптимальной микроструктуры и улучшение свойств керамики [35–38]. Необходимо принимать во внимание и тот факт, что ввиду неконтролируемых потерь оксида висмута в процессе высокотемпературного синтеза сложной задачей остается воспроизводимое получение однофазных образцов. Подчеркнем, что даже незначительное количество примесных фаз, регистрируемых в керамике заданного состава, негативным образом отражается на качестве керамики и ее функциональных характеристиках, поэтому получение однофазных образцов новых составов имеет существенное значение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы в системе $(\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NSBT) ($x = 0-0.5$), в том числе модифицированные добавками оксидов SiO_2 и ZnO , получены методом твердофазного синтеза двукратным отжигом. В качестве исходных реактивов использовали карбонаты натрия Na_2CO_3 и стронция SrCO_3 квалификации “ч.д.а.” и оксиды висмута Bi_2O_3 и титана TiO_2 “ос.ч.”. Гомогенизированные стехиометрические смеси прессовали и отжигали в интервале температур 1073–1498 К с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Образцы базового состава $(\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x = 0-0.5$) синтезировали при $T_1 = 1073$ К (6 ч). Температура и длительность первого отжига соответствовали традиционной технологии получения оксидных керамических материалов. После первого отжига в шихту вводили сверхстехиометрические добавки оксидов SiO_2 и ZnO (“ос.ч.”) в количестве 1 и 1.5 мас. % соответственно, перетирали и прессовали в диски диаметром 10 мм и толщиной 1–1.5 мм. Температуру и длительность спекания на воздухе образцов варьировали в пределах $T_2 = 1423-1498$ К (2–4 ч) с целью определения оптимального режима получения однофазных высокоплотных образцов. Ввиду того что тем-

пература и длительность спекания на воздухе исследуемых керамических образцов определяются влиянием модифицирующих добавок оксидов SiO_2 и ZnO на процесс высокотемпературного отжига, температуру и длительность второго отжига ранее не синтезированных образцов также варьировали в диапазоне $T_2 = 1423-1498$ К (2–4 ч) с целью определения оптимального режима получения однофазных высокоплотных образцов.

Фазовый состав и структуру керамик изучали при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН-3М, Россия, CuK_α -излучение, режимы съемки дифрактограмм: шаг $0.02^\circ-0.05^\circ$, выдержка 1–10 с в интервале углов $5^\circ-80^\circ$). Инструментальные поправки были сделаны с помощью корундового стандарта.

Микроструктуру контролировали методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения (РЭМ ВР) с использованием микро-рентгеноспектрального анализатора (JEOL JSM-7401F, Analysis Station JED-2300, Япония).

Метод генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ) применяли для констатации нецентросимметричности строения получаемой при синтезе керамики, а также для обнаружения возможных переходов из нецентросимметричного состояния в центросимметричное, где сигнал второй гармоники либо отсутствует, либо значительно ослаблен. Исследования ГВГ проводили по классическому “порошковому” методу Курца и Перри [39], в котором, однако, регистрация излучения второй гармоники осуществлялась по схеме “на отражение”, а не “на просвет” как в [39]. Эта схема имеет преимущество, так как позволяет исследовать непрозрачные керамические образцы, а в случае порошкообразных объектов устраняет зависимость сигнала от толщины образца, который здесь считается полубесконечным [40]. В качестве источника излучения использовали ИАГ: Nd-лазер Minilite-1 с длиной волны $\lambda_\omega = 1.064$ мкм, работающий в режиме модуляции добротности с частотой повторения 10 Гц, мощностью импульса ~ 0.1 МВт и длительностью ~ 3 нс. Оксидный состав образцов и отсутствие в нем переходных элементов обеспечили бесцветность керамики и исключили необходимость вводить поправку на поглощение света на длине волны излучения второй гармоники $\lambda_\omega = 0.53$ мкм. Микронный размер зерен керамики делал целесообразным использовать в качестве эталона сравнения порошок $\alpha\text{-SiO}_2$ с дисперсностью 3–5 мкм. Изучены температурные зависимости второй гармоники лазерного излучения, измеряемый сигнал которого $q = I_{2\omega}/I_{\omega}(\text{SiO}_2)$, где $I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ – интенсивность второй гармоники лазерного излучения мелкого порошка кварца

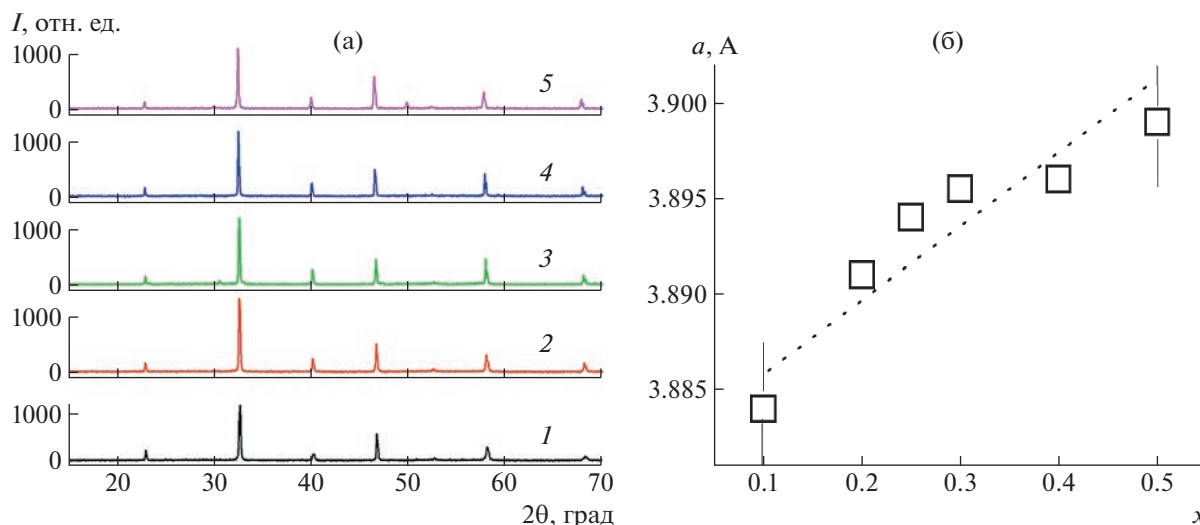


Рис. 1. Дифрактограммы образцов NBSBT с $x = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5) (а) и изменение параметра псевдокубической ячейки образцов NBSBT с $x = 0.1$ –0.5 (б).

(α -SiO₂), пропорционален величине спонтанной поляризации Ps: $q \sim P_s^2$ [39].

Диэлектрические свойства керамик изучали методом диэлектрической спектроскопии (мост переменного тока LCR-meter Agilent 4284 A (Япония), 1 В) в атмосфере воздуха в интервале температур 300–1000 К на переменном токе в диапазоне частот 100 Гц–1 МГц. В качестве электродов на образцы керамик толщиной 1–1.4 мм и диаметром 8–9 мм наносили содержащую серебро пасту Leitsilber 200 (Hans Wolbring GmbH).

Доменную структуру и процессы переключения “макроскопической” поляризации полированных образцов керамики NBSBT исследовали методом силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) на многофункциональном сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D Stand Alone (Asylum Research, США) в режиме СМП с использованием кантилевера Asytec-02 (Oxford Instruments Asylum Research, США). Изображения доменной структуры в локальном режиме получены при приложении к кантилеверу переменного напряжения с амплитудой 5 В и частотой 27 кГц. Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса получены в режиме DART-PFM вблизи контактного резонанса системы “кантилевер–образец” (~1.1 МГц), после чего были скорректированы с помощью модели простого гармонического осциллятора [41, 42]. Длительность импульса “записи” и “считывания” сигнала пьезоотклика составляли 25 мс, переменное напряжение – 3–5 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА процесс фазообразования в изученных образцах протекал однотипно

с формированием основной фазы со структурой перовскита в процессе первого отжига при $T_1 = 1073$ К (6 ч). В результате спекания образцов базового состава, а также модифицированных добавками оксидов SiO₂ и ZnO при температурах $T_2 = 1473$ (3 ч), 1423 (3 ч) и 1448 К (3 ч) соответственно получены однофазные твердые растворы, характеризующиеся псевдокубической структурой (рис. 1а). Следует отметить снижение температуры спекания образцов керамики, модифицированных добавками оксидов SiO₂ и ZnO, а также более высокие значения плотности таких образцов в сравнении с образцами базового состава, о чем свидетельствуют более высокие значения усадки образцов. На рис. 1б представлена зависимость параметра псевдокубической ячейки перовскита образцов керамики NBSBT с $x = 0.1$ –0.5, демонстрирующая увеличение объема ячейки в соответствии с соотношением радиусов катионов в подрешетках А и В структуры перовскита при замещении части катионов в подрешетках А (Na⁺, Bi³⁺) катионами с большим ионным радиусом (Sr²⁺).

Микроструктуру синтезированных керамических образцов изучали методом РЭМ ВР. На рис. 2 представлены микрофотографии образцов керамики базового состава NBSBT и керамики, модифицированной добавкой оксида ZnO. Отметим, что синтезированной керамике свойственна однородная микроструктура с зернами кубической формы размерами ~3–5 и ~8–10 мкм в образцах базового состава с $x = 0.1$ и в допированных ZnO образцах с $x = 0.1$ соответственно (рис. 2а, 2б). По мере увеличения содержания катионов стронция в допированных ZnO образцах размер зерен уменьшается до значений ~4–6 и ~2–4 мкм в допированных образцах с $x = 0.2$ и 0.4

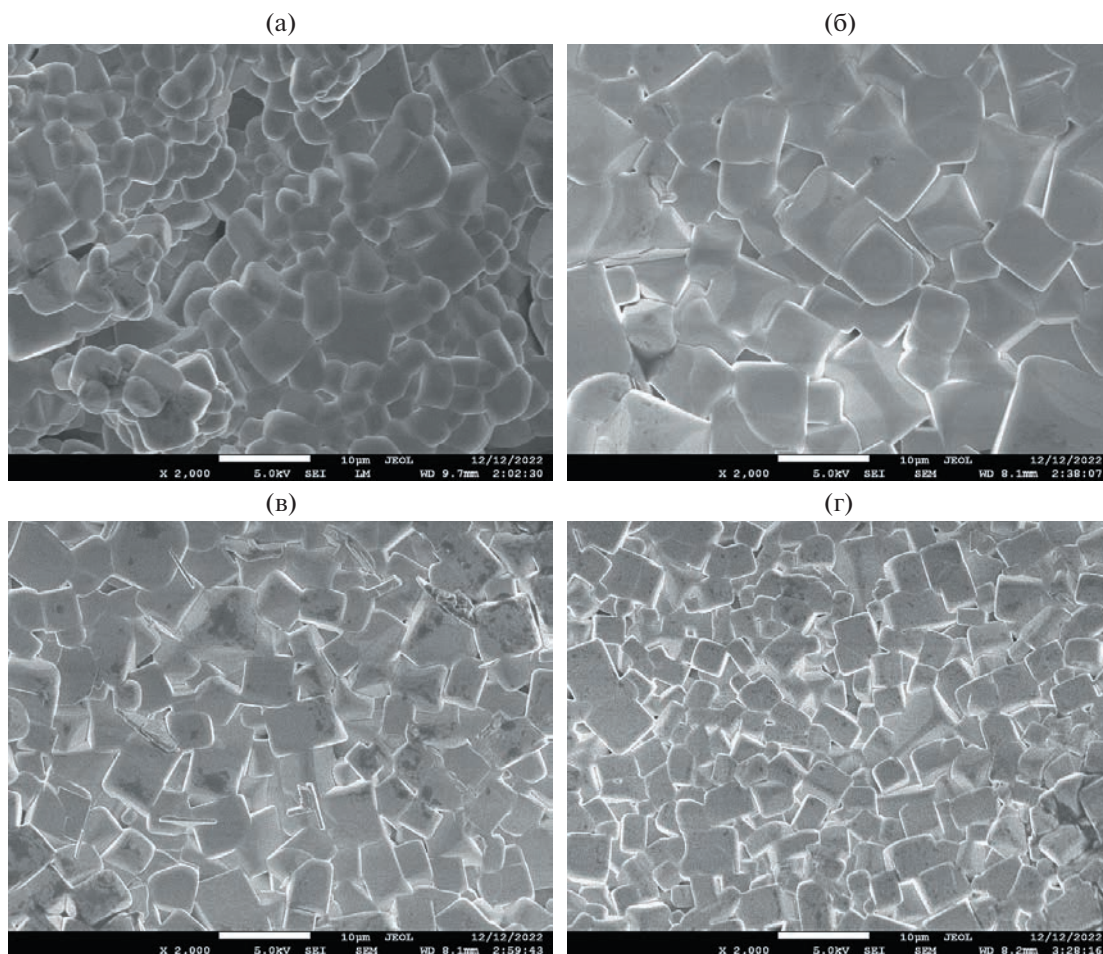


Рис. 2. Микроструктура образцов NSBT с $x = 0.1$ (а) и NSBT, допированных ZnO, с $x = 0.1$ (б), 0.2 (в), 0.4 (г).

соответственно (рис. 2б–2г). Сравнительный анализ снимков подтверждает формирование оптимальной микроструктуры в допированных образцах, что выражается в более плотной упаковке зерен и мелкозернистой микроструктуре.

Нелинейные оптические свойства образцов были измерены методом ГВГ. Как и предполагалось, установлено, что все синтезированные образцы принадлежат к полярному классу веществ. Изученные образцы характеризуются наличием сигнала ГВГ, пропорционального величине спонтанной поляризации, в широком температурном интервале, при этом интенсивность сигнала ГВГ $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ образцов керамики базового состава NSBT при комнатной температуре варьируется в пределах 5–12 в зависимости от условий получения, а следовательно, плотности и микроструктуры керамики (рис. 3). В образцах NSBT, допированных SiO_2 , интенсивность сигнала ГВГ $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ повышается до значений 20–30 в интервале значений $x = 0–0.1$, в то время

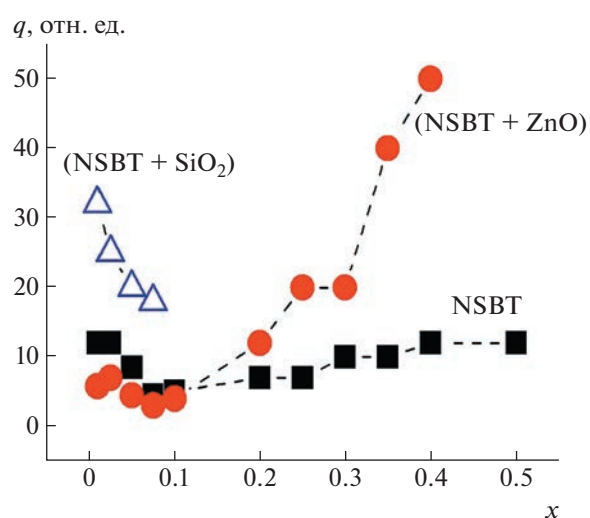


Рис. 3. Концентрационные зависимости интенсивности сигналов ГВГ $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ образцов NSBT и NSBT, модифицированных добавками оксидов SiO_2 и ZnO.

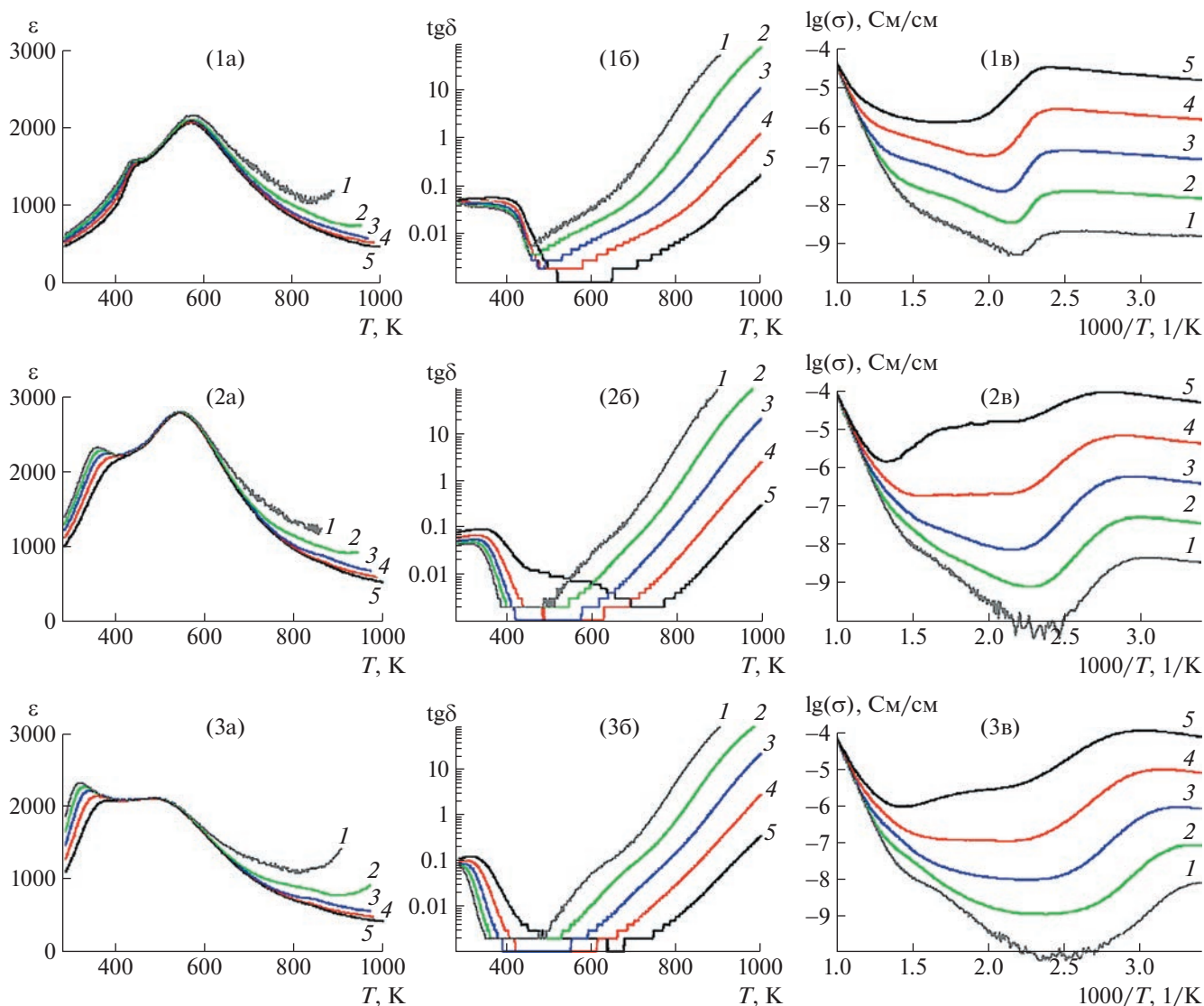


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ (а), диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ (б) и электропроводности $\lg(\sigma)$ (в) образцов NSBT с $x = 0.1$ (1), 0.3 (2), 0.5 (3), измеренные на частотах $f = 1$ (1), 10 (2), 100 (3), 300 кГц (4), 1 МГц (5).

как в образцах, модифицированных добавкой ZnO, интенсивность сигнала ГВГ монотонно повышается до значения $q = 50$ по мере увеличения содержания катионов стронция в образцах (рис. 3). Таким образом, в модифицированных добавками SiO₂ и ZnO образцах спонтанная поляризация повышается, по-видимому, вследствие возможного увеличения размера полярных областей.

Температурные зависимости сигнала ГВГ в широком интервале температур от 300 до 700 К, измеренные как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения, подтверждают факт существования двух фазовых переходов. В изученных образцах в зависимости от состава при температурах ~380–450 К СЭ ромбоэдрическая кристаллическая структура трансформируется в АСЭ тетрагональ-

ную и при температурах ~520–600 К АСЭ тетрагональная фаза трансформируется в параэлектрическую тетрагональную, что соответствует занулению сигнала ГВГ.

В результате диэлектрических измерений в интервале температур ~400–450 К на температурных зависимостях $\varepsilon(T)$ выявлены ступенькообразные аномалии, соответствующие фазовому переходу между СЭ ромбоэдрической и АСЭ тетрагональной фазами, выраженные максимумы вблизи температуры ~600 К (температуры Кюри T_C) и соответствующие минимумы на температурных зависимостях диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$, соответствующие СЭ фазовому переходу в параэлектрическую тетрагональную фазу (рис. 4). По мере увеличения содержания катионов строн-

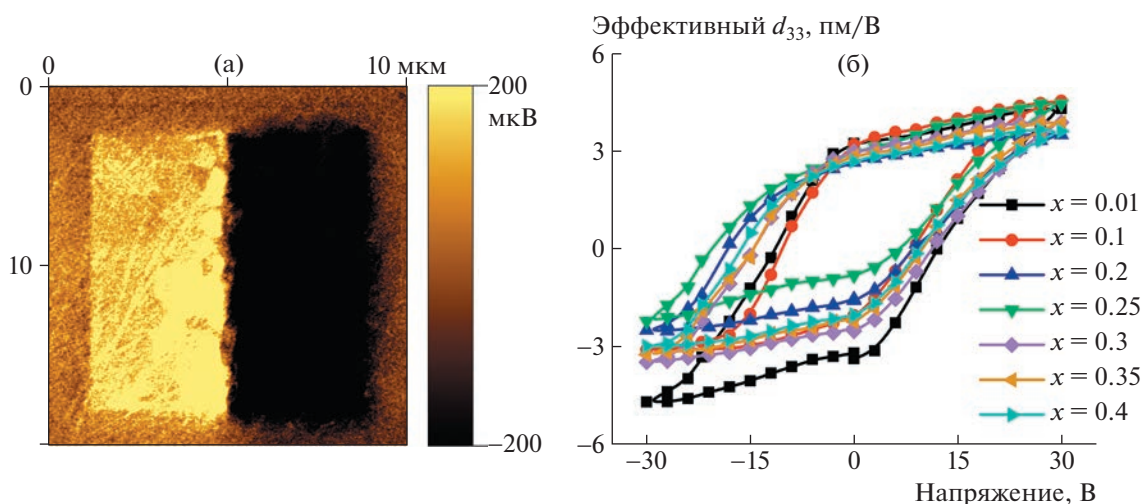


Рис. 5. Сигнал пьезоэлектрического отклика керамики NSBT с $x = 0.4$ после поляризации положительным $+30$ В (светлая область) и отрицательным -30 В (темная область) напряжением (а), локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса керамики NSBT (б).

ция в образцах наблюдается снижение температуры фазового перехода из СЭ ромбоэдрической фазы в АСЭ тетрагональную и температуры фазового перехода из тетрагональной АСЭ в тетрагональную параэлектрическую фазу (температуры Кюри T_C) в диапазонах $\sim 450\text{--}380$ и $\sim 600\text{--}520$ К соответственно. Низкотемпературный фазовый переход демонстрирует выраженное релаксорное поведение, характерное для составов NBT, обусловленное присутствием полярных СЭ-областей в неполярной матрице [43]. Аналогичная тенденция прослеживается в сериях образцов NSBT, модифицированных добавками оксидов SiO_2 и ZnO .

Результаты измерения диэлектрических параметров при комнатной температуре демонстрируют повышение значений диэлектрической проницаемости ϵ образцов керамики NSBT. В этой связи отметим, что повышение значений ϵ при комнатной температуре может свидетельствовать о положительном эффекте осуществленного в данной работе модифицирования состава на пьезоэлектрические свойства керамики NSBT, принимая во внимание существующую известную корреляцию величин диэлектрической проницаемости при комнатной температуре и пьезоэлектрического коэффициента d_{33} [44].

Для изучения процессов переключения поляризации была создана индуцированная доменная структура путем приложения постоянного напряжения на кантилевер сканирующего зондового микроскопа, который выполняет роль верхнего подвижного электрода. Отметим, что керамика хорошо поляризуется постоянным напряжением ± 30 В, о чем свидетельствует выявленная практически полная и однородная заполяризованность по площади (рис. 5а), что имеет существен-

ное значение для ее практического применения. Остаточный пьезоотклик сохраняется в течение более чем 2 ч, однако интенсивность сигнала поляризованных областей уменьшается более чем на 50%, что можно связать с релаксорной природой керамики NSBT [45].

На рис. 5б показаны локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса, подтверждающие переключение поляризации на наномасштабе. Из полученных петель гистерезиса рассчитаны следующие параметры: напряжение переключения (V_C) (рис. 6а, кривая 1), напряжение смещения (build-in или внутреннее электрическое поле, V_B) (рис. 6а, кривая 2), пьезоотклик при максимальном ($PR_{+30\text{В}}$) и минимальном напряжении ($PR_{-30\text{В}}$), из которых определена величина суммарного пьезоотклика $\Delta PR = PR_{+30\text{В}} - PR_{-30\text{В}}$ (рис. 6а, кривая 3). Первые два параметра рассчитывали по формулам, представленным в [46]. В [47] параметр ΔPR интерпретируется как максимальная переключаемая поляризация. Отметим, что петли пьезоэлектрического гистерезиса асимметричны по оси напряжения (кроме $x = 0.01$), что говорит о наличии внутренних полей смещения.

На рис. 6а представлены концентрационные зависимости параметров, рассчитанных из петель остаточного пьезоэлектрического гистерезиса. Напряжение переключения варьируется от 9.5 до 13.5 В (кривая 1) с минимумом для $x = 0.01$ и наибольшим значением для $x = 0.25$. Максимальное напряжение смещения (V_B , кривая 2) монотонно уменьшается от концентрации с $x = 0.01$ до $x = 0.25$, при которой принимает значение, равное -7.1 В, и далее наблюдается небольшое увеличение значений. Анализ зависимостей парамет-

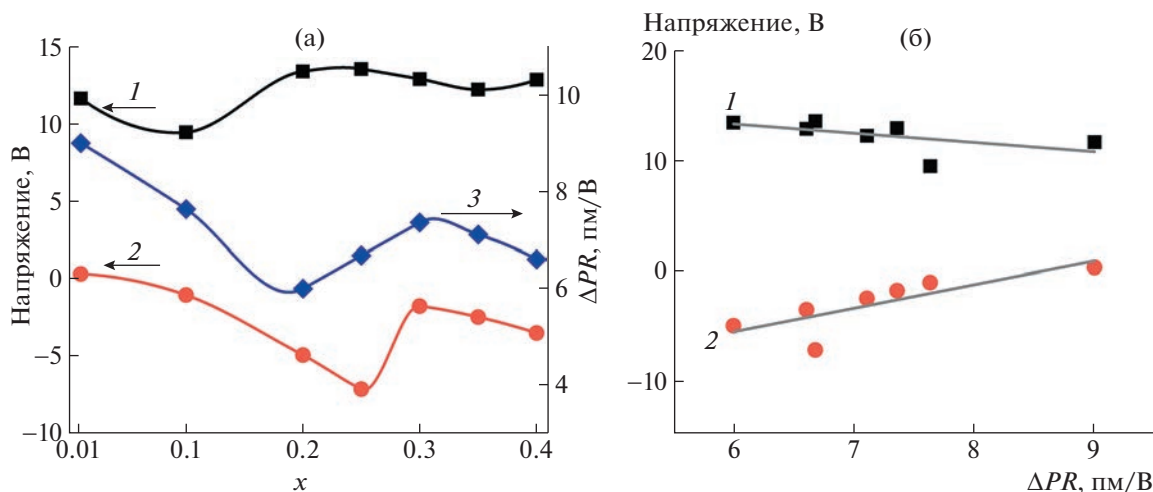


Рис. 6. Концентрационные зависимости, рассчитанные из петель гистерезиса: а — напряжение переключения (1), напряжение смещения (2) и суммарный пьезоотклик (3); б — корреляция между напряжением переключения (1) и напряжением смещения (2) от величины суммарного пьезоотклика. Сплошные линии — аппроксимация линейной функцией.

ров V_C , V_B и ΔPR от состава керамики позволяет заключить, что они качественно согласуются с результатами исследования образцов методом ГВГ (рис. 4). Кроме того, в исследуемой керамике наблюдается практически линейное уменьшение напряжения переключения и напряжения смещения с увеличением величины суммарного пьезоотклика (рис. 6б), что можно связать с неосевой ориентацией зерен, в которых были проведены эксперименты по локальному переключению поляризации (петли пьезоэлектрического гистерезиса). Фактически данные зависимости описывают ассиметричный вид петель гистерезиса относительно осей напряжения и эффективного пьезоотклика соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы однофазные керамические образцы новых составов $(\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x = 0-0.5$), в том числе модифицированные добавками оксидов SiO_2 и ZnO , со структурой перовскита. Установлено, что частичное замещение катионов натрия на катионы стронция приводит к увеличению объема псевдокубической элементарной ячейки в соответствии с соотношением радиусов катионов в подрешетках A и B структуры перовскита при замещении части катионов в подрешетках A (Na^+ , Bi^{3+}) катионами с большим ионным радиусом (Sr^{2+}). Выявлено, что введение сверхстехиометрических добавок оксидов SiO_2 и ZnO интенсифицирует процесс фазообразования, способствует уплотнению керамики и снижению температуры спекания.

По мере увеличения содержания катионов стронция в образцах наблюдается снижение температур фазовых переходов из сегнетоэлектрической ромбоэдрической фазы в антисегнетоэлектрическую тетрагональную, затем в тетрагональную параэлектрическую фазу. Полученные результаты в сочетании с повышением значений диэлектрической проницаемости и выявленной полной и однородной поляризуемостью керамики новых составов подтверждают перспективы использования таких модифицированных материалов на основе титаната натрия-висмута для разработки новых эффективных бессвинцовых материалов с пьезоэлектрическими и электрокалорическими свойствами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект № 21-53-12005) и за счет субсидии Минобрнауки, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме “Наноструктурированные системы нового поколения с уникальными функциональными свойствами” (№ 122040500071-0) и госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Исследования методами сканирующей зондовой микроскопии выполнены на оборудовании ЦКП “Материаловедение и металлургия” НИТУ “МИСиС” при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-696), а также в рамках государственного задания (фундаментальные исследования, проект FSME-2020-0031 (0718-2020-0031)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gupta V., Sharma M., Thakur N. // J. Intel. Mat. Sys. Str. 2010. V. 21. P. 1227.
<https://doi.org/10.1177/1045389X10381659>
2. Sodano H.A., Henry A., Inman D.J., Park G. // J. Intel. Mat. Sys. Str. 2005. V. 16. P. 799.
3. Sodano H.A., Park G., Inman D.J. // Strain. 2004. V. 40. P. 49.
4. Веницев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985, 256 с.
5. Zhang Sh.J., Eitel R.E., Randall C.A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 262904.
6. Viola G., Tian Y., Yu C. et al. // Prog. Mater. Sci. 2021. V. 122. P. 100837.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100>
7. Zheng T., Wu J., Xiao D., Zhu J. // Prog. Mater. Sci. 2018. V. 98. P. 552.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.06.002>
8. Saito Y., Takao H., Tani I. et al. // Nature. 2004. V. 432. P. 84.
<https://doi.org/10.1038/nature03028>
9. Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 2008. V. 47. P. 3787.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.47.3787>
10. Rödel J., Jo W., Seifert T.P. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. P. 1153.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x>
11. Panda P.K. // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. P. 5049.
<https://doi.org/10.1007/s10853-009-3643-0>
12. Bernard J., Bencan A., Rojac T. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. P. 2409.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02447.x>
13. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И., Крайник Н.Н. // ФТТ. 1961. Т. 2. С. 2982.
14. Vakhrushev S.B., Isupov V.A., Kvyatkovsky B.E. et al. // Ferroelectrics. 1985. V. 63. P. 153.
<https://doi.org/10.1080/00150198508221396>
15. Залеский В.Г., Полушина А.Д., Обозова Е.Д. и др. // Письма ЖЭТФ. 2017. Т. 105. № 3. С. 175.
<https://doi.org/10.7868/S0370274X17030092>
16. Hiruma Y., Nagata H., Takenaka T. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 084112.
<https://doi.org/10.1063/1.3115409>
17. Chu B.-J., Chen D.-R., Li G.-R., Jin Q.-R. // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. P. 2115.
18. Nagata H., Yoshida M., Makiuchi Y., Takenaka T. // Jpn. J. Appl. Phys. 2003. V. 42. Pt. 1. P. 7401.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.42.7401>
19. Ringgaard M.E., Wurlitzer T. // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. P. 2701.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.126>
20. Zuo R., Fang X., Ye C. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 092904.
<https://doi.org/10.1063/1.2710768>
21. Kouna A.B., Zhang S.T., Jo W. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 222902.
<https://doi.org/10.1063/1.2938064>
22. Xiao D.Q., Lin D.M., Zhu J.G., Yu P. // J. Electroceram. 2008. V. 21. P. 34.
<https://doi.org/10.1007/s10832-007-9087-5>
23. Li H., Liu Q., Zhou J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. P. 2849.
24. Acosta M., Schmitt L., Molina-Luna L. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2015. V. 98. P. 3405.
25. Политова Е.Д., Калева Г.М., Голубко Н.В. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. С. 288.
<https://doi.org/10.7868/S0023476118020212>
26. Coondoo Indrani Ferroelectrics. Shanghai: In Tech China, 2010. 450 p.
27. Aksel E., Erdem E., Jakes P. et al. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 012903.
<https://doi.org/10.1063/1.3455888>
28. Steiner S., Seo I.-T., Ren P. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. P. 5295.
29. Ming L., Zhang H., Cook S.N. et al. // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 629.
30. Jones G.O., Thomas P.A. // Acta Cryst. B. 2002. V. 58. P. 168.
<https://doi.org/10.1107/S0108768101020845>
31. Tan X., Cheng M., Frederick J. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. P. 4091.
32. Политова Е.Д., Мосунов А.В., Стребков В.А. и др. // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. С. 784.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18070205>
33. Politova E.D., Kaleva G.M., Mosunov A.V. et al. // Ferroelectrics. 2020. V. 560. P. 48.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1722882>
34. Yang F., Wu P., Sinclair D. // Solid State Ionics. 2017. V. 299. P. 38.
35. Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M. et al. // J. Adv. Dielectrics. 2018. V. 8. P. 1850004.
<https://doi.org/10.1142/S2010135X18500042>
36. Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M. et al. // Ferroelectrics. 2019. V. 538. P. 45.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1569984>
37. Бельшова Т.В., Гатин А.К., Гришин М.В. и др. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 9. С. 56.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X15090046>
38. Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Бельшова Т.В. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 76.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X18010065>
39. Kurtz S.K., Perry T.T. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 3798.
40. Stefanovich S.Yu. // Europ. Conf. on Lasers and Electro-Optics (CLEO-Europe'94). Amsterdam. Abstracts. 1994. P. 249.
41. Gannepalli A., Yablon D.G., Tsou A.H., Proksch R. // Nanotechnology. 2013. V. 24. P. 159501.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/35/355705>
42. Bian J., Xue P., Zhu R. et al. // Appl. Mater. Today. 2020. V. 21. P. 100789.
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100789>
43. Shvartsman V.V., Lupascu D.C. // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. P. 1.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04952.x>
44. Lee H.J., Zhang S.H. // Lead-Free Piezoelectrics. N.Y.: Springer, 2012. P. 291.
https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9598-8_9
45. Li X., Dong X., Wang F. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. P. 2221.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.028>
46. Li Q., Liu Y., Withers R.L. et al. // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. P. 052006.
<https://doi.org/10.1063/1.4745979>
47. Kalinin S.V., Gruverman A., Bonnell D.A. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 795.
<https://doi.org/10.1063/1.1775881>

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В НАНОСЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ С НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗОЙ Rb_2ZnCl_4

© 2023 г. Л. Н. Коротков^{1,*}, Л. С. Стеклёнова², М. А. Панкова³,
А. И. Бочаров¹, Е. Рысиакевич-Пасек⁴

¹Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

²ВУНЦ ВВС “Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина”, Воронеж, Россия

³Воронежский институт Министерства внутренних дел Российской Федерации, Воронеж, Россия

⁴Вроцлавский университет науки и техники, Вроцлав, Польша

*E-mail: l_korotkov@mail.ru

Поступила в редакцию 11.01.2023 г.

После доработки 14.02.2023 г.

Принята к публикации 14.02.2023 г.

В интервале температур 100–350 К на частотах 5–500 кГц изучены диэлектрические свойства композиционного материала, полученного внедрением соли сегнетоэлектрика Rb_2ZnCl_4 в пористую стеклянную матрицу со средним размером сквозных пор ~46 нм. Обнаружено увеличение глубины дисперсии диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ при охлаждении образца, обусловленное повышением концентрации релаксаторов и ростом значения их дипольного момента. Анализ особенностей диэлектрического отклика показал, что в сегнетоэлектрической фазе частиц Rb_2ZnCl_4 формируется доменная структура, подвижность которой вблизи температуры замораживания T_f подчиняется эмпирическому соотношению Фогеля–Фулчера.

DOI: 10.31857/S0023476123600593, EDN: EKDRQQ

ВВЕДЕНИЕ

В сферу научных интересов Льва Александровича Шувалова входили многие из наиболее интересных проблем физики ферроикнов. Значительное внимание он уделял и исследованиям сегнетоэлектрических (СЭ) кристаллов с несоизмерными фазами (НФ), о чем свидетельствуют многочисленные публикации, например [1–5], посвященные необычным физическим явлениям в этих кристаллах.

Сегнетоэлектрики с НФ интересны тем, что в них ниже температуры перехода в несоизмерную фазу (T_i) развиваются локальные смещения отдельных атомов решетки, формирующие пространственную волну с длиной λ , которая несоизмерима с периодом решетки a , т.е. отношение λ/a иррационально. Длина волны λ возрастает по мере охлаждения кристалла, достигая вблизи температуры СЭ фазового перехода T_C величины, сопоставимой с размерами сегнетоэлектрических доменов, как, например, в модельном кристалле тетрагидрохлорид рублидия (Rb_2ZnCl_4).

К настоящему времени физические свойства этого кристалла в значительной степени изучены [1–10].

В частности, известно, что переход из нормальной параэлектрической ($Pnma$) в несоизмерную фазу происходит при температуре $T_i \approx 303$ К, а из НФ в соизмерную СЭ ($Pn2_1a$) – при температуре $T_C \approx 192$ К [6]. Около температуры $T_f \approx 165$ К в кристалле тетрагидрохлорид рублидия наблюдается замораживание подвижности доменных границ [5, 9, 10].

Физические свойства нанокристаллического Rb_2ZnCl_4 слабо изучены. Вместе с тем исследования [11, 12] кристаллической структуры, диэлектрического отклика и удельной теплоемкости наночастиц Rb_2ZnCl_4 , внедренных в пористую стеклянную матрицу со средним размером около 46 нм, в широком интервале температур выявили существенное повышение в них температуры СЭ фазового перехода ($T_C \approx 235$ К). Наряду с этим значения температур T_i и T_f изменились несущественно.

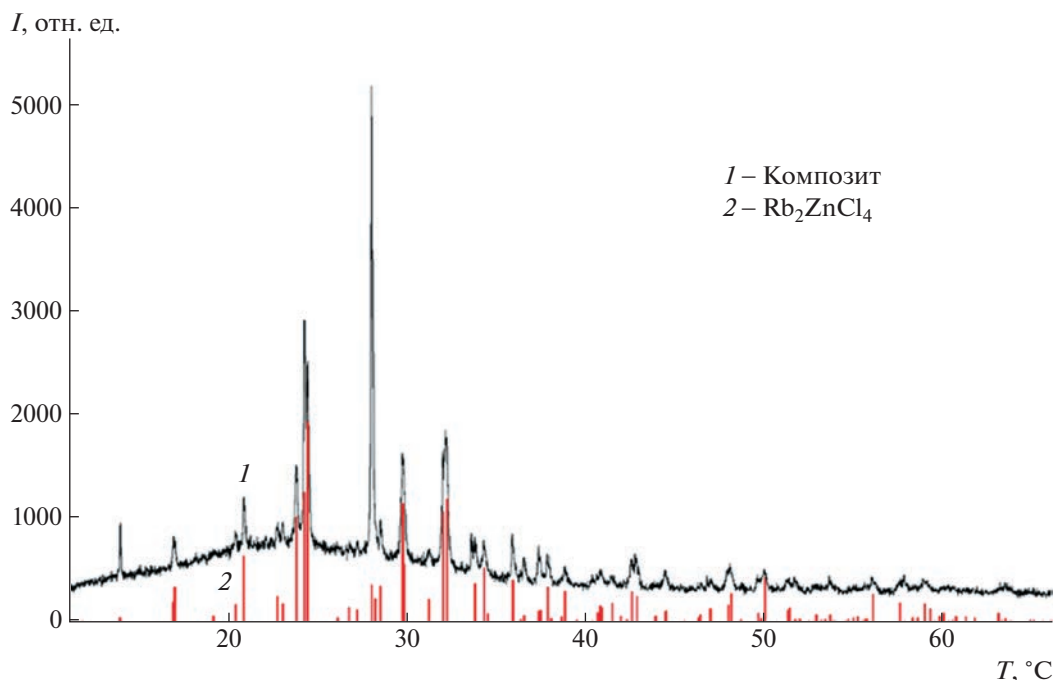


Рис. 1. Угловая зависимость интенсивности рассеянного рентгеновского излучения в исследуемом композите.

Целью данной работы стало исследование дисперсии диэлектрической проницаемости в нанокристаллитах тетрахлорцинка рублия, внедренных в пористую стеклянную матрицу со средним размером сквозных разветвленных пор ~ 46 нм в широком интервале температур.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ

Образцы для эксперимента получали путем внедрения исследуемого материала в пористую стеклянную матрицу из насыщенного водного раствора. Для этого образцы пористого стекла после предварительного отжига в течение 50 ч при температуре 330°C (для SiO_2) погружали в бюкс с насыщенным водным раствором тетрахлорцинка рублия. Бюкс помещали в герметичную камеру, где проводился процесс вакуумной дегазации. Внедрение Rb_2ZnCl_4 осуществляли при температуре около 90°C в течение 5 ч.

Полученный композит $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4\text{--SiO}_2$ подвергали термическому отжигу при температуре 320°C в течение 8 ч для удаления остатков влаги.

Содержание тетрахлорцинка рублия в композите определяли посредством взвешивания образца до и после процедуры внедрения наполнителя. Согласно сделанным оценкам объемная доля Rb_2ZnCl_4 в композите составила $\sim 19\%$.

Рентгенодифракционные исследования были проведены на дифрактометре “Bruker D2 Phaser” с использованием рентгеновской трубки с мед-

ным анодом (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Результаты исследований представлены на рис. 1. На кривой интенсивности рентгеновского рассеяния видны как резкие брегговские пики, характерные для кристаллической структуры тетрахлорцинка рублия, так и размытое гало, обусловленное стеклянной матрицей.

Оценка размеров кристаллитов (области когерентного рассеяния), проведенная с использованием формулы Дебая–Шеррера при помощи программы DIFFRAC.EVA 3.0, дала значение ~ 51 нм.

Перед проведением диэлектрических измерений образцы, представляющие собой плоскопараллельные пластины размером $10 \times 10 \times 0.5$ мм, подвергали механической обработке для снятия приповерхностного слоя и затем наносили серебряные электроды. Образцы помещали в криостат, где температура изменялась от 100 до 350 К и контролировалась с погрешностью, не превышающей ± 0.2 К. Измерения диэлектрической проницаемости (ϵ') и диэлектрических потерь (ϵ'') проводили с помощью измерителя иммитанса E7-20 на частотах $f = 5\text{--}500$ кГц в ходе охлаждения образца со скоростью ~ 2 К/мин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные на различных частотах в ходе охлаждения образца, показаны на

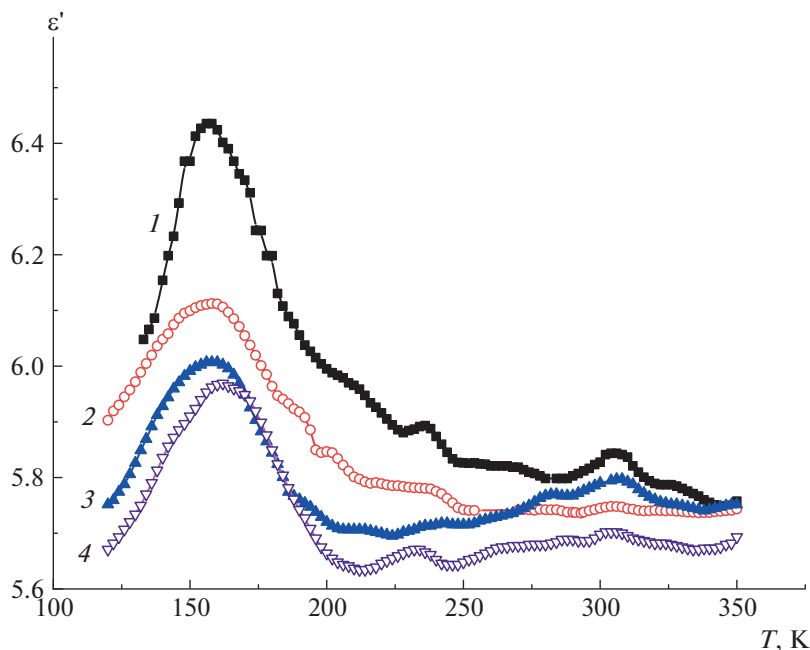


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные в ходе охлаждения на частотах 5 (1), 10 (2), 50 (3) и 500 (4) кГц.

рис. 2. На них можно выделить три аномалии вблизи температур 162, 237 и 307 К.

Максимум ϵ' около 307 К соответствует температуре перехода T_i из нормальной параэлектрической в несоразмерную фазу. Небольшой размытый пик ϵ' в окрестностях 237 К совпадает с температурой СЭ фазового перехода T_C [7]. Наиболее мощная аномалия диэлектрической проницаемости, наблюдаемая при $T_f \approx 162$ К, связана с перестройкой и замораживанием подвижности доменной структуры [5, 9–12].

С понижением частоты измерительного поля диэлектрическая проницаемость материала возрастает во всем интервале доступных в эксперименте температур. При этом максимумы ϵ' , обусловленные переходами из параэлектрической фазы в несоразмерную и СЭ фазовым переходом, становятся более отчетливыми.

Оценим зависимость глубины дисперсии диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ от температуры (здесь ϵ_s и ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость на частотах $f \rightarrow 0$ и $f \rightarrow \infty$ соответственно.) Примем приближенно $\Delta\epsilon \approx \epsilon'(5 \text{ кГц}) - \epsilon'(500 \text{ кГц})$, где частоты $f = 5$ и $f = 500$ кГц — наиболее низкая и наиболее высокая частоты, используемые в эксперименте.

Видим, что зависимость $\Delta\epsilon(T)$ является немонотонной. Она проходит через максимумы при температурах T_i , T_C и T_f (рис. 3). Вместе с тем глубина $\Delta\epsilon$ заметно возрастает с понижением температуры вплоть до T_f . Это свидетельствует о том,

что наблюдаемая частотная зависимость диэлектрического отклика не обусловлена поляризацией Максвелла–Вагнера, присущей композитам и обычно усиливающейся с температурой из-за повышения электропроводности. Дисперсию ϵ' уместно связать с процессами тепловой поляризации, проявляющимися при измерениях в диапазоне сравнительно низких частот.

Судя по виду зависимости $\Delta\epsilon(T, f)$, наблюдаемый релаксационный процесс характеризуется широким спектром распределения релаксационных времен. Естественно ожидать, что в диэлектрический отклик дают вклады различные типы релаксаторов.

Рост $\Delta\epsilon$ в несоразмерной фазе, по-видимому, связан с динамикой зарядов, локализованных на поверхности нанокристаллитов Rb_2ZnCl_4 , возникших вследствие разрушения несоразмерно модулированной волны ионных смещений. В СЭ-фазе нанокристаллита, как и в случае объемного образца [2], релаксация диэлектрической проницаемости предположительно связана с солитонным и доменным механизмами поляризации.

Ниже T_f происходит сильный спад $\Delta\epsilon$, что уместно связать с уменьшением вкладов доменного и солитонного механизмов в диэлектрический отклик. Кроме того, при низких температурах значительно возрастает время релаксации τ , что делает невозможным даже приближенно использовать $\epsilon'(5 \text{ кГц})$ в качестве статической диэлектрической проницаемости.

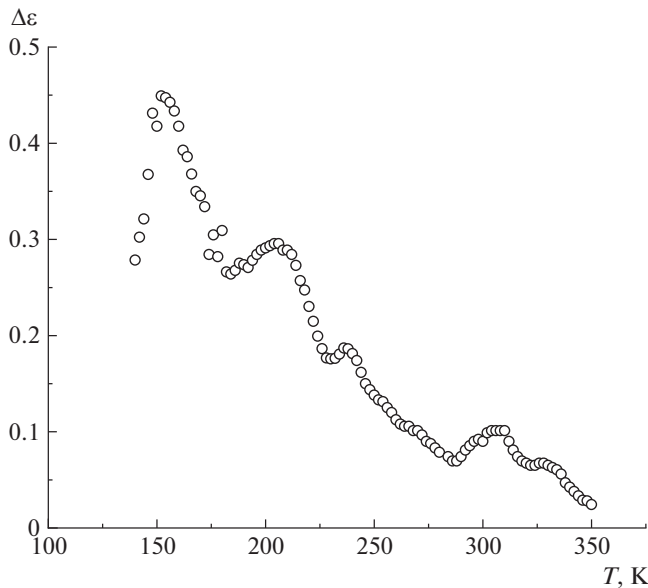


Рис. 3. Температурная зависимость глубины дисперсии диэлектрической проницаемости.

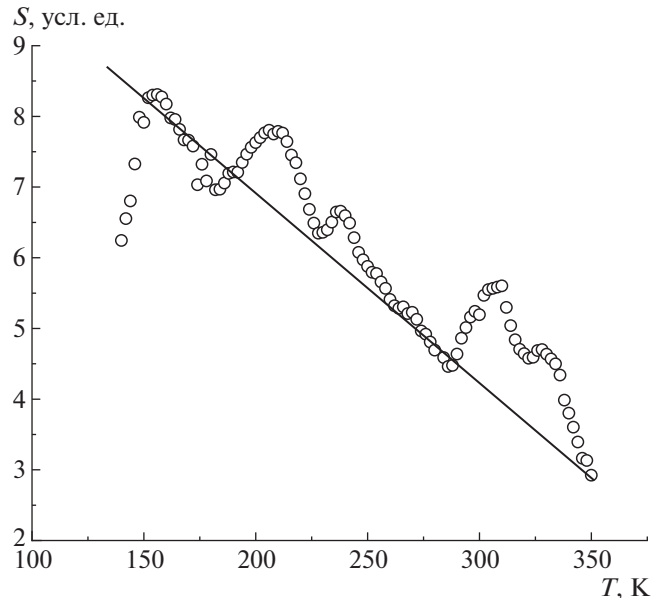


Рис. 4. Температурная зависимость параметра S .

Вклад в статическую диэлектрическую проницаемость от i -го типа диполей в случае тепловой поляризации определяется соотношением [13]:

$$\epsilon_{si} = p_i^2 n_i / 3kT, \quad (1)$$

где p_i — дипольный момент i -го типа диполей, n_i — концентрация диполей с моментом p_i , k — постоянная Больцмана. Полная статическая проницаемость определяется суммой вкладов отдельных групп электрических диполей:

$$\epsilon_s = \epsilon_\infty + (3kT)^{-1} \sum p_i^2 n_i = \epsilon_\infty + T^{-1}S, \quad (2)$$

где $S = 3k \sum p_i^2 n_i$. Если момент электрических диполей и их концентрация не меняются с температурой, то $S = \text{const}$.

Воспользовавшись полученной экспериментально зависимостью $\Delta\epsilon(T)$ и соотношением (2), построим температурную зависимость S (рис. 4). Можно увидеть, что параметр S в интервале 160–350 К значительно возрастает с понижением температуры. Это показывает, что наблюдаемое в эксперименте увеличение глубины $\Delta\epsilon$ при охлаждении образца обусловлено не столько увеличением поляризуемости вследствие ослабления тепловых флуктуаций, сколько ростом концентрации релаксаторов и значения их дипольного момента.

Полученная зависимость $S(T)$ является приближенной, поскольку очевидно, что $\epsilon(f = 5 \text{ кГц})$ меньше ϵ_s , особенно при низких температурах, где существенно возрастает время релаксации τ . Вместе с тем на основании сделанных оценок и общих соображений, можно заключить, что эф-

фективный дипольный момент релаксаторов и их концентрация, характеризующие диэлектрический отклик композита, значительно возрастают с понижением температуры, по крайней мере вплоть до температуры замораживания подвижности доменной структуры T_f .

Явление замораживания подвижности доменной структуры наблюдается во многих СЭ-кристаллах. Наиболее подробно оно исследовано на примере кристаллов семейства дигидрофосфата калия [14, 15] и связывается с фазовым переходом в доменных границах [14]. Снижение подвижности границ доменов приводит к появлению максимума на температурной зависимости мнимой компоненты диэлектрической проницаемости ϵ'' , положение которого на оси температур зависит от частоты измерительного поля.

Рассмотрим зависимости $\epsilon''(T)$, полученные на различных частотах вблизи температуры замораживания подвижности доменов (рис. 5). Видим, что все зависимости $\epsilon''(T)$ проходят через максимум, который смещается в направлении более высоких температур с повышением частоты f .

Учитывая, что максимум ϵ'' наблюдается при выполнении условия $2\pi f = 1/\tau$, где τ — характерное время релаксации, можно найти температурную зависимость τ .

Анализ экспериментальных результатов показал, что зависимость $\tau(T)$ удовлетворительно описывается эмпирическим законом Фогеля—Фулчера [16]:

$$\tau = \tau_0 \exp[U/k(T - T_0)], \quad (3)$$

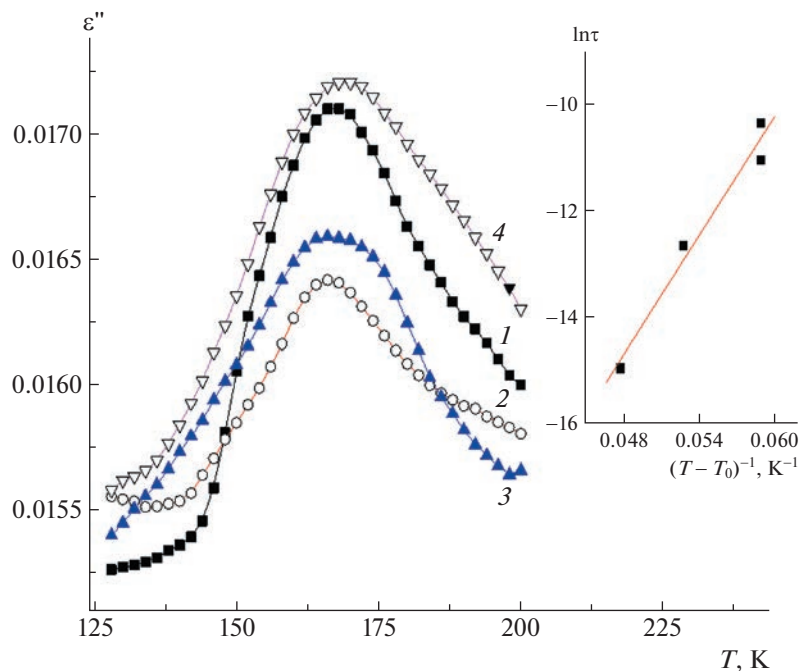


Рис. 5. Температурные зависимости мнимой компоненты комплексной диэлектрической проницаемости на частотах 5 (1), 10 (2), 50 (3) и 500 (4) кГц, полученные в режиме охлаждения. На вставке — зависимость $\ln \tau$ от $1/(T - T_0)$.

где τ_0 — время, обратное частоте попыток преодоления потенциального барьера, U — энергия активации релаксационного процесса, T_0 — температура Фогеля—Фулчера, имеющая смысл температуры статического замораживания подвижности доменных границ.

Можно убедиться, что зависимость $\ln \tau$ от $(T - T_0)^{-1}$ представляет собой прямую линию (вставка на рис. 5).

Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных была получена при следующих значениях параметров в соотношении Фогеля—Фулчера (3): $\tau_0 \approx 0.3 \times 10^{-13}$ с, $U \approx 0.03$ эВ и $T_0 \approx 149$ К.

Найденное значение температуры T_0 практически совпадает с температурой Фогеля—Фулчера в монокристаллическом Rb_2ZnCl_4 , где согласно [17] $T_0 \approx 148.3$ К. Это свидетельствует о том, что обнаруженная в окрестностях температуры T_f диэлектрическая релаксация является следствием того же механизма, что и в монокристалле тетрагидрохлоридата рубидия — процессом замораживания подвижности доменной структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показали, что наблюдаемое в эксперименте увеличение глубины дисперсии $\Delta \epsilon$ при охлаждении образца преимущественно обусловлено увеличением концентрации релаксаторов и ростом значения их дипольного

момента. Это дает основание предполагать, что в композите с понижением температуры, начиная с T_i , происходят непрерывное зарождение полярных структур и увеличение их дипольного момента подобно тому, как это имеет место в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом.

По-видимому, релаксаторами, обуславливающими дисперсию диэлектрического отклика, являются полярные микрообласти, подобные тем, что образуются в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом, сегнетоэлектрические домены, а также области несоразмерной фазы, дипольный момент которых не скомпенсирован в пределах нанокристаллита.

Анализ особенностей диэлектрического отклика показал, что в сегнетофазе наночастиц Rb_2ZnCl_4 формируется доменная структура, подвижность которой замораживается при $T_f \approx 162$ К.

Обнаружено, что характерное время диэлектрической релаксации в области замораживания подвижности доменной структуры подчиняется закону Фогеля—Фулчера с температурой $T_0 \approx 149$ К, приблизительно такой же, как и в объемном монокристалле Rb_2ZnCl_4 .

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № FZGM-2023-0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шувалов Л.А., Гриднев С.А., Прасолов Б.Н., Санников В.Г. // ФТТ. 1984. Т. 26. Вып. 1. С. 272.
2. Шувалов Л.А., Гриднев С.А., Прасолов Б.Н., Горбатенко В.В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. № 4. С. 726.
3. Шувалов Л.А., Гриднев С.А., Прасолов Б.Н., Санников В.Г. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 15. № 12. С. 2229.
4. Шувалов Л.А., Гриднев С.А., Прасолов Б.Н., Санников В.Г. // ФТТ. 1988. Т. 30. Вып. 2. С. 620.
5. Gridnev S.A., Shuvalov L.A., Gorbatenko V.V., Prasolov B.N. // *Ferroelectrics*. 1993. V. 140. P. 145. <https://doi.org/10.1080/00150199308008277>
6. Cummins H.Z. // *Phys. Rep. (Rev. Phys. Lett.)*. 1990. 185. № 5–6. P. 211. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(90\)90058-a](https://doi.org/10.1016/0370-1573(90)90058-a)
7. Janovec V., Godfroy G., Godfroy L.R. // *Ferroelectrics*. 1984. V. 53. P. 333. <https://doi.org/10.1080/00150198408245081>
8. Hirotsu S.H., Toyota K., Hamano K. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1979. V. 46. P. 1389. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.46.1389>
9. Струков Б.А., Белов А.А., Горшков С.Н., Кожевников М.Ю. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1991. Т. 55. № 3. С. 470.
10. Гриднев С.А., Горбатенко В.В., Прасолов Б.Н. // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 4. С. 730.
11. Коротков Л.Н., Стеклёнова Л.С., Флеров И.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 9. С. 1182. <https://doi.org/10.1134/s0367676519090138>
12. Стеклёнова Л.С., Брянская А.А., Панкова М.А. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24. № 3. С. 362. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9859>
13. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков: учеб. пособие для вузов. Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1980. 400 с.
14. Сидоркин А.С. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2000. 239 с.
15. Schmidt V.H., Bohannan G., Arbogast D., Tuthill G. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2000. № 61. P. 283. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00294-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00294-2)
16. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 556 с.
17. Горбатенко В.В. “Динамика доменных границ и солитонов в сегнетоэлектрическом кристалле Rb_2ZnCl_4 ” Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Воронеж: ВГТУ, 1994.

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

© 2023 г. А. С. Сидоркин^{1,*}, Б. М. Даринский¹, С. Д. Миловидова¹,
Л. Н. Коротков², Г. С. Григорян¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

²Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

*E-mail: sidorkin@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 07.02.2023 г.

Принята к публикации 10.02.2023 г.

Обсуждаются диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитов и особенности протекания фазовых переходов в них в сравнении с внедряемыми в исследуемые композиты однородными сегнетоэлектриками. В качестве внедряемых в диэлектрическую матрицу сегнетоэлектриков рассматриваются триглицинсульфат, монокристаллы группы дигидрофосфата калия, нитрит натрия и перовскитоподобные материалы. Выявляются и обсуждаются факторы, изменяющие температурный интервал существования полярной фазы в рассматриваемых сегнетоэлектрических композитах. Кратко описаны результаты проведенных в этой области исследований. Работы с материалами, используемыми в качестве сегнетоэлектрических внедрений в указанных композитах, проводились в содружестве и под руководством Льва Александровича Шувалова.

DOI: 10.31857/S0023476123600519, EDN: DKZWDR

ВВЕДЕНИЕ

Переход от микро- к нанoeлектронике в существенной степени связан с развитием технологий получения новых материалов, среди которых особенно эффективными являются гетерогенные наносоставы и наноструктуры, позволяющие менять свойства используемых материалов с помощью размерных эффектов на наноуровне. Среди указанных материалов особое место занимают композиты с сегнетоэлектриками в качестве внедренной компоненты, для которых за счет податливости кристаллической решетки вблизи фазового перехода (ФП) в сегнетоэлектрическое (СЭ) состояние диапазон вариации свойств гетерогенного материала оказывается особенно большим.

Одной из характеристик, важных для практических применений указанных материалов, является величина температурного интервала, в котором в рассматриваемых композитах наблюдаются СЭ-свойства. Многочисленные экспериментальные исследования показывают, что практически во всех изученных СЭ-нанокompозитах наблюдается смещение температуры Кюри (T_C) [1–5], которое по сравнению с однородными сегнетоэлек-

триками, используемыми в качестве внедрений, происходит как в сторону высоких, так и в сторону низких температур. Фактором, понижающим T_C в указанных композитах, являются деполаризующие поля связанных зарядов спонтанной поляризации, возникающие вблизи границ СЭ-включений [6]. Другим фактором, оказывающим значительное влияние на взаимодействия матрицы и СЭ-внедрения, являются механические напряжения на границе компонент композитного материала, которые, как показывают расчеты, могут приводить как к понижению, так и к повышению температуры перехода в полярное состояние.

Одновременно со смещением температуры перехода в полярное состояние в СЭ-композитах меняются их диэлектрические и другие характеристики, в том числе спонтанная поляризация, коэрцитивное поле, доменная структура, диэлектрическая восприимчивость, включая зависимость диэлектрических свойств от частоты. В настоящей работе кратко рассмотрим влияние факторов, контролирующих границы полярной фазы СЭ-композитов, а также изменение диэлектриче-

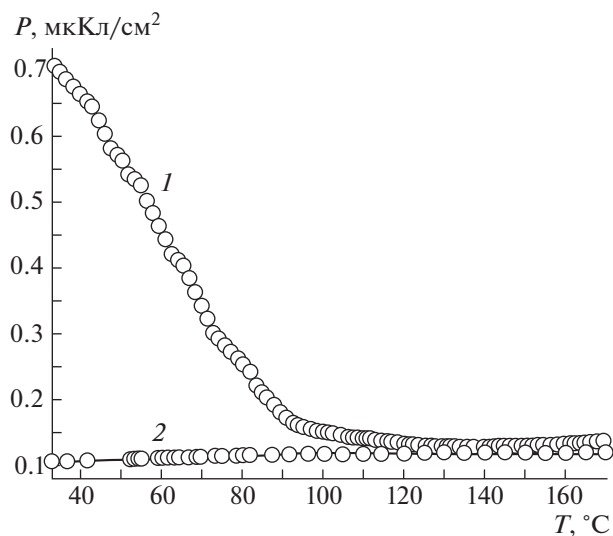


Рис. 2. Температурная зависимость поляризации для сегнетоэлектрического композита НКЦ + NaNO_2 (1) и матрицы НКЦ (2) [7].

В пользу утверждения, что в композите НКЦ + NaNO_2 при температуре 110°C происходит именно ФП в неполярную фазу, указывает также поведение показанной на рис. 3 зависимости от обратной температуры эффективной проводимости, для которой в исследуемом интервале наблюдается излом при 110°C . Аналогичная аномалия проводимости наблюдалась для объемного NaNO_2 при ФП в полярную фазу при $+164^\circ\text{C}$.

Заметное снижение точки Кюри в композите НКЦ + NaNO_2 предположительно обусловлено тем, что в нем в отличие от композита нанокристаллическая целлюлоза + триглицинсульфат (НКЦ + ТГС) взаимодействие матрицы с окружением реально ослаблено или полностью отсутствует из-за того, что в нитрите натрия нет водородных связей, обеспечивающих сильное взаимодействие матрицы с внедряемым материалом.

Другим проявлением влияния деполяризующих полей и эффектов экранирования является поведение СЭ-композита триглицинсульфат-кремнезем [8]. В этом композите изучение диэлектрической проницаемости для свежеприготовленных образцов показывает точку Кюри, равную $\sim 100^\circ\text{C}$ (рис. 4).

Столь высокая точка Кюри по сравнению с $T_C = 49^\circ\text{C}$ для чистого ТГС, по-видимому, обусловлена суммарным повышающим действием механического взаимодействия матрицы и внедрения через систему водородных связей и понижающим действием эффектов экранирования. Эксперимент показывает, что после выдержки в течение ~ 1000 ч точка Кюри в данном композите смещается в область высоких температур пример-

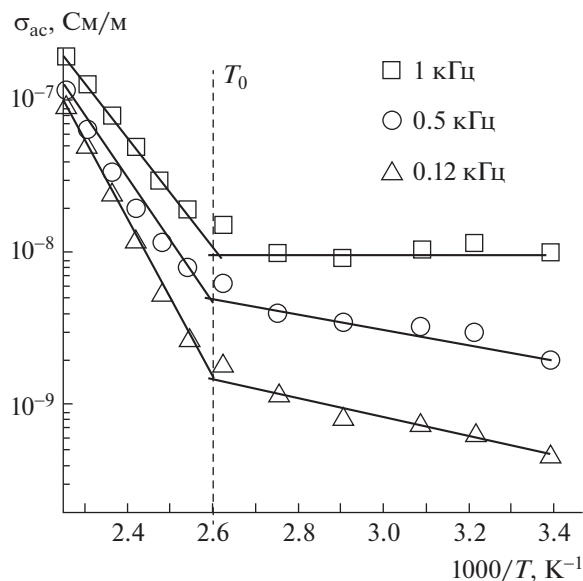


Рис. 3. Зависимость проводимости от обратной температуры для композита НКЦ + NaNO_2 при различных частотах [7].

но на 35°C . Указанное повышение может быть связано с проходящими в течение выдержки образцов в сегнетофазе процессами экранирования зарядов спонтанной поляризации в местах контактов СЭ-материала с диэлектрическими включениями.

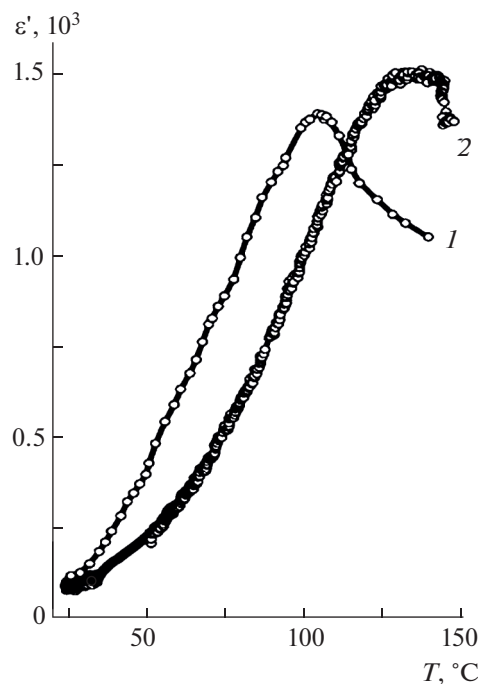


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической постоянной композита ТГС-кремнезем для свежеприготовленных образцов (1) и образцов после выдержки ~ 1000 ч (2) [8].

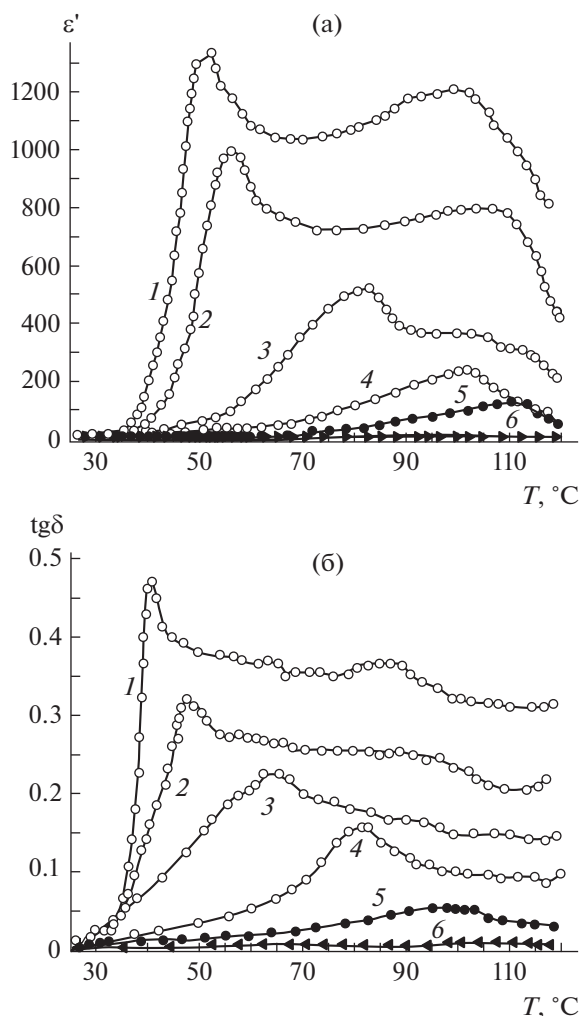


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для композита НКЦ_x–ТГС_{1–x} с разным массовым соотношением составов и наночастиц целлюлозы для $x = 0.2$ (1), 0.3 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 0.9 (5), 1 (6) [10].

Корреляционными приграничными взаимодействиями, повышающими T_C рассматриваемых СЭ-композитов, вероятно, осуществляется фиксация поляризации в СЭ-компоненте благодаря взаимодействиям на границе компонент через систему водородных связей, присутствующих в обеих компонентах. На это указывает, в частно-

сти, корреляция между значительным высокотемпературным смещением точки Кюри в композитах кремнезем–триглицинсульфат и изменениями в ИК-спектрах водородных связей данного композитного материала по сравнению с его компонентами: появление новых минимумов в ИК-спектре поглощения для композита 50%-ного SiO₂ на волновых числах 2609, 2709, 2852 см^{–1} или явное увеличение минимумов для композита 25%-ного SiO₂ на волновых числах 2853 и 2923 см^{–1} [9].

На рис. 5 представлены изменения температурного поведения диэлектрической проницаемости еще в одном композите на основе триглицинсульфата: ТГС–наноцеллюлоза (x НКЦ– $(1-x)$ ТГС). Из рисунка следует, что наличие неполярной диэлектрической компоненты приводит к существенному расширению температурного существования полярной фазы в этом композите (выше 49°C), которое зависит от относительной доли неполярной фазы.

Как видно из рис. 5, взаимодействие СЭ- и диэлектрической компонент вызывают затягивание полярной фазы в СЭ-композите ТГС–наноцеллюлоза по сравнению с однородным ТГС примерно до 120°C [10–12]. При этом в γ -облученных [13] образцах x НКЦ– $(1-x)$ ТГС наблюдается общее снижение точек Кюри, характерное при действии облучения для всех концентраций компонент, по сравнению с необлученными материалами (табл. 1).

МЕХАНИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАТРИЦЫ И ВНЕДРЕННОГО МАТЕРИАЛА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТАХ

Следующим важнейшим фактором, оказывающим влияние на положение точки Кюри в СЭ-композитах, является механическое взаимодействие матрицы и внедрения (рис. 6). Как показано в [14], возникновение значительных температурных напряжений в композиционном материале через электрострикционную связь из-за различия тепловых и упругих характеристик его компонент также оказывает существенное влияние на поляризованное состояние СЭ-компоненты и может привести к изменению температуры перехода в полярное состояние.

Таблица 1. Изменение положений точек Кюри под действием γ -облучения в композитах с разной концентрацией компонент

x НКЦ– $(1-x)$ ТГС, T_C , °C	$x = 0.2$	$x = 0.3$	$x = 0.5$	$x = 0.7$	$x = 0.9$	$x = 1$
Необлученные образцы	52	56	83	102	112	
γ -облученные образцы композитов на основе кристаллов ТГС	49.7	54	75.5	96	105	

Указанное взаимодействие в [14] описано на примере конкретных СЭ-нанокристаллов, сформированных внутри пор диэлектрической матрицы и прочно связанных с окружающим материалом на границе раздела. Система матрица–включения при расчетах предполагается свободной от упругих деформаций и сопутствующих внутренних напряжений при температуре роста T_g , превышающей температуру T_C перехода от параэлектрической к СЭ-фазе. При охлаждении до температур $T < T_C$ в рассматриваемой системе возникают упругие деформации из-за разницы в коэффициентах теплового расширения разнородных материалов компонент, что и приводит при $T = T_C$ к возникновению спонтанных напряжений внутри включения. Согласно литературным данным такая ситуация наблюдается практически во всех наиболее часто исследуемых системах: NaNO_2 в SiO_2 [15], сегнетовой соли в SiO_2 [16], сегнетовой соли в порах Al_2O_3 [17], ТГС в опаловой матрице и в матрице SBA-15 [18], $\text{P}(\text{VDF}_{60}/\text{Tr}_{40})$ в матрице SiO_2 [19], NaNO_2 в силикатной матрице MCM-41 [20]. Приведенный список показывает, что данный деформационный эффект является универсальным для композитных материалов.

Подробный расчет с использованием приведенных данных для эллипсоидального СЭ-включения, встроенного в линейную упругую матрицу (в виде кварцевого стекла), показывает следующее [14]. В случае внедрений в кристаллах BaTiO_3 и PbTiO_3 их упругое трехмерное сжатие матрицей может изменить с первого на второй порядок сегнетоэлектрического ФП в итоговом материале. Кроме того, механическое взаимодействие включения с матрицей сдвигает температуры структурных переходов между различными СЭ-состояниями и даже устраняет некоторые существующие СЭ-фазы в ненапряженных кристаллах BaTiO_3 и $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$. Другим важным эффектом упругого сжатия является понижение симметрии СЭ-состояний в эллипсоидальных включениях, где орторомбические и моноклинные фазы могут образовываться вместо тетрагональных и ромбоэдрических объемных аналогов. Проведенные термодинамические расчеты показывают, что диэлектрические характеристики изученных сегнетоэлектриков-перовскитов также чувствительны к сжатию, индуцированному матрицей. В частности, диэлектрические пики, возникающие при структурных переходах между различными СЭ-фазами в BaTiO_3 , оказываются значительно выше в сферических включениях, чем в отдельно стоящем кристалле. По-видимому, это связано, в том числе, с возрастанием податливости материала за счет изменения рода ФП с первого на второй.

Исследование механических взаимодействий между матрицей и включениями в СЭ-компози-

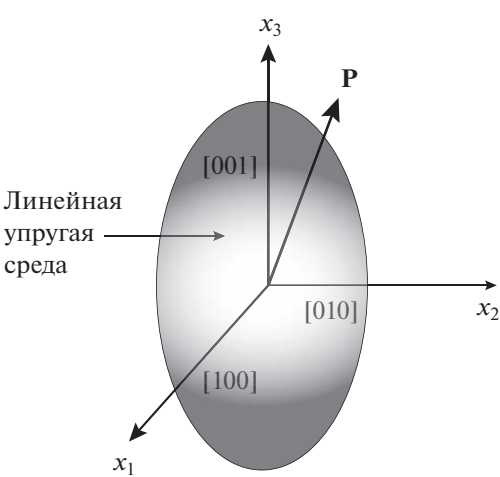


Рис. 6. Сегнетоэлектрическое включение, внедренное в линейную упругую среду [14].

тах на основе кристаллов группы KH_2PO_4 проводилось в [21]. Изучение композитов с СЭ-материалами группы дигидрофосфата калия, внедренными в пористые стеклянные матрицы со средним размером сквозных пор 7, 46 и 320 нм, обнаруживает общее повышение температур ФП во всех внедренных частицах по сравнению с соответствующими объемными материалами [21] (табл. 2).

Как видно из представленных данных, практически во всех изученных материалах для всех размеров пор наблюдается близкое к монотонному увеличение точек Кюри с уменьшением размеров пор. Установлено, что смещение T_C в исследуемых материалах обусловлено зависимостью T_C от деформаций растяжения частиц (“барический эффект”) вследствие разных температурных коэффициентов линейного расширения внедренного материала и матрицы. Микроскопический механизм этого эффекта заключается в ослаблении туннелирования протонов благодаря удлинению двух минимумных водородных $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -связей.

Таблица 2. Изменение положения точек Кюри в композитах с материалами группы дигидрофосфата калия, внедренными в пористые стеклянные матрицы с разными размерами пор

Размеры пор	$T_C, ^\circ\text{C}$			
	Объемный материал	320 нм	46 нм	7 нм
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	–123	–121	–120	–118
KH_2PO_4	–151	–149	–148	–140
CsH_2PO_4	–119	–116	–115	–114

Примечание. Измерения выполнены в режиме нагревания.

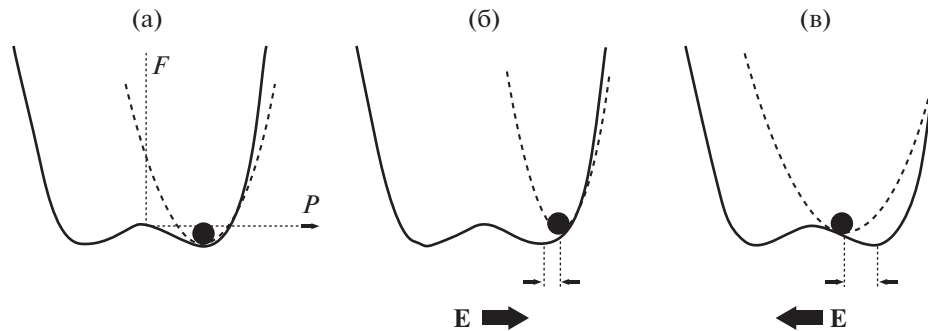


Рис. 7. Смещение под действием электрического поля сегнетоактивных частиц в несимметричном силовом потенциале: а — частица в равновесном положении потенциала в отсутствие поля; б, в — смещение частицы из равновесного положения в стороны роста и уменьшения поляризации [15].

УВЕЛИЧЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

Одним из наиболее важных для практических применений направлений влияния гетерофазной структуры СЭ-материалов на их свойства является воздействие сложной структуры СЭ-компози- тов на их диэлектрические свойства. Наряду с тривиальным понижением общей величины ди- электрического отклика указанного композита, связанным с уменьшением массовой доли СЭ-со- ставляющей в его суммарном составе, в данных материалах иногда наблюдается увеличение ди- электрического отклика композита по сравнению с откликом только СЭ-составляющей. Приведем возможные причины данного поведения компо- зитных СЭ-структур.

Одной из таких причин является несиммет- ричность силового профиля, контролирующего смещение сегнетоактивных ионов под воздей- ствием электрического поля (рис. 7).

Рассмотрим СЭ-композит с достаточно мел- кими СЭ-включениями в неполярную матрицу, для каждого из которых реализуется однодомен- ное состояние. Будем предполагать, что рассмат- риваемый в качестве включения сегнетоэлектрик имеет кубическую структуру в высокотемпера- турной фазе. Отдельные включения в общем слу- чае имеют различным образом ориентированные векторы спонтанной поляризации $\mathbf{P}$, обусловлен- ные разными ориентациями кристаллографиче- ских осей включений. Обрыв векторов поляриза- ции $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ на границах включений создает случай- ное поле соответствующих им связанных зарядов. Легко видеть, что действие указанного поля на се- гнетоактивные частицы, находящиеся за счет не- линейных эффектов в несимметричном эффек- тивном потенциале, приводит в среднем к укора- чиванию вектора поляризации, поскольку в одном и том же поле сместить сегнетоактивные частицы к центру потенциала гораздо легче, чем

на периферию. Укороченный за счет этого вектор поляризации попадает в область с меньшей кру- тизной термодинамического потенциала, что эф- фективно и приводит к возрастанию диэлектри- ческой проницаемости такого материала.

Рассмотрим данный эффект на простом при- мере СЭ-внедрений с ФП второго рода. Термоди- намический потенциал F для материала однород- ных СЭ-внедрений в композит можно предста- вить в виде зависимости

$$F = -\frac{a}{2} P^2 + \frac{b}{4} P^4 + \frac{c}{4} (P_1^4 + P_2^4 + P_3^4). \quad (5)$$

Здесь коэффициенты $a > 0$, $b > 0$, $c > 0$. Послед- нее условие приводит к спонтанной поляриза- ции $\mathbf{P}_i$, направленной вдоль одной из кристалло- графических осей с длиной вектора спонтанной поляризации

$$P = \left(\frac{a}{b + c} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

Обрыв разнонаправленных векторов спонтан- ной поляризации на границах СЭ-включений в композиционном материале приводит к возник- новению связанных зарядов на границах указан- ных включений и соответствующих им деполяри- зующих электрических полей. Учет действия ука- занных полей приводит к уменьшению длины вектора спонтанной поляризации и увеличению эффективной диэлектрической проницаемости композита

$$\epsilon_{\text{эфф}} = 1 + 4\pi\chi_{\text{эфф}}, \quad (7)$$

где

$$\chi_{\text{эфф}} = \frac{\chi}{1 - \frac{8\pi}{3} \frac{3b + c}{b + c} \frac{\chi^2}{\epsilon} a}, \quad (8)$$

ϵ — усредненная по направлениям диэлектриче- ская проницаемость материала, окружающего вектор поляризации, χ — средняя диэлектриче-

ская восприимчивость композита без учета влияния на нее случайных электрических полей зарядов на границах СЭ-включений. Таким образом, эффективная диэлектрическая проницаемость СЭ-композита при прочих равных условиях будет возрастать из-за появления в нем случайного электрического поля [22].

Характерной чертой диэлектрических свойств СЭ-композита НКЦ + NaNO_2 является наличие значительной дисперсии диэлектрической проницаемости в СЭ-фазе.

Из представленных на рис. 8 зависимостей видно, что при всех исследуемых температурах значения как ϵ' , так и ϵ'' резко увеличиваются с уменьшением частоты. При этом чем больше температура, тем больше значения ϵ' и ϵ'' . Результаты изучения частотных зависимостей проводимости для композита НКЦ + NaNO_2 показывают, что значения проводимости в этом композите достаточно сильно зависят от частоты при температурах ниже 108°C . При более высоких температурах на частотной зависимости проводимости наблюдаются пологие, не зависящие от частоты участки, которые расширяются с ростом температуры. Наличие пологих, не зависящих от частоты участков σ_{ac} , соответствующих статической проводимости, обычно связывается с миграционной поляризацией, обусловленной накоплением зарядов вблизи электродов или на границах фаз в многокомпонентном материале.

Высокие значения диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, наблюдаемые для композита НКЦ + NaNO_2 в области низких частот и наблюдаемые здесь особенности дисперсии диэлектрических свойств могут быть связаны с миграционной поляризацией, аналогичной поляризации Максвелла–Вагнера в случае гетерофазного материала. Различие состоит в том, что в случае эффекта Максвелла–Вагнера наблюдаемая диэлектрическая релаксация связана с образованием и релаксацией слоев свободных зарядов на границах различных фаз многокомпонентного материала, а в данном случае реализуется эффект экранирования непосредственно зарядов, создающих поле в композите (рис. 9).

Согласно условиям эксперимента наноканалы целлюлозы, являющейся в исследуемом композите матрицей, расположены перпендикулярно поверхности образцов. Присутствующие во внедренном в композит сегнетоэлектрике нитрита натрия ионы Na^+ и компенсирующие их отрицательно заряженные ионы во внедрении, а также заряженные примеси, находящиеся непосредственно в целлюлозе, перемещаются под действием приложенного внешнего переменного электрического поля в пределах отдельных фаз композитного материала, создавая на низких ча-

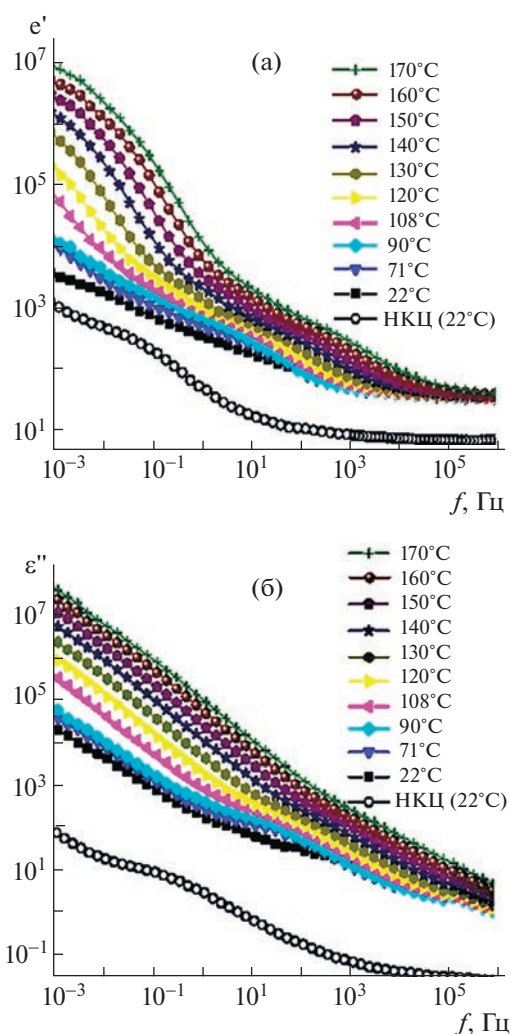


Рис. 8. Частотные зависимости реальной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости композита НКЦ + NaNO_2 [7].

стотах эффект экранирования приложенного поля [7]. При этом толщины слоев, в которые проникает приложенное внешнее поле, и в стенках целлюлозы, и в материале внедрения уменьшаются, что приводит к эффективному росту емкостей соответствующих наноканалов, поскольку экранирующие заряды играют роль подвижных электродов, эффективно “закорачивающих” экранированные области. Образующие композит емкости в виде перпендикулярных поверхности образца стенок целлюлозы и трубчатых СЭ-заполнений расположены параллельно, поэтому указанное перераспределение электрических полей в композите в результате приводит к эффективному увеличению регистрируемой емкости, а значит, и диэлектрической проницаемости композита.

На высоких частотах экранирующий заряд не успевает образоваться, поэтому эффективное возрастание емкости за счет “закорачивания” части

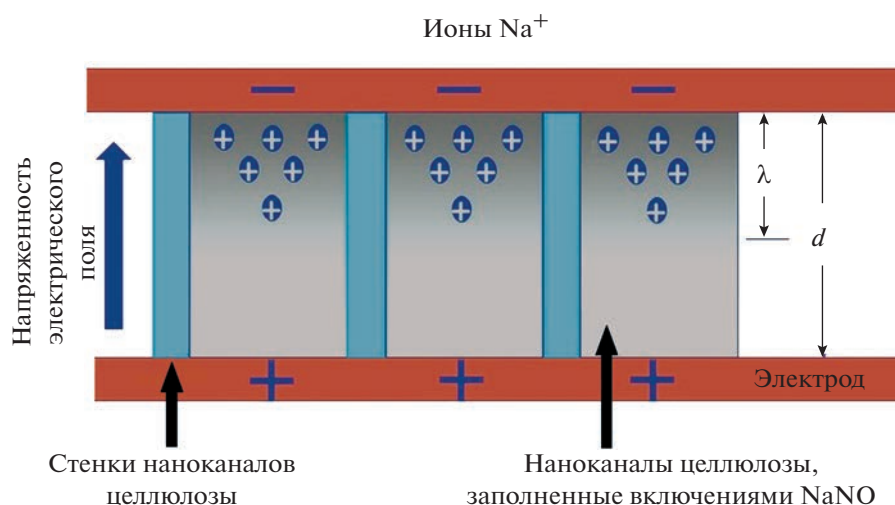


Рис. 9. Механизм экранирования приложенного поля в синтезированном композите; λ — глубина заполнения, d — толщина образца [7].

объема материала отсутствует. Граничной частотой, разделяющей ситуации с наличием и отсутствием эффекта экранирования, является обратное время зарядки–разрядки емкостей, соответствующих компонентам композита, через их сопротивление. С ростом температуры данное время уменьшается, что приводит к сдвигу максимума тангенса угла диэлектрических потерь в область высоких частот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая приведенные результаты изучения поведения различных СЭ-композитов, можно отметить выявление в них значительных, основанных на фундаментальных закономерностях возможностей по управлению свойствами данных материалов. В первую очередь это касается возможности существенного расширения температурного интервала существования в указанных материалах полярного состояния, обладающего полезными эксплуатационными характеристиками.

Проведенные исследования показали, что температурный интервал можно расширить как в сторону низких температур за счет уменьшения “опрокидывающего” воздействия на поляризацию деполяризующих полей зарядов на границах СЭ- и диэлектрической компонент, контролируя процессы проводимости в материале, так и в сторону высоких температур за счет контроля механического взаимодействия линейной диэлектрической матрицы с СЭ-включением.

Другой практически важной особенностью композитов сегнетоэлектрик–диэлектрик является возможность повышать в них диэлектрический отклик. Одной из причин его роста является

эффективное смещение равновесных положений сегнетоактивных ионов в состояние с меньшей крутизной силового потенциала в нелинейной сегнетоактивной среде под действием электрических полей зарядов на границах случайно ориентированных СЭ-включений.

Кроме того, приведенные в литературе результаты термодинамических расчетов выявили сильное влияние упругого трехмерного сжатия на диэлектрический отклик СЭ-нанокompозитов. В частности, обнаружено, что в случае внедрения вытянутого сфероидов BaTiO_3 в матрицу SiO_2 диэлектрическая проницаемость вдоль псевдокубической оси, ортогональной направлению поляризации, превышает 10^4 в безразмерных единицах при комнатной температуре.

Дополнительной причиной роста диэлектрической проницаемости СЭ-композитов, по-видимому, является увеличение податливости материала в области температуры ФП в полярную фазу за счет изменения рода ФП с первого на второй.

Еще одной возможностью получения в СЭ-композитах большего диэлектрического отклика является наличие в них на низких частотах миграционной поляризации, аналогичной поляризации Максвелла–Вагнера. Процессы экранирования приложенного к композиту внешнего электрического поля на низких частотах происходят таким образом, что толщины слоев, в которые проникает приложенное внешнее поле, уменьшаются, что приводит к эффективному росту емкостей соответствующих наноканалов композита, поскольку экранирующие заряды играют здесь роль подвижных электродов, эффективно “закорачивающих” экранированные области.

Это и означает эффективное увеличение диэлектрической проницаемости композита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang F.J., Jing L., Wang J.F. // J. Phys. D. 2022. V. 55. P. 303002.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac5e8b>
2. Kutnjak Z., Vodopivec B., Blinc R. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 084708.
<https://doi.org/10.1063/1.2007687>
3. Rysakiewicz-Pasek E., Poprawski R., Polanska J. // J. Non-Crystalline Solids. 2006. V. 352. P. 4309.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.07.026>
4. Sherman V.O., Tagantsev A.K., Setter Nava // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 074104.
<https://doi.org/10.1063/1.2186004>
5. Mikhaleva E.A., Flerov I.N., Kartashev A.V. // Ferroelectrics. 2017. V. 513. P. 44.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1350436>
6. Darinskii B.M., Sidorkin A.S., Sigov A.S., Popravko N.G. // Materials. 2018. V. 11. P. 85.
<https://doi.org/10.3390/11010085>
7. Nguyen H.T., Sidorkin A.S., Milovidova S.D., Sumets M. // Appl. Nanosci. 2020. V. 10. P. 499.
<https://doi.org/10.1007/s13204-019-01131-0>
8. Milovidova S.D., Sidorkin A.S., Rogazinskaya O.V., Vorotnikov E.V. // Ferroelectrics. 2016. V. 497. P. 69.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1162620>
9. Поправко Н.Г., Сидоркин А.С., Миловидова С.Д., Рогазинская О.В. // ФТТ. 2015. Т. 57. С. 510.
10. Nguyen H.T., Sidorkin A.S., Milovidova S.D., Rogazinskaya O.V. // Ferroelectrics. 2016. V. 498. P. 27.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1166835>
11. Nguyen H.T., Sidorkin A.S., Milovidova S.D., Rogazinskaya O.V. // Ferroelectrics. 2017. V. 512. P. 71.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1349900>
12. Mai B.D., Nguyen H.T., Ta D.H. // Ferroelectrics. 2019. V. 543. P. 175.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1592431>
13. Mai B.D., Nguyen H.T. // Transactions. 2019. V. 60. P. 1902.
14. Azovtsev A.V., Pertsev N.A. // J. Appl. Phys. 2016. V. 120. P. 214103.
<https://doi.org/10.1063/1.4969048>
15. Kinka M., Banys Ju., Naberezhnov A. // Ferroelectrics. 2007. V. 348. P. 67.
<https://doi.org/10.1080/00150190701196161>
16. Colla E.V., Koroleva E.Yu., Kumzerov W.A. // Ferroelectrics Let. Sect. 1996. V. 20. P. 143.
<https://doi.org/10.1080/07315179608204732>
17. Барышников С.В., Чарная Е.В., Стукова Е.В. // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 1347.
18. Барышников С.В., Чарная Е.В., Шацкая Ю.А. // ФТТ. 2011. Т. 53. С. 1146.
19. Караева О.А., Коротков Л.Н., Набережнов А.А., Рysakiewicz-Pasek E. // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 1304.
20. Барышников С.В., Стукова Е.В., Чарная Е.В. // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 551.
21. Tarnavich V.V., Sidorkin A.S., Korotkova T.N. // Crystals. 2019. V. 9. P. 593.
<https://doi.org/10.3390/cryst9110593>
22. Darinskii B.M., Sidorkin A.S. // AIP Adv. 2017. V. 7. P. 035019.
<https://doi.org/10.1063/1.4979505>