

Том 88, Номер 5

ISSN 0367-6765

Май 2024

ИЗВЕСТИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ



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



НАУКА

— 1727 —



ИЗВЕСТИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

СЕРИЯ
ФИЗИЧЕСКАЯ

Том 88 № 5 Май 2024

Журнал основан в сентябре 1936 г.
Выходит 12 раз в год
ISSN 0367-6765

Журнал издается под руководством Отделения физических наук РАН

Главный редактор
чл.-корр. РАН **Д.Р. Хохлов**

Редакционная коллегия:

докт. физ.-мат. наук **В.В. Воронов** (зам. главного редактора)
чл.-корр. РАН **А.В. Наумов** (зам. главного редактора)

Редакционный совет:

докт. физ.-мат. наук, проф. **Н.С. Зеленская**,
чл.-корр. РАН **А.А. Калачев**,
академик НАНБ, иностр. чл. РАН **С.Я. Килин**,
иностр. чл. РАН, Prof. Dr. **G. Leuchs**,
чл.-корр. РАН **М.В. Либанов**, Prof. Dr. **T. Plakhotnik**,
Prof. Dr. **A. Rebane**, академик РАН **А.С. Сигов**,
докт. физ.-мат. наук **Е.В. Хайдуков**

Заведующий редакцией
канд. физ.-мат. наук **К.Р. Каримуллин**

Адрес: 117342, г. Москва, ул. Бутлерова, д. 17Б
Телефон: +7(499)658-0102
izvphys@gmail.com
www.izv-fiz.ru

Москва
ФГБУ «Издательство «Наука»

СОДЕРЖАНИЕ

Том 88, номер 5, 2024

Физика сегнетоэлектриков

- Влияние поляризации наноразмерных пленок титаната бария-стронция на характеристики сегнетоэлектрических фазовращателей СВЧ-диапазона
В. М. Мухортов, С. В. Бирюков, Ю. И. Головкин, С. И. Масычев 700
- Комплексные электромеханические параметры и особенности микроструктуры пористой пьезокерамики системы цирконат-титанат свинца
Н. А. Швецова, И. А. Швецов, Е. И. Петрова, Д. И. Макарьев, М. А. Мараховский, А. Н. Рыбачев 705
- Сегнетоэлектрические композиты BaTiO_3 и SrTiO_3 с легкоплавкой добавкой B_2O_3
А. В. Тумаркин, О. Ю. Синельщикова, Д. И. Цыганкова, Н. Г. Тюрина, З. Г. Тюрина, А. Г. Гагарин, А. Р. Карамов 710
- Влияние диоксида кремния на структуру и диэлектрические свойства титаната бария
Л. Н. Коротков, Н. А. Толстых, Н. Н. Бородин, М. А. Каширин, Р. Г. Анисимов, С. В. Попов, М. А. Панкова 716
- Процессы переключения и сегнетоэлектрический гистерезис в плотной и пористой пьезокерамике системы цирконат-титанат свинца
Н. А. Швецова, И. А. Швецов, Е. И. Петрова, П. А. Абрамов, М. Г. Константинова, А. Н. Рыбачев 722
- Влияние мольного отношения $\text{Sr}:\text{Bi}:\text{Ta}$ в пленках танталата висмута – стронция $\text{Sr}_y\text{Bi}_{2+x}\text{Ta}_2\text{O}_9$ на структуру и электрофизические свойства
Д. А. Киселев, Е. А. Куртева, А. В. Семченко, А. А. Бойко, Л. В. Судник, Г. В. Чучева 728
- Пьезоэлектрический гистерезис и релаксационные процессы в сегнетокерамике в слабых электрических полях
И. А. Швецов, Н. А. Швецова, Е. И. Петрова, А. Н. Резниченко, Д. И. Макарьев, А. Н. Рыбачев 734
- Активационный анализ температурной зависимости диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков
Д. В. Кузнецов 740
- Об особенностях фазового перехода первого рода в наноразмерных сегнетоэлектриках
В. Н. Нечаев, А. В. Шуба 747
- Влияние высокотемпературного изотермического отжига на оптические свойства в кристаллах $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x = 1-3$) и $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$
В. М. Касимова, Н. С. Козлова, Е. В. Забелина, О. А. Бузанов, А. С. Быков, А. В. Таргонский, А. В. Рогачев 754
- Исследование влияния параметров фторидного процесса осаждения вольфрама на свойства вольфрамовых самокомпозитов, полученных методом химической пропитки из газовой фазы
Т. Н. Букатин, Д. Ю. Карпенков, В. В. Душик, Д. В. Тен 760
- Поверхностная сегрегация в бинарных металлических наночастицах: атомистическое и термодинамическое моделирование
В. М. Самсонов, А. А. Романов, И. В. Талызин, Д. В. Жигунов, В. В. Пуйтов 767
- Структура и свойства марганец-замещенного гидроксипатита
В. С. Быстров, Е. В. Пармонова, Л. А. Авакян, С. В. Макарова, Н. В. Булина 774

Микротвердость монокристаллов парателлурита <i>С. В. Молчанов, С. А. Третьяков, И. А. Каплунов, А. И. Иванова</i>	781
Влияние магнитного поля на структуру поверхности и свойства монокристаллов германия <i>К. А. Мариничева, А. И. Иванова, И. А. Каплунов, К. А. Егорова, С. А. Третьяков, Е. В. Барабанова, П. А. Ракунов</i>	788
Сканирующая обработка материалов высокочастотными импульсными лазерами с использованием акустооптических дефлекторов <i>А. С. Гук, Л. С. Гликин, В. Е. Рогалин, С. А. Филин, И. А. Каплунов</i>	794
Технологические способы снижения температуры спекания керамики на основе кубического пирохлора <i>М. А. Мараховский, М. В. Таланов</i>	800
Симметричный анализ спектров комбинационного рассеяния кристаллов на основании их угловых зависимостей <i>Е. В. Головкина, С. Н. Крылова, А. Н. Втюрин, А. С. Крылов</i>	805
Магнитные свойства сплавов многокомпонентной системы $(\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ <i>З. С. Умхаева, А. Ю. Карпенков, И. С. Терёшина, Н. Ю. Панкратов, И. М. Алиев</i>	812
Влияние магнитного поля на электрическую поляризацию в малых магнитных частицах <i>Т. С. Шапошникова, Р. Ф. Мамин</i>	817
Скачкообразные процессы перемагничивания в монокристаллах сплава GdCo_4Cu <i>Ю. В. Кузнецова, О. Б. Дегтева, А. Ю. Карпенков, Е. М. Семенова, М. А. Белявский, Е. Б. Митина</i>	823
Магнитные свойства соединений $\text{Y}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{17}$ <i>А. И. Синкевич, М. Б. Ляхова, А. Ю. Карпенков, Е. М. Семенова, Д. Ю. Карпенков, Ю. Г. Пастушенков</i>	829
Влияние деформации на магнитные свойства сплавов Гейслера <i>А. И. Иванова, А. Ю. Карпенков, Е. М. Семенова, И. И. Мусабиров, А. Д. Васильев</i>	835
Механизмы магнитного гистерезиса гетерогенных сплавов типа Gd-Zr-Co-Cu-Fe <i>Е. М. Семенова, М. Б. Ляхова, П. А. Ракунов, А. Ю. Карпенков, Ю. В. Конюхов</i>	840

CONTENTS

Vol. 88, No. 5, 2024

Physics of ferroelectrics

- Influence of polarization of nanosized films of barium-strontium titanate on the characteristics of ferroelectric phase shifters of the microwave range
V. M. Mukhortov, S. V. Biryukov, Y. I. Golovko, S. I. Masychev 700
- Complex electro-mechanical parameters and features of the microstructure of porous piezoceramics of the lead zirconate-titanate system
N. A. Shvetsova, I. A. Shvetsov, E. I. Petrova, D. I. Makarev, M. A. Marakhovsky, A. N. Rybyanets 705
- Ferroelectric composites BaTiO₃ and SrTiO₃ with a fusible additive B₂O₃
A. V. Tumarkin, O. Y. Sinelshchikova, D. I. Zigankova, N. G. Tyurnina, Z. G. Tyurnina, A. G. Gagarin, A. R. Karamov 710
- Influence of silicon dioxide on the structure and dielectric properties of barium titanate
L. N. Korotkov, N. A. Tolstykh, N. N. Borodin, M. A. Kashirin, R. G. Anisimov, S. V. Popov, M. A. Pankova 716
- Switching processes and ferroelectric hysteresis in dense and porous piezoceramics of the lead zirconate-titanate system
N. A. Shvetsova, I. A. Shvetsov, E. I. Petrova, P. A. Abramov, M. G. Konstantinova, A. N. Rybyanets 722
- Influence of the molar ratio Sr:Bi:Ta in bismuth-strontium tantalum films Sr_yBi_{2+x}Ta₂O₉ on structure and electrophysical properties
D. A. Kiselev, E. A. Kurteva, A. V. Semchenko, A. A. Boiko, L. V. Sudnik, G. V. Chucheva 728
- Piezoelectric hysteresis and relaxation processes in ferroelectric ceramics in weak electric fields
I. A. Shvetsov, N. A. Shvetsova, E. I. Petrova, A. N. Reznichenko, D. I. Makarev, A. N. Rybyanets 734
- Activation analysis of the temperature dependence of the dielectric constant of ferroelectrics
D. V. Kuzenko 740
- On the features of the first order phase transition in nanosized ferroelectrics
V. N. Nechaev, A. V. Shuba 747
- Effect of high temperature isothermal annealing on optical properties of Gd₃Al_xGa_{5-x}O₁₂ ($x = 1-3$) and Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce³⁺ crystals
V. M. Kasimova, N. S. Kozlova, E. V. Zabelina, O. A. Buzanov, A. S. Bykov, A. V. Targonsky, A. V. Rogachev 754
- The influence of the fluoride process of tungsten deposition parameters on the properties of tungsten self-composites obtained by chemical vapor infiltration
T. N. Bukatin, D. Yu. Karpenkov, V. V. Dushik, D. V. Ten 760
- Surface segregation in binary metallic nanoparticles: atomistic and thermodynamic simulations
V. M. Samsonov, A. A. Romanov, I. V. Talyzin, D. V. Zhigunov, V. V. Puitov 767
- Structure and properties of manganese-substituted hydroxyapatite
V. S. Bystrov, E. V. Parmonova, L. A. Avakyan, S. V. Makarova, N. V. Bulina 774

Microhardness of single crystals of paratellurite <i>S. V. Molchanov, S. A. Tretiakov, I. A. Kaplunov, A. I. Ivanova</i>	781
Influence of magnetic field on the surface structure and properties of germanium single crystals <i>K. A. Marinicheva, A. I. Ivanova, I. A. Kaplunov, K. A. Egorova, S. A. Tretiakov, E. V. Barabanova, P. A. Rakunov</i>	788
Scanning processing of materials with high-frequency pulsed lasers using acousto-optic deflectors <i>A. S. Guk, V. E. Rogalin, S. A. Filin, I. A. Kaplunov</i>	794
Technological methods for reducing the sintering temperature of ceramics based on the BZN cubic pyrochlore system <i>M. A. Marakhovskiy, M. V. Talanov</i>	800
Symmetry analysis of Raman spectra of crystals based on angular dependencies. <i>E. V. Golovkina, S. N. Krylova, A. N. Vtyurin, A. S. Krylov</i>	805
Magnetic properties of multicomponent system alloys $(\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ <i>Z. S. Umkhaeva, A. Yu. Karpenkov, N. Yu. Pankratov, I. S. Tereshina, I. M. Aliev</i>	812
Influence of magnetic field on electric polarization in small magnetic particles <i>T. S. Shaposhnikova, R. F. Mamin</i>	817
Abrupt processes of remagnetization reversal processes in single crystals of GdCo_4Cu alloy <i>Yu. V. Kuznetsova, O. B. Degteva, A. Y. Karpenkov, E. M. Semenova, M. A. Belyavsky, E. B. Mitina</i>	823
Magnetic properties of the $\text{Y}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{17}$ compounds <i>A. I. Sinkevich, M. B. Lyakhova, A. Yu. Karpenkov, E. M. Semenova, D. Yu. Karpenkov, Yu. G. Pastushenkov</i>	829
Effect of deformation on magnetic properties of Heusler alloys <i>A. I. Ivanova, A. Yu. Karpenkov, E. M. Semenova, I. I. Musabirov, A. D. Vasiliev</i>	835
A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous Gd-Zr-Co-Cu-Fe alloys <i>E. M. Semenova, M. B. Lyakhova, P. A. Rakunov, A. Yu. Karpenkov, Yu. V. Konyukhov</i>	840

Физика сегнетоэлектриков

Редактор тематического выпуска
докт. физ.-мат. наук **И. П. Пронин**

УДК 537.871.5

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ТИТАНАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗОВРАЩАТЕЛЕЙ СВЧ ДИАПАЗОНА

© 2024 г. В. М. Мухортов^{1,*}, С. В. Бирюков¹, Ю. И. Головкин¹, С. И. Масычев¹

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

* E-mail: mukhortov1944@mail.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Рассмотрены особенности поведения поляризации и управляемости тонких сегнетоэлектрических пленок титаната бария — стронция в широком температурном интервале для двух групп, отличающихся условиями получения. Отмечена опосредованная связь коэффициента управляемости пленочных конденсаторов с поляризацией пленок.

Ключевые слова: сегнетоэлектрическая пленка, управляемость, плоский конденсатор, сегнетоэлектрический фазовращатель

DOI: 10.31857/S0367676524050013, EDN: OYESGE

ВВЕДЕНИЕ

Для разработки современных радиоэлектронных систем наземного и космического базирования востребованы антенны с управляемой диаграммой направленности (так называемые фазированные антенные решетки — ФАР). Базовый элемент ФАР — фазовращатель, способный обеспечить максимально высокое быстродействие, малую мощность в цепях управления, возможность работать на высоких уровнях СВЧ мощности. При этом необходимо добиться низкой стоимости массового производства фазовращателей, поскольку стоимость именно этого элемента в основном определяет общую цену изготовления ФАР. Из-за физических ограничений невозможно достичь сочетания выше указанных свойств для существующих ферритовых и полупроводниковых материалов [1]. В то же время современный уровень технологии получения микроэлектронных сегнетоэлектрических элементов позволяет осуществить производство фазовращателей для ФАР, удовлетворяющее перечисленным выше требованиям. Предложены конструкции и продемонстрированы характеристики реализованных макетов сегнетоэлектрических фазовращателей на основе микрополосковых и щелевых линий, копланарных волноводов и копланарных полосковых линий [2–6].

Однако возрастание требований к новым конструкциям и дальнейшее улучшение характеристик управляемых устройств СВЧ и миллиметрового диапазона длин волн стимулируют продолжение работы

по совершенствованию сегнетоэлектрических элементов, применяемых в радиоэлектронных системах. Для оптимизации уже известных и разработки новых конструкций фазовращателей необходимо доскональное изучение основных физических аспектов, определяющих диэлектрические свойства тонких сегнетоэлектрических пленок, в частности динамики переключения поляризации. Быстродействие фазовращателя определяет, например, количество сопровождаемых целей ФАР, которыми, в частности, могут быть искусственные спутники Земли. Но быстродействие связано с явлением переключения поляризации в тонких сегнетоэлектрических пленках, а процесс переполаризации влияет на уровень вносимых потерь устройства.

Сегнетоэлектрические тонкие пленки титаната бария-стронция (BST) обладают высокой диэлектрической проницаемостью при малых диэлектрических потерях и токах утечки. Они не подвержены усталости или старению и обладают стабильными характеристиками в широком диапазоне температур. Поэтому на протяжении, по крайней мере, трех последних десятилетий активно проводятся исследования их электрофизических характеристик с целью применения этих пленок в различных областях микроэлектроники и оптоэлектроники, а также в качестве элементов в высокочастотных СВЧ устройствах (в том числе фазовращателях для ФАР) [7–15].

Наноразмерные сегнетоэлектрические гетероструктуры имеют перспективы применения в космическом

приборостроении [16], но требуют дальнейшего исследования их свойств. Цель работы — исследование процесса переключения поляризации в планарных структурах с наноразмерными сегнетоэлектрическими пленками титаната бария — стронция как одного из факторов, определяющих характеристики фазовращателей.

ЭКСПЕРИМЕНТ

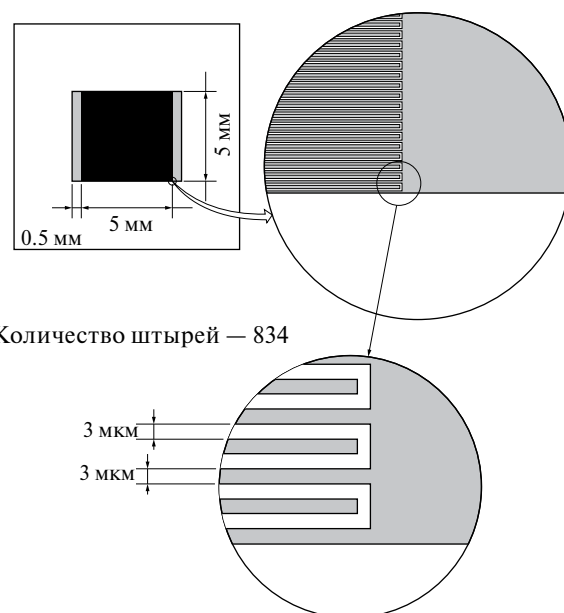
Исследование особенностей переключения поляризации в планарных структурах с наноразмерными сегнетоэлектрическими пленками ($\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$) проводилось с помощью методики Сойера — Тауэра в широком диапазоне напряжений и частот переключающего поля по методике аналогичной [17]. Толщина измеряемых образцов составляла величину ~ 40 нм.

В схеме Сойера — Тауэра при регистрации напряжения на эталонном конденсаторе, пропорционального величине поляризации тестируемого образца, в случае планарной геометрии электродов возникает ряд технических трудностей. Расширение рабочего диапазона исследуемых сигналов в низкочастотную область требует увеличения постоянной времени τ входной цепи измерительного усилителя:

$$\tau = C_{\text{эт}} R_{\text{вх}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{эт}}$ — емкость эталонного конденсатора в схеме Сойера — Тауэра, $R_{\text{вх}}$ — входное сопротивление измерительного усилителя.

Для проведения корректных измерений постоянная времени τ должна существенно (на два — три порядка) превышать период самого низкочастотного сигнала. Максимальное значение величины $R_{\text{вх}}$ определяется токами утечки первого каскада входной микросхемы измерительного усилителя и не может превышать определенной, зависящей от типа применяемых комплектующих, величины. В нашем случае при использовании микросхемы AD549 фирмы Analog Device $R_{\text{вх}} = 100$ ГОм. Исходя из этой величины $R_{\text{вх}}$, выбрано значение $C_{\text{эт}} = 1$ мкФ, что позволяет достоверно обеспечить нижнее значение измерительной частоты $f \sim 0.005$ Гц. Но большое значение $C_{\text{эт}}$ приводит к тому, что величина измеряемого на этом конденсаторе напряжения, пропорционального величине заряда поляризации, становится недопустимо малой. Как пример, при величине заряда переполяризации $q = 1$ пКл, измеряемое напряжение на эталонном конденсаторе будет составлять величину $U = 1$ мкВ, что сопоставимо с уровнем собственных шумов усилителя. Для повышения уровня регистрируемого сигнала необходимо увеличить значение переключаемой поляризации. Достигается это путем увеличения эффективной площади сбора заряда с планарного конденсатора, то есть увеличением числа и длины штырей встречно-штыревого преобразователя (ВШП). Следствием подобного увеличения будет рост как величины переключаемой поляризации, так и емкости образца.



Количество штырей — 834

Рис. 1. Топология планарного конденсатора (ВШП).

Для проведения электроизмерений методами «взрывной» фотолитографии на поверхности плёнки сформирована топология планарных конденсаторов в виде структуры встречно-штыревых преобразователей. Топология планарного конденсатора (ВШП) показана на рисунке 1.

Исследуемые образцы по данным рентгенографии условно можно разделить на две группы: с меньшим ($c \sim 0.3989$ нм) и большим ($c \sim 0.4037$ нм) значениями параметра элементарной ячейки. Конкретное значение параметра элементарной ячейки определялось условиями осаждения (либо слоевой, либо блочный механизм роста). Меньший параметр элементарной ячейки ($c \sim 0.3989$ нм) соответствовал пленкам, осажденным по механизму Франка — Ван дер Мерве (слоевой механизм роста). Большой параметр ($c \sim 0.4037$ нм) соответствовал механизму осаждения Вольмера — Вебера (блочный механизм роста) [17]. В остальном (материал, толщина и размер подложки MgO , толщина пленок ($\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$) образцы обеих групп не отличались. Монокристаллические пленки $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ осаждались на технологической установке «ПЛАЗМА-50 СЭ» распылением стехиометрической мишени состава $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ по методике, описанной в [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

При проведении измерений установлено, что образцы с меньшим значением параметра ячейки ($c \sim 0.3989$ нм) обладают более четко выраженной зависимостью поляризации от смещающего поля. Петля гистерезиса такой пленки насыщена, спонтанная (реориентационная) поляризация составляет величину $P_r \sim 15$ мКл·см $^{-2}$, остаточная поляризация

$P_0 \sim (5-7) \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$. Это указывает на то, что пленка находится в сегнетоэлектрической фазе. В то же время для другой группы образцов с большим значением параметра ячейки ($c \sim 0.4037 \text{ нм}$) характерно практически полное отсутствие остаточной поляризации при комнатной температуре.

Изучение температурных зависимостей поляризации пленок подтверждает сильное размытие фазового перехода (для объемного образца аналогичного состава $T_c \sim 80^\circ \text{C}$). Остаточная поляризация монотонно возрастает при понижении температуры (рис. 2).

В ходе диэлектрических измерений обнаружена четкая корреляция между структурными и электрофизическими свойствами пленок. Коэффициент управляемости K ($K = U_0 / U_{\text{max}}$) при напряженности внешнего поля $E \sim 100 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ составляет для этих групп пленок величину $K \geq 2.5$ и $K \sim 1.1$ соответственно (рис. 3). Из этого следует, что применение наноразмерных пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, осажденных на подложки MgO по механизму Вольмера — Вебера (блочный механизм роста), для формирования планарных конденсаторов не имеет смысла в виду их крайне низкого коэффициента управления.

Зависимостей величины поляризации и формы петель диэлектрического гистерезиса от частоты внешнего переполяризующего поля в диапазоне ($10^{-2} - 10^3$) Гц для пленок, осажденных по механизму Франка — Ван дер Мерве (слоевой механизм роста) не обнаружено, что отличает пленки с планарными электродами от структур металл-диэлектрик-металл с сегнетоэлектрическими пленками. Обнаруженная особенность свидетельствует о том, что критические частоты переключения поляризации пленок, осажденных на диэлектрик MgO , лежат за пределами нашего измерительного диапазона.

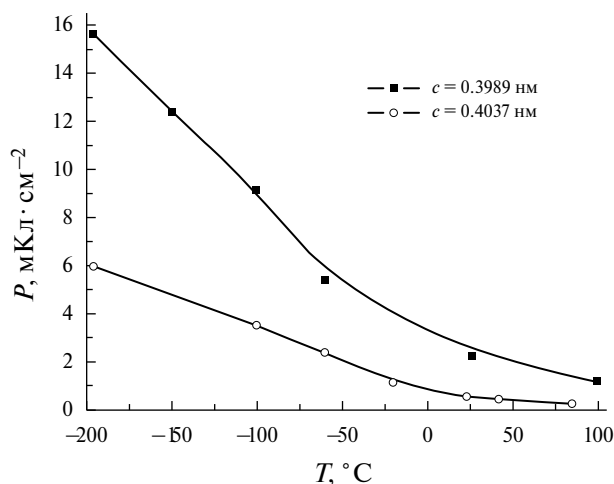


Рис. 2. Температурные зависимости остаточной поляризации (P) для образцов с различными значениями параметра элементарной ячейки (c).

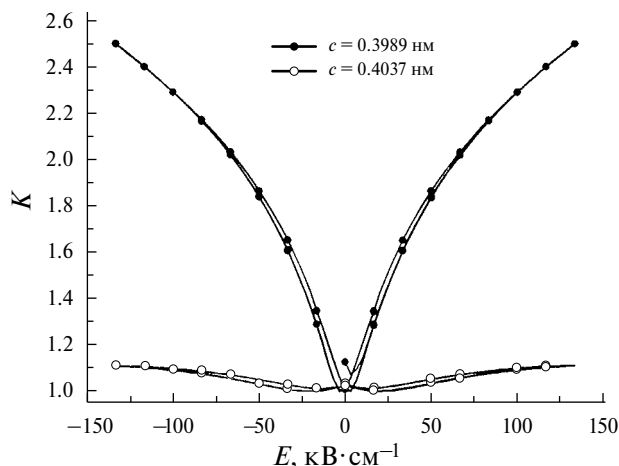


Рис. 3. Зависимости коэффициентов управляемости (K) от напряженности приложенного поля смещения (E) для образцов с различным параметром кристаллической решетки (c).

Сопоставление результатов, приведенных на рисунках 2 и 3, свидетельствует о наличии некой опосредованной связи (через параметр элементарной ячейки c) между коэффициентом управляемости и поляризацией пленок. Физические механизмы, определяющие отмеченную опосредованную связь, подлежат более детальному изучению по методике аналогичной [18]. В указанной работе проведено экспериментальное исследование сверхбыстрого нелинейно-оптического отклика сегнетоэлектрических пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, осажденных на подложки MgO , на электрическое поле импульсов, длительностью порядка 100 фс. Приведенные выше результаты учтены при проектировании фазовращателя на основе монокристаллических наноразмерных пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ФАЗОВРАЩАТЕЛЬ

Для верификации полученных результатов реализован лабораторный макет фазовращателя, в конструкции которого использованы планарные конденсаторы на основе осажденных по механизму Франка — Ван дер Мерве (слоевой механизм роста) наноразмерных пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, находящихся в сегнетоэлектрической фазе. Использование сегнетоэлектрических планарных конденсаторов в конструкциях фазовращателей имеет смысл, например на частотах ниже 10 ГГц, поскольку при уменьшении частоты длина фазовращателей, реализованных на основе элементов с распределенными параметрами, катастрофически увеличивается. Размер устройства можно существенно снизить путем использования схемы на сосредоточенных элементах. Четвертьволновый отрезок передающей линии, обеспечивающей

фазовый сдвиг 90° , можно заменить фильтром низкой частоты (ФНЧ) на сосредоточенных элементах L и C . Используя в качестве конденсатора C управляемый сегнетоэлектрический конденсатор и подавая на него постоянное напряжение смещения, можно изменять параметры линии передачи, в частности, фазовую скорость и характеристический импеданс. Коэффициент управляемости планарного конденсатора K ($K = U_0 / U_{\max}$) для используемых нами пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3 \sim 2.5$. Путем каскадного последовательного соединения ФНЧ можно получить требуемый фазовый сдвиг 360° . Расчеты для топологии конденсатора и индуктивности проводились методами теории цепей. При рабочей частоте 1.7 ГГц элементы эквивалентной схемы должны составлять: емкость $C = 1.59$ пФ, индуктивность $L = 3.98$ нГн. Такие параметры C и L для одной элементарной ячейки ФНЧ вносят фазовый сдвиг в 28° . Для обеспечения фазового сдвига на 360° фазовращатель должен состоять из 13 последовательно соединенных ячеек ФНЧ с топологией, приведенной на рисунке 4.

Использовалась гетероструктура, состоящая из подложки MgO (100) толщиной 0.5 мм, и пленки $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ толщиной 40 нм. В фазовращателе реализована емкость в виде планарного конденсатора с конструкцией, показанной на вставке рисунка 4.

Топология схемы фазовращателя формировалась методом взрывной фотолитографии. На поверхности пленки была сформирована фоторезистивная маска, на которую методом магнетронного напыления наносился алюминий толщиной 1.5 мкм. Измерения S -параметров проводилось на векторном анализаторе цепей Agilent E5071B в диапазоне частот от 30 МГц до 2 ГГц. Постоянное управляющее напряжение подавалось на конденсаторы непосредственно через центральный проводник копланарного волновода с помощью устройств подачи смещения (bias tee). Результаты измерений показали, что на частоте 1.7 ГГц фазовращатель обеспечивает фазовый сдвиг 340° при управляющем напряжении 30 В и вносимых потерях от 8 дБ (0 В) до 4.5 дБ (30 В). Фактор качества $\sim 50^\circ \cdot \text{дБ}^{-1}$. При этом на частоте 1.7 ГГц КСВН по входу и выходу не превышает значения 1.32 при любом значении управляющего напряжения, лежащего в диапазоне от 0 до 30 В.

Диэлектрические потери в пленках определяются качеством кристаллической структуры, переходным слоем между пленкой и подложкой, стехиометрией компонент. Быстродействие фазовращателя определяется длительностью процесса переполаризации. Для поликристаллических пленок возможно замедление процесса переполаризации за счет взаимодействия междоменных границ и наличия дефектов кристаллической решетки материала.

Структурное совершенство обычно используемых в фазовращателях поликристаллических пленок невысокое. Оптимизация фазовращателя возможна при переходе к гетероэпитаксиальным структурам

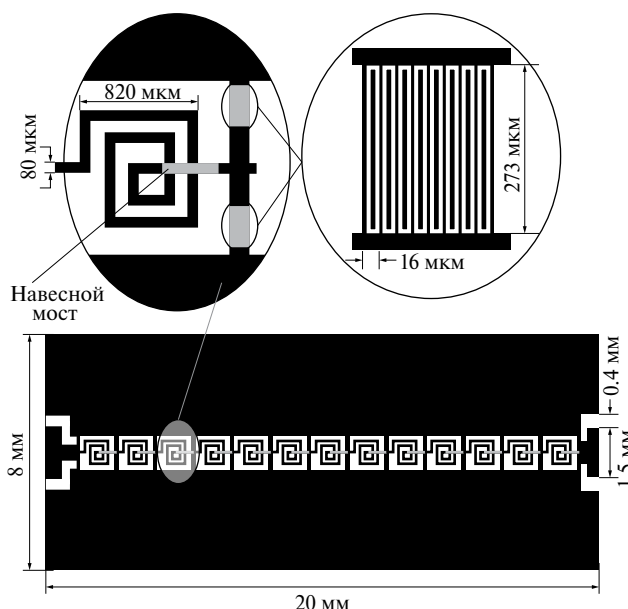


Рис. 4. Топология фазовращателя, в конструкции которого использованы планарные конденсаторы на основе наноразмерных пленок $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$.

за счет их более высокого структурного совершенства. Достаточно большая величина вносимых потерь в реализованном фазовращателе обусловлена малой толщиной используемых проводников. Толщину проводников следует делать равной утроенной толщине скин-слоя используемого металла на нижней частоте рабочего диапазона. На частоте 1.7 ГГц толщина скин-слоя для алюминия составляет примерно 2 мкм. В реализованном фазовращателе толщина металлизации 1.5 мкм (сделать ее больше не позволили технологические возможности). Кроме того, вносимые потери могут быть существенно снижены заменой Al на обычно используемые в мировой практике Ti (70 нм) + Au (3 мкм). Данная схема металлизации является основной во всех ведущих зарубежных фирмах, разрабатывающих данные устройства. Однако отсутствие технологического обеспечения по созданию металлизации на основе золота с подслоем титана не позволило сделать это в настоящей работе.

К преимуществам разработанного фазовращателя относятся низкие токи потребления (ниже 1 мкА) и точность установки фазы, зависящая от точности установки управляющего напряжения. Управляющее напряжение может быть снижено (менее 20 В) при использовании встречноштыревых конденсаторов с зазором 1 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформированы две группы монокристаллических наноразмерных сегнетоэлектрических пленок титаната бария — стронция $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$, отличающихся условиями получения. Одна группа, полученная путем осаждения пленок по механизму

Франка–Ван дер Мерве (слоевой механизм роста), характеризуется постоянной элементарной ячейки $c \sim 0.3989$ нм. Вторая — по механизму Вольмера–Вебера (блочный механизм роста), имеет постоянную $c \sim 0.4037$ нм. Установлена связь между структурными и электрофизическими свойствами плёнок, что позволяет корректно сформулировать требования к условиям проведения измерений. Исследование температурных зависимостей поляризации пленок подтверждает наличие сильного размытия фазового перехода в наноразмерных сегнетоэлектрических пленках титаната бария–стронция (в отличие от объемных образцов аналогичного состава). Установлено, что электрофизические характеристики планарной структуры с тонкой сегнетоэлектрической пленкой титаната бария–стронция качественно зависят от величины параметра элементарной ячейки. Отмечена опосредованная связь коэффициента управляемости пленочных конденсаторов с поляризацией пленок. Приведены характеристики фазовращателя, реализованного на основе наноразмерных тонких пленок $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$. Дальнейшее улучшение параметров будет определяться более глубоким пониманием физических процессов, проходящих в гетероструктурах на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания ЮНЦ РАН по проекту № 122020100294-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вендик О.Г., Парнес М.Д. Антенны с электрическим сканированием. Введение в теорию. Сайнс-Пресс, 2002. 232 с.
2. Romanofsky R. // Proc. IEEE Spec. Iss. Tech. Adv. Deep Space Commun. Track. 2007. V. 95. No. 10. P. 1968.
3. Romanofsky R., Toonen R.C. // Multidimens. Syst. Signal Process. 2018. V. 29. No. 2. P. 475.
4. Steetr N., Damajanovic D., Eng L. et al. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. Art. No. 051606.
5. Sazegar M., Zheng Y., Maune H. et al. // IEEE Trans. Microw. Theory Tech. 2011. V. 59. No. 5. P. 1265.
6. Haghzadeh M., Jaradat H.M., Armiento C., Akyurtlu A. // Prog. Electromag. Res. 2016. V. 62. P. 167.
7. Брехов К.А., Лавров С.Д., Ильин Н.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 10. С. 1539.
8. Mishra M., Das N.R., Morichetti F. // Appl. Optics. 2020. V. 59. No.14. P. 4385.
9. Geler-Kremer J., Eltes F., Stark P. et al. // Nature Photon. 2022. V. 16. P. 491.
10. Aldrigo M., Tasolamprou A.C., Vasilache D. et al. // Phys. Rev. Appl. 2023. V. 20. No. 4. Art. No. 044067.
11. Qian Z., Zhou J., Wang H. et al. // Comput. Mater. 2023. V. 67. No. 9. Art. No. 41524.
12. Gagarin A., Platonov R., Legkova T., Altyinnikov A. // Crystals. 2021. V. 11. P. 538.
13. Ruan H., Saunders T.G., Giddens H. et al. // J. Adv. Ceram. 2023. V. 12. No. 8. P. 1521.
14. Abdulazhanov S., Le Q.H., Huynh D.K. et al. // ACS Appl. Electron Mater. 2023. V. 5. No. 1. P. 189.
15. Tumarkin A., Altyinnikov A., Platonov R. et al. // Ferroelectrics. 2023. V. 612. No. 1. P. 114.
16. Мухортов В.М., Сысоев В.К., Масычев С.И. // Ракет.-косм. приборостр. и информ. сист. 2023. Т. 10. № 3. С. 92.
17. Мухортов В.М., Головко Ю.И., Бирюков С.В. и др. // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 1. С. 93; Mukhortov V.M., Golovko Y.I., Biryukov S.V. et al. // Tech. Phys. 2016. V. 61. No 1. P. 91.
18. Mishina E., Grishunin K., Bilyk V. et al. // Ferroelectrics. 2018. V. 532. P. 199.

Influence of polarization of nanosized films of barium-strontium titanate on the characteristics of ferroelectric phase shifters of the microwave range

V. M. Mukhortov^{1,*}, S. V. Biryukov, Y. I. Golovko, S. I. Masychev

¹Federal Research Center Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences,
Rostov-on-Don, 344006, Russia

* e-mail: mukhortov1944@mail.ru

The features of the behavior of polarization and tunability of thin ferroelectric films of barium-strontium titanate in a wide temperature range for two groups differing in production conditions are considered. An indirect connection between the tunability coefficient of film capacitors and the polarization of films has been noted.

Keywords: ferroelectric film, tunability, planar capacitor, ferroelectric phase shifter

УДК 53.097:537.226.4

КОМПЛЕКСНЫЕ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОРИСТОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ СИСТЕМЫ ЦИРКОНАТ-ТИТАНАТ СВИНЦА

© 2024 г. Н. А. Швецова^{1,*}, И. А. Швецов¹, Е. И. Петрова¹, Д. И. Макарьев¹,
М. А. Мараховский¹, А. Н. Рыбьянец¹

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

* E-mail: nashvecova@sfedu.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Изучены особенности микроструктуры и комплексных электромеханических параметров пористой пьезоэлектрической керамики на основе системы цирконата-титаната свинца с различной относительной пористостью и размерами пор. Показано, что микроструктурные особенности пористой пьезокерамики определяют характер зависимостей комплексных электромеханических характеристик от пористости.

Ключевые слова: пористая пьезокерамика, микроструктура, комплексный электромеханический параметр, пьезорезонансный спектр

DOI: 10.31857/S0367676524050025, **EDN:** OYCGRY

ВВЕДЕНИЕ

Пористая пьезокерамика на основе различных пьезокерамических композиций в настоящее время широко используется в ультразвуковых преобразователях и датчиках различного назначения, например, в медицинском ультразвуке, неразрушающем контроле, подводной акустике и других практических приложениях [1]. Пористая пьезокерамика представляет собой неоднородную среду с уникальной микроструктурой, обеспечивающей оригинальные эффективные макросвойства [2–4]. Ее использование основано на структурных и функциональных свойствах, обусловленных особенностями микроструктуры, определяемой исходным сырьем, составом и методами изготовления [5–7].

Технологические и научно-исследовательские работы, проведенные в последние годы, а также апробация новых способов изготовления позволили организовать промышленное производство пористых пьезокерамик различного состава с контролируемой пористостью и воспроизводимыми электрофизическими свойствами [8, 9]. Однако, несмотря на многочисленные результаты исследований и длительные наблюдения влияния пор на свойства материалов, многие аспекты взаимосвязи микроструктуры и электромеханических параметров пористой пьезокерамики до сих пор остаются недостаточно изученными.

Кроме того, остаются невыясненными причины зависимости комплексных параметров от пористости, а также микроструктурные и физические механизмы диэлектрических, упругих и электромеханических потерь и их дисперсии в пористой пьезокерамике.

Авторами работ [10, 11] исследованы особенности микроструктуры и электрофизические свойства пористой пьезокерамики системы цирконата-титаната свинца (ЦТС), определенные стандартными методами без учета потерь в материале. В данной работе изучены особенности микроструктуры и комплексные упругие, диэлектрические и электромеханические параметры пористой пьезокерамики системы ЦТС с различной относительной пористостью.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования определена пьезоэлектрическая керамика системы ЦТС состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ с различной относительной пористостью в диапазоне 0–40% и средним размером пор 10–20 мкм. Для изготовления плотной пьезокерамики использован традиционный метод твердофазного синтеза и спекания. Экспериментальные образцы пористой пьезокерамики получены модифицированным методом выжигания порообразователей [9]. Пористость и распределение пор по размерам определялись

с помощью простых, но эффективных методов стереологии и гидростатического взвешивания, а также по результатам взвешивания и измерения геометрических размеров образца пористой пьезокерамики с последующим расчетом относительной пористости по формуле $p = (p_{theor} - p_{exper}) / p_{theor}$, где p_{theor} — рентгеновская плотность плотной пьезокерамики, а p_{exper} — измеренная плотность пористой пьезокерамики. Для экспериментов использовались тонкие пьезоэлементы в форме дисков (диаметр 20 мм, толщина 1 мм) из плотной и пористой пьезокерамики. Пьезокерамические элементы поляризовались на воздухе путем приложения к вожданным серебряным электродам постоянного электрического поля ($\sim 1 \text{ кВ} \cdot \text{мм}^{-1}$) при нагреве выше температуры Кюри ($\sim 290^\circ \text{C}$) и охлаждении под полем до комнатной температуры. Микроструктурные исследования проводились на сколах образцов пористой пьезокерамики с помощью сканирующих электронных микроскопов JEOL JSM-6390LA и TM-100, Hitachi.

Комплексные упругие, диэлектрические и электро-механические параметры пьезокерамических элементов измерялись на стандартных образцах с помощью анализатора импеданса Agilent 4294A и программы анализа пьезорезонансных спектров (PRAP) [12]. Анализ экспериментальных пьезорезонансных спектров толщинной моды колебаний дисковых образцов позволил получить зависимости комплексных диэлектрических, пьезоэлектрических и электро-механических параметров от пористости керамики в диапазоне относительной пористости 0—40%.

Программное обеспечение PRAP [12—14], используемое в настоящей работе, анализирует пьезорезонансные спектры для определения комплексных параметров пьезоматериала. В программном пакете PRAP используется обобщенная форма метода Смита, а также обобщенный метод отношений для

радиальной моды колебаний [13], действительный для материалов с любой механической добротностью, что позволяет определять параметры пьезоматериала для произвольной резонансной моды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования микроструктуры

Микрофотографии, иллюстрирующие характерные особенности зеренной структуры плотной и пористой пьезокерамики с пористостью 37% состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$, полученные с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), показаны на рисунках 1 и 2. Плотная пьезокерамика, изготовленная традиционным спеканием, характеризуется хаотичной упаковкой зерен неправильной формы средним размером 7 мкм и остаточной пористостью около 6%. Для пористой пьезокерамики обнаружено хаотичное распределение пор неправильной формы размерами 10—20 мкм. Из микрофотографий видно, что для пористой керамики характерна плотная упаковка зерен правильной многогранной формы со средним размером ~ 3.5 мкм, что существенно меньше размера зерен плотной пьезокерамики одинакового состава (~ 7 мкм). Анализ микроструктуры показал наличие в пористой пьезо-керамике жесткого кораллоподобного каркаса с непрерывной квазистержневой структурой. Именно наличие этих мезоструктурных квазистержневых элементов, сформированных группами кристаллитов, ориентированных в направлении остаточной поляризации, является основным фактором, определяющим электро-механические, пьезоэлектрические и диэлектрические свойства пористой пьезокерамики состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$.

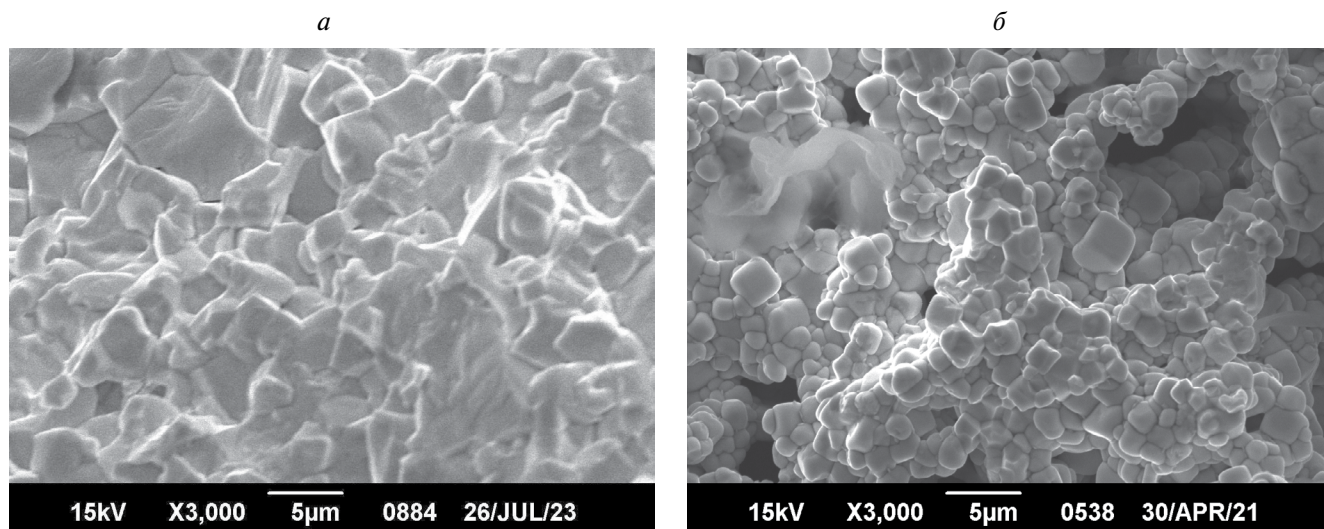


Рис. 1. СЭМ изображения микроструктуры плотной (а) и пористой (б) пьезокерамик с относительной пористостью 37% одинакового состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53}\text{O}_3 + 1\% \text{Nb}_2\text{O}_5$.

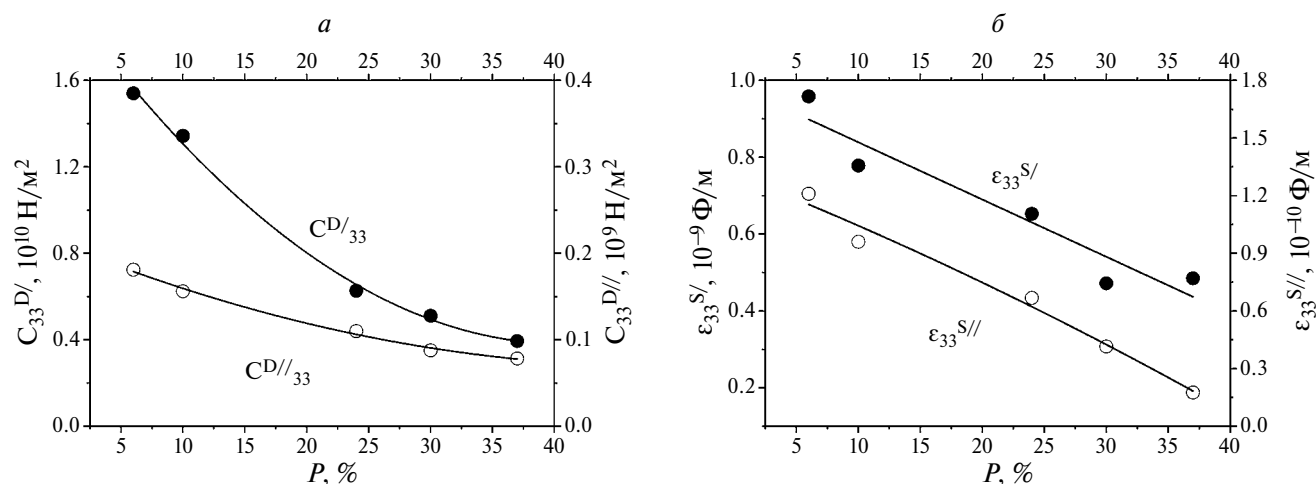


Рис. 2. Зависимости действительной и мнимой частей модуля упругости C_{33}^D (а) и диэлектрической проницаемости ϵ_{33}^S (б) от относительной пористости p для пористой пьезокерамики состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53}\text{O}_3 + 1\% \text{Nb}_2\text{O}_5$.

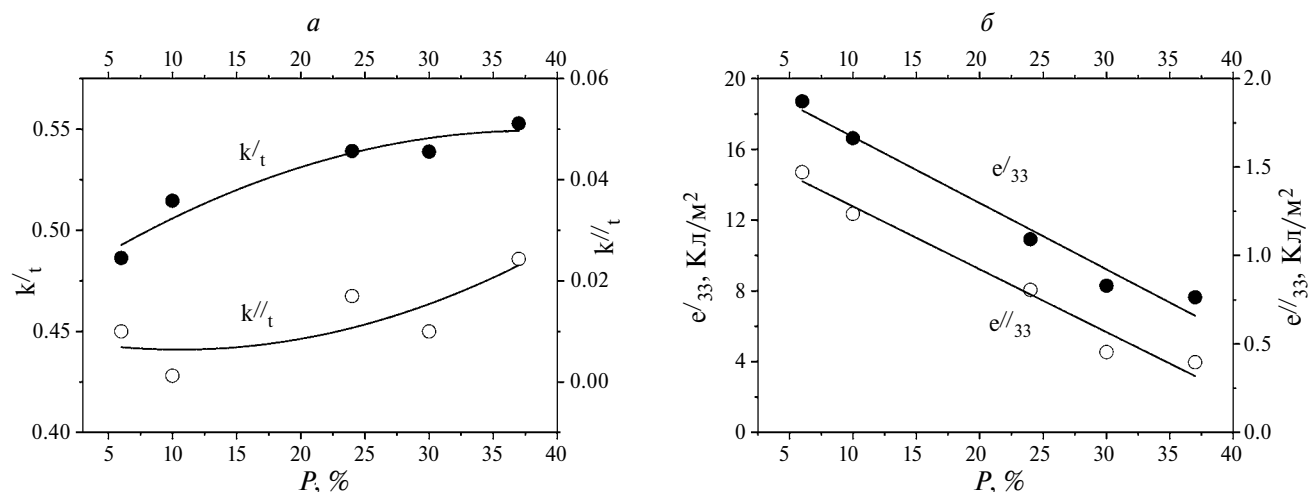


Рис. 3. Зависимости действительной и мнимой частей коэффициента электромеханической связи k_t (а) и пьезоэлектрической постоянной e_{33} (б) от относительной пористости p для пористой пьезокерамики состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53}\text{O}_3 + 1\% \text{Nb}_2\text{O}_5$.

Результаты исследования электромеханических свойств

На рисунках 2 и 3 представлены зависимости комплексных упругих, диэлектрических и электромеханических параметров исследованной пористой пьезокерамики от относительной пористости. Зависимости действительной $C_{33}^{D'}$ и мнимой $C_{33}^{D''}$ частей упругого модуля от относительной пористости p для исследованной пористой пьезокерамики показаны на рисунке 2а. Действительная часть упругого модуля $C_{33}^{D'}$ достаточно быстро убывает с увеличением пористости из-за уменьшения жесткости пористого керамического каркаса. Соответствующее уменьшение мнимой части упругого модуля $C_{33}^{D''}$ обусловлено увеличением затухания резонансных

колебаний за счет рэлеевского рассеяния на порах и мезоструктурных элементах пористого пьезокерамического каркаса ($\lambda \gg D$, где λ — длина волны, D — размер пор или структурных элементов). Зависимости $C_{33}^{D'}$ и $C_{33}^{D''}$ от пористости p имеют нелинейный характер, причем уменьшение действительной части $C_{33}^{D'}$ с ростом p замедляется в результате перестройки микро- и мезоструктуры пористой пьезокерамики. Механическая добротность толщинной моды колебаний $Q_t = C_{33}^{D'}/C_{33}^{D''}$ уменьшается с увеличением пористости, причем значительно быстрее, чем механическая добротность радиальной моды вибрации [9], что связано с отмеченными выше мезоструктурными особенностями пьезокерамического каркаса.

Зависимости действительной ϵ_{33}' и мнимой ϵ_{33}'' частей диэлектрической проницаемости механически зажатого пьезоэлемента от относительной пористости p показаны на рисунке 2б. Действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости ϵ_{33}' пористой пьезокерамики убывает практически линейно с ростом пористости (рис. 2б), что вызвано существенной разницей диэлектрических проницаемостей пьезокерамики и воздуха. Соответствующее уменьшение мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ_{33}'' обусловлено уменьшением подвижности и закреплением 90° -ных доменных стенок на границах зерен (рис. 1), расположенных на более развитой поверхности пор, а также уменьшением размеров зерен.

Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta = \epsilon_{33}'' / \epsilon_{33}'$ незначительно уменьшается с увеличением пористости (рис. 2б) в результате отмеченного выше закрепления доменных стенок за счет более развитой внутренней поверхности пористой пьезокерамики (рис. 1). Следует отметить, что комплексная диэлектрическая проницаемость высокопористой пьезокерамики зависит от влажности воздуха, и измерения необходимо проводить при контроле относительной влажности.

Зависимости действительной k_t' и мнимой k_t'' частей комплексного коэффициента электромеханической связи толщинной моды колебаний от пористости p для исследованной пьезокерамики показаны на рисунке 3а. Действительная часть комплексного коэффициента электромеханической связи k_t' увеличивается с ростом пористости во всем диапазоне пористости p до значений, приближающихся к величине коэффициента электромеханической связи продольной моды колебаний пьезокерамического стержня k_{33} (рис. 3а). Увеличение значений k_t' обусловлено ослаблением характерного для плотной пьезокерамики механического зажатия пьезокерамического каркаса в пористой керамике в поперечном направлении и формированием непрерывной квазистержневой структуры в направлении толщины дискового пьезоэлемента.

Взаимосвязь толщинного, радиального и продольного коэффициентов электромеханической связи определяется известным приближенным соотношением $k_t^2 \approx (k_{33}^2 + k_p^2) / (1 - k_p^2)$. Резкое уменьшение коэффициента электромеханической связи k_p , вызванное нарушением электромеханической связности пьезокерамического каркаса пористой керамики в поперечном направлении [9, 10], при незначительном уменьшении k_{33} приводит к наблюдаемому росту k_t' . Увеличение мнимой части k_t'' комплексного коэффициента электромеханической связи толщинной моды колебаний с пористостью p обусловлено ростом электромеханических потерь, вызванным взаимодействием резонансных колебаний пьезоэлемента с микро- и мезоструктурными компонентами пористой керамики.

Зависимости действительной e_{33}' и мнимой e_{33}'' частей пьезоконстанты от относительной пористости p для пористой пьезокерамики показаны на рисунке 3б. Действительная и мнимая части пьезоконстанты e_{33} уменьшаются практически линейно с увеличением пористости. Как было показано ранее [9, 10], пьезомодуль d_{33} для пористой пьезокерамики в широком диапазоне пористости имеет практически постоянное значение, что объясняется наличием мезоструктурного квазистержневого пьезокерамического каркаса в направлении остаточной поляризации (толщины) образца. Уменьшение относительной площади поверхности пористого пьезокерамического образца в данном случае компенсируется увеличением давления, приложенного к квазистержневому керамическому каркасу.

Пьезоэлектрическая постоянная e_{33} может быть выражена следующим образом [2]: $e_{33} = k_t (C_{33}^D \epsilon_{33}^S)^{1/2}$, где C_{33}^D — модуль упругости, ϵ_{33}^S — диэлектрическая проницаемость зажатого образца, а k_t — коэффициент электромеханической связи толщинной моды колебаний пьезоэлемента. Результирующее поведение пьезоконстанты e_{33} с увеличением пористости определяется конкурирующим влиянием указанных диэлектрических, упругих и электромеханических параметров. Как было показано выше, действительные и мнимые части модуля упругости C_{33}^D и диэлектрической проницаемости ϵ_{33}^S быстро убывают, в то время как действительная и мнимая части коэффициента электромеханической связи k_t возрастают с увеличением пористости (рис. 2). Таким образом, наблюдаемое уменьшение e_{33}' и e_{33}'' с ростом пористости p (рис. 3б) связано с отмеченным выше быстрым уменьшением модуля упругости C_{33}^D и диэлектрической проницаемости ϵ_{33}^S , обусловленным микроструктурными и электромеханическими особенностями пористой пьезокерамики. Полученные данные хорошо согласуются и дополняют результаты исследования зависимостей электрофизических параметров пьезокерамик различных систем от пористости [8—10, 11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате СЭМ анализа микроструктуры установлено, что реальная микроструктура пористой пьезокерамики системы ЦТС состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ в диапазоне пористости от 6% (пьезокерамика, изготовленная традиционным методом спекания) до 40% близка к структуре матричной среды с жестким коралловидным каркасом и непрерывной квазистержневой структурой в направлении остаточной поляризации пьезоэлектрика.

Показано, что зависимости комплексных упругих, диэлектрических и электромеханических характеристик пористой пьезокерамики определяются следующими микро- и мезоструктурными особенностями:

— существенным отличием диэлектрических проницаемостей пьезокерамики и воздуха;

— уменьшением размеров зерен, а также уменьшением подвижности и закреплением 90° -ных доменных стенок на границах зерен, расположенных на более развитой поверхности пор;

— уменьшением жесткости пористого керамического каркаса;

— ослаблением характерного для плотной пьезокерамики механического зажатия пьезокерамического каркаса в пористой керамики в поперечном направлении и формированием непрерывной квазистержневой структуры в направлении толщины дискового пьезоэлемента;

— ростом электромеханических потерь, вызванным взаимодействием резонансных колебаний пьезоэлемента с микро- и мезоструктурными компонентами пористой пьезокерамики.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rybyanets A.N. // *Ferroelectrics*. 2011. V. 419(1). P. 90.
2. Wight J. *Cellular ceramics — structure, manufacturing, properties and applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
3. Zeng T., Xian L.D., Chao L.M et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. V. 27. P. 2025.
4. Pabst W., Gregorova E. and Uhlifova T. *Processing, microstructure, properties, applications and curvature-based classification schemes of porous ceramics*. NY: Nova Science Publishers Inc., 2017.
5. Rybyanets A.N., Naumenko A.A., Lugovaya M.A., Shvetsova N.A. // *Ferroelectrics*. 2015. V. 484. No. 1. P. 95.
6. Studart A.R., Gonzenbach U.T., Tervoort E., Gauckler L.J. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. P. 1771.
7. Lee Seung-Ho, Shin-Hee Jun, Hyoun-Ee Kim, Young-Hag Koh // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. P. 2807.
8. Рыбьянец А.Н., Луговая М.А., Константинов Г.М. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2018. Т. 82. № 3. С. 287; Rybyanets A.N., Lugovaya M.A., Konstantinov G.M. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2018. V. 82. No. 3. P. 246.
9. Rybyanets A.N. // *IEEE Trans. UFFC*. 2011. V. 58(7). P. 1492.
10. Shvetsova N.A., Petrova E.I., Lugovaya M.A. et al. // *Ferroelectrics*. 2022. V. 91. No. 1. P. 143.
11. Shvetsov I.A., Lugovaya M.A., Konstantinova M.G. et al. // *J. Adv. Dielectrics*. 2022. V. 12. No. 2. Art. No. 2160006.
12. <http://www.tasitechnical.com/>
13. Smits J.G. // *IEEE Trans. Sonics Ultrason.* 1976. V. SU-23. No. 6. P. 393.
14. Rybyanets A., Kushkuley L., Eshel Y., Nasedkin A. // *Proc. IEEE Ultrasonics Symposium*. (Vancouver, 2006). Acc. No. 9474463. P. 1533.

Complex electro-mechanical parameters and features of the microstructure of porous piezoceramics of the lead zirconate-titanate system

N.A. Shvetsova^{1,*}, I.A. Shvetsov¹, E.I. Petrova¹, D.I. Makarev¹, M.A. Marakhovsky¹,
A.N. Rybyanets¹

¹*Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090, Russia*

** e-mail: nashvecova@sfnedu.ru*

The microstructure features and complex electromechanical parameters of porous piezoelectric ceramics based on the lead zirconate-titanate system with different relative porosities and pore sizes were studied. It was revealed that the microstructural features of porous piezoceramics define the character of the porosity dependences of electromechanical properties of porous piezoelectric ceramics.

Keywords: porous piezoceramics, microstructure, complex electromechanical parameters, piezoresonance spectrum

УДК 539.216.2

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ BaTiO_3 И SrTiO_3 С ЛЕГКОПЛАВКОЙ ДОБАВКОЙ B_2O_3

© 2024 г. А. В. Тумаркин^{1,*}, О. Ю. Синельщикова^{1,2}, Д. И. Цыганкова^{1,2}, Н. Г. Тюрнина²,
З. Г. Тюрнина^{1,2}, А. Г. Гагарин¹, А. Р. Карамов¹

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина),
Санкт-Петербург, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии силикатов
имени И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

* E-mail: avtumarin@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Изучены структура и электрические свойства композитов на основе титанатов бария и стронция с добавкой борного ангидрида, синтезированных методом низкотемпературного спекания. Полученные материалы перспективны в качестве основы для реализации электрически управляемых метаматериалов с объемными сегнетоэлектрическими неоднородностями.

DOI: 10.31857/S0367676524050039, EDN: OXTRGS

ВВЕДЕНИЕ

Метаматериалы — композитные материалы, свойства которых определяются как составом, так и искусственно созданными в них неоднородностями, представляют большой интерес как среды, проявляющие уникальные, не реализуемые в природных материалах свойства [1–3]. Разработка метаматериалов открывает широкие прикладные возможности по созданию приборов для управления электромагнитным полем, включая новые типы электромагнитных сенсоров, компактные антенны, линзы с субволновым разрешением и др.

Перспективы использования композитов с искусственно созданными неоднородностями в СВЧ электронике продемонстрированы в работах [4–10]. В ряде статей отмечена перспективность использования неоднородностей из сегнетоэлектрических (СЭ) материалов [11–16], в том числе, включенных в различные матрицы [17, 18]. Подход позволяет реализовать целый спектр СВЧ устройств от управляемых структур, свойства которых зависят от внешнего электрического поля, и периодических метаструктур для различных частотных диапазонов (за счет варьирования размеров и периодичности включений) до сложных по форме волноводов, интегрированных в подложку.

Ключевым моментом в реализации подобных метаструктур с сегнетоэлектрическими включениями является выбор самого сегнетоэлектрического материала. Данный материал должен обладать

одновременно высокой диэлектрической проницаемостью, низкими потерями в СВЧ-диапазоне, высокой электрической прочностью и хорошей адгезией к матричному материалу. Указанная совокупность требований препятствует прямому использованию кристаллических порошковых сегнетоэлектриков в качестве включений в метаматериал.

Одним из способов улучшения функциональных характеристик сегнетоэлектриков является создание композитных структур за счет внедрения в композит линейных диэлектриков. Преимуществами такого подхода являются возможности регулировать размеры, форму и взаимное расположение включений, а также повысить электрическую прочность материала и адгезию СЭ композита к матрице.

Наиболее перспективными СЭ материалами для сверхвысокочастотных применений представляются титанаты бария (ВТО) и стронция (СТО) и их твердые растворы, наиболее полно удовлетворяющие требованиям к функциональному СЭ материалу СВЧ устройств по высокой нелинейности при относительно низких потерях [19].

В качестве линейной диэлектрической добавки к титанатам бария и стронция может быть предложен легкоплавкий оксид бора B_2O_3 (температура плавления ~ 460 °С). Борный ангидрид снижает температуру спекания керамики и даёт уплотнение композита без ухудшения его СВЧ диэлектрических свойств [20], а также может выступать как адгезионно-связующий

агент при формировании СЭ неоднородностей в матричном материале при создании метаструктур. Сегодня в немногочисленных работах, посвященных созданию композитных СЭ с включением оксида бора [20–23], традиционно используется высокотемпературный синтез титанатов бария и стронция с добавлением В₂O₃ в качестве примеси, что приводит к образованию вторичных боратов Ba и Sr, ухудшающих электрофизические свойства композита [22, 23].

Данная работа направлена на получение СЭ композитов путем низкотемпературного спекания предварительно синтезированных титанатов бария BaTiO₃ и стронция SrTiO₃ и оксида бора, т. е. на разработку композитных материалов, обладающих одновременно диэлектрической нелинейностью, низкими потерями, высокой электрической прочностью и хорошей адгезией к матричному материалу, а также на изучение структурных характеристик полученных композитов и диэлектрических свойств емкостных структур на их основе с целью их дальнейшего применения в сверхвысокочастотных метаструктурах.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез образцов осуществлялся смешением исходных реагентов: BaTiO₃ и SrTiO₃ (марки ч.д.а.), и В₂O₃ (марки ос.ч.) в весовых соотношениях: 99:1; 97.5:2.5; 95:5 вес. %. Порошки измельчались и гомогенизировались в планетарной мельнице (Pulverizette 6) в течение 0.5 ч при скорости 350 об/мин без добавления жидкости. Полученные таким образом порошки прессовались с усилием 4 т в таблетки массой 0.25 г, диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Обжиг образцов осуществлялся по трём температурным режимам с изотермической выдержкой в течение 4 часов при 500, 700 и 900 °С.

Определение влияния температурного режима обжига на пористость спеков осуществлялось весовым методом по водопоглощению. Фазовый состав полученных композитных материалов контролировался с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-6 с использованием CuKα излучения (1.54 Å). Морфология поверхности таблеток, зернистость и однородность полученных композитов исследовались методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на зондовой станции Ntegra NT-MDT. Сканирование поверхности образца осуществлялось в полностью контактном режиме при постоянной силе прижима.

Для оценки электрофизических свойств исследуемых композитов были сформированы плоские конденсаторы путём нанесения на них медных электродов. Медные проводящие слои с адгезионным подслоем хрома наносились методом термического вакуумного испарения. Толщина медных электродов составляла 2 мкм. Электрическая емкость C и тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ плоскопараллельных конденсаторов измерены на частоте 1 МГц (измеритель

RLC E7—12). Значения емкости конденсаторов для композитов ВТО/В₂O₃ составляли порядка 100 пФ, для композитов СТО/В₂O₃ — порядка 30 пФ. Полученные значения емкости конденсаторов пересчитывались в значения диэлектрической проницаемости по формуле плоского конденсатора. Управляемость конденсаторов рассчитывалась как отношение емкостей при нулевом и максимальном приложенном управляющем поле ($n = C(0 \text{ В}) / C(E_{\text{max}})$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерения водопоглощения образцов, синтезированных при различных температурных режимах, приведены на рисунке 1. Из графика видно, что максимальное водопоглощение и, как следствие, пористость демонстрируют образцы, полученные при температурах 500 °С и 700 °С. Также можно отметить существенную разницу в водопоглощении композитов на основе титаната бария и титаната стронция, подвергнутых обжигу при температуре 900 °С (около 3 вес. % для ВТО и 6 вес. % для СТО). По данным из гистограммы на рисунке 1 можно сделать вывод, что с точки зрения пористости оптимальной температурой термообработки композитов ВТО/В₂O₃ и СТО/В₂O₃ является 900 °С. При этом режиме получены минимальные значения водопоглощения для всех рассмотренных составов. Изменение концентрации легкоплавкой добавки в исследуемых образцах влияет на водопоглощение незначительно. Дальнейшие исследования структуры и электрических свойств проводились для композитов, синтезированных при температуре 900 °С, с содержанием В₂O₃ 1 вес. %.

На рисунке 2 представлены АСМ изображения топографии поверхности исследуемых композитов, синтезированных при температуре 900 °С, размеры сканов составили 10 × 10 мкм². Поверхность образца

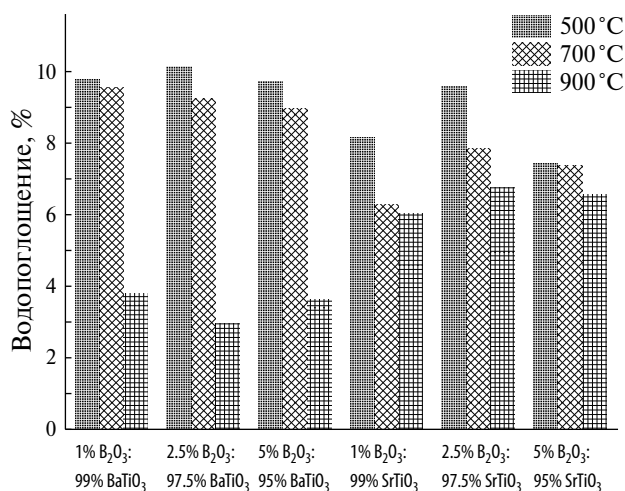


Рис. 1. Гистограммы водопоглощения композитов ВТО/В₂O₃ и СТО/В₂O₃, полученных при различных температурных режимах (состав указан в вес. %).

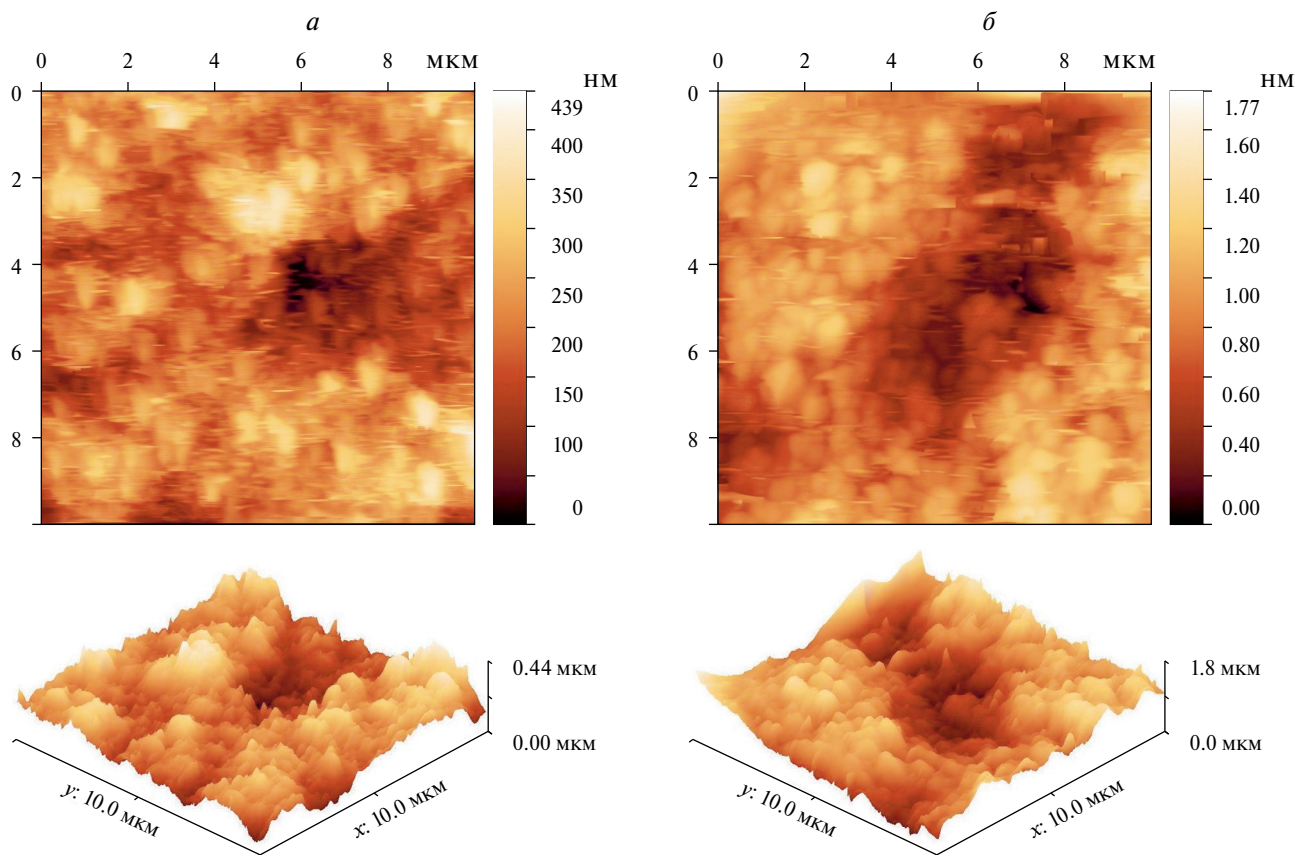


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности исследуемых композитов ВТО/ B_2O_3 (а) и СТО/ B_2O_3 (б), синтезированных при температуре 900 °С.

ВТО/ B_2O_3 имеет достаточно однородную для керамических материалов структуру без ярко выраженных дефектов, с характерными размерами гранул порядка 50 нм. Поверхность композита СТО/ B_2O_3 развита существенно сильнее: размеры зерен составляют порядка 100 нм, перепад высот достигает 1.8 мкм, что превышает аналогичную величину для титаната бария более, чем в 4 раза. Различия объясняются меньшей плотностью титаната стронция ($\sim 5 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ для СТО и $\sim 6 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ для ВТО), а также его более высокой термической стабильностью (температура плавления ВТО $\sim 1616^\circ\text{C}$, а СТО — 2080°C), что в итоге приводит к меньшей спекаемости при рассматриваемых температурах и, соответственно, большей пористости композита и большему водопоглощению.

На рисунке 3 представлены дифрактограммы образцов, полученных при температуре обжига 900 °С, с содержанием примеси B_2O_3 1 вес. %. Пунктирные линии соответствуют угловым положениям рефлексов для порошковых $BaTiO_3$ (PDF 66—0195) и $SrTiO_3$ (PDF 35—0734). По данным РФА композит ВТО/ B_2O_3 содержит кристаллический титанат бария тетрагональной симметрии с параметрами элементарной ячейки $c = 0.403 \text{ нм}$ и $a = b = 0.399 \text{ нм}$. Титанат стронция в композите СТО/ B_2O_3 имеет кубическую структуру с параметром ячейки $a = 0.39 \text{ нм}$. Оценка

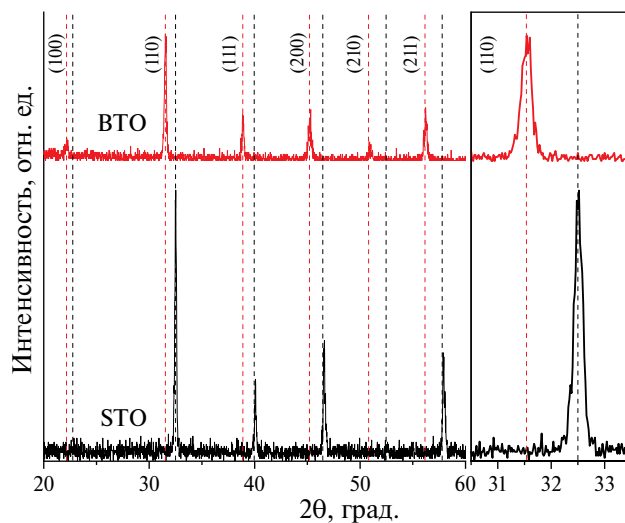


Рис. 3. Дифрактограммы композитов ВТО/ B_2O_3 и СТО/ B_2O_3 , синтезированных при температуре 900 °С.

областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения подтверждает выводы по результатам АСМ о размерах кристаллитов в исследуемых композитах: порядка 50 нм для ВТО/ B_2O_3 и 100 нм для СТО/ B_2O_3 .

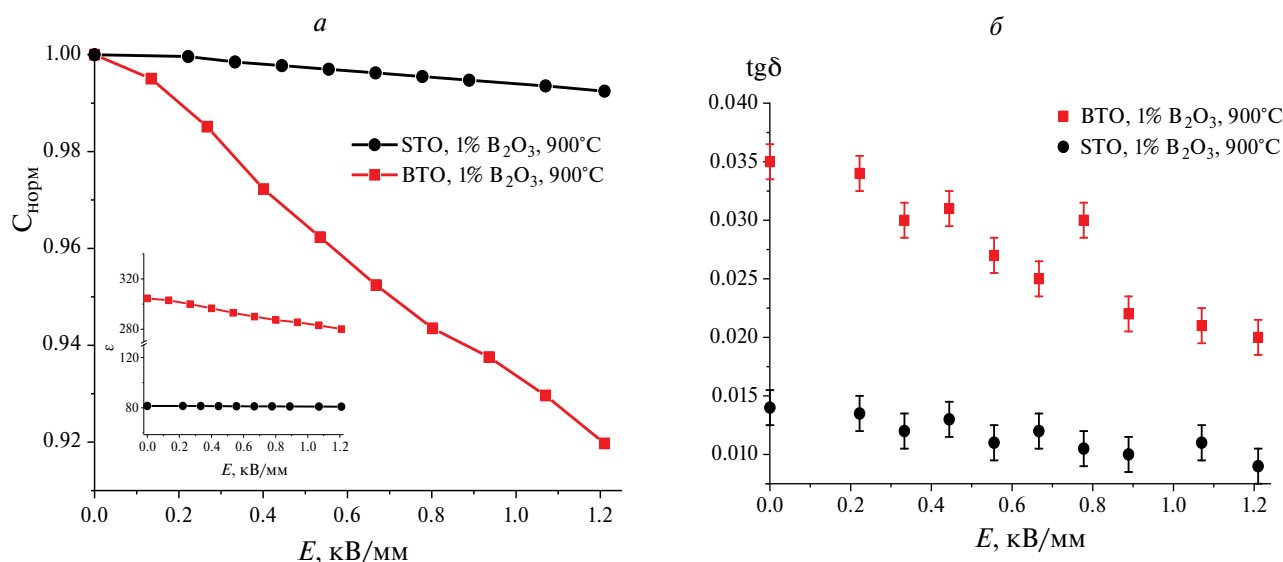


Рис. 4. Зависимости нормированной емкости конденсаторов и диэлектрической проницаемости (а), а также тангенса угла диэлектрических потерь (б) от напряженности управляющего поля, полученные для композитов ВТО/В₂O₃ и СТО/В₂O₃.

Данные рентгенофазового анализа позволяют сделать вывод о соответствии составов исследуемых композитов титанатам бария и стронция, отсутствии примесных кристаллических фаз полититанатов Ва и Sr, а также тройных соединений, кристаллизующихся в системах BaO (SrO)—TiO₂—B₂O₃.

На рисунке 4 представлены зависимости, нормированной на максимальное значение, емкости и тангенса угла диэлектрических потерь от напряженности управляющего поля для конденсаторов на основе композитов ВТО/В₂O₃ и СТО/В₂O₃, синтезированных при температуре 900 °С. Управляемость конденсаторов при напряженности управляющего поля 1.2 кВ·мм⁻¹ составила 1.087 (8.7%) для ВТО/В₂O₃ и 1.008 (0.7%) для СТО/В₂O₃. На вставке к рисунку 4а представлены значения диэлектрической проницаемости исследуемых образцов в зависимости от напряженности управляющего поля, рассчитанные из измеренных значений емкости. Как видно из рисунка 4а, исследуемые композитные материалы проявляют меньшие значения диэлектрической проницаемости по сравнению с объемным монокристаллом. Среди многих факторов, приводящих к снижению диэлектрической проницаемости композитов, обсуждаемых в литературе, основными считаются размеры кристаллических СЭ зерен [24], вторичные кристаллические фазы линейных диэлектриков, например полититанатов бария и стронция, возникновение которых возможно на этапе синтеза СЭ керамики [25], и концентрация линейной диэлектрической добавки в составе композита. В нашем случае, принимая во внимание данные по размерам кристаллических зерен, полученные методом АСМ, а также интенсивность и ширину рентгеновских рефлексов, можно сделать вывод о том, что малые

размеры кристаллических зерен и, следовательно, большое количество межзеренных границ являются основной причиной уменьшения величин диэлектрической проницаемости исследуемых композитов ВТО/В₂O₃ и СТО/В₂O₃ по сравнению с аналогичными значениями для объемных кристаллов. Полученные значения управляемости согласуются с существенно различными величинами диэлектрической проницаемости титанатов бария и стронция при комнатной температуре и позволяют рассчитывать на успешное формирование управляемых метаструктур на основе исследуемых композитов.

По характеру зависимостей $\text{tg } \delta(E)$, представленных на рисунке 4б, можно судить о механизмах потерь в сегнетоэлектрических материалах. Возрастное тангенса угла диэлектрических потерь с ростом напряженности управляющего поля в соответствии с моделью, предложенной в работе [26], объясняется фундаментальными потерями и/или остаточной поляризацией материала в параэлектрической фазе. Зависимости, характеризующиеся уменьшением $\text{tg } \delta$ с ростом напряженности управляющего поля, связывают с наличием в сегнетоэлектрических материалах заряженных дефектов [27]. Из графика видно, что в нашем случае $\text{tg } \delta$ уменьшается с ростом напряженности поля. Оценка потерь в металлических электродах, связанных с наличием скин-слоя, дает значение $\text{tg } \delta \sim 2 \cdot 10^{-3}$, что соответствует нижней границе тангенса угла диэлектрических потерь всей структуры на частоте 1 МГц. Таким образом, наблюдаемое поведение $\text{tg } \delta$ конденсаторов на основе СЭ композитов связано с потерями в самом исследуемом композите, что согласуется с расчетом функциональной зависимости $\text{tg } \delta$, представленной в [28]. Можно предположить, что для композита СТО/В₂O₃ потери определяются,

в основном, заряженными дефектами, в частности кислородными вакансиями, тогда как больший уровень потерь структуры ВТО/ B_2O_3 определяется как дефектами, так и тем, что в отличие от титаната стронция титанат бария находится в сегнетоэлектрической фазе при комнатной температуре [29].

Необходимо отметить, что в процессе измерений электрических характеристик исследуемых образцов при подаче на конденсатор управляющего напряжения вплоть до 1.2 кВ, соответствующего напряженности электрического поля $1.2 \text{ кВ} \cdot \text{мм}^{-1}$, токи утечки через конденсатор были менее порога чувствительности измерительного оборудования ($\sim 10^{-7} \text{ А}$), что позволяет рассчитывать на высокую электрическую прочность синтезированных композитных материалов. Исходя из данных измерений электрических характеристик плоскопараллельных конденсаторов на основе исследуемых композитов, сопротивление образцов может быть оценено как $R \cong 10^{11} \text{ Ом}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сегнетоэлектрические композиты, состоящие из титанатов бария и стронция и борного ангидрида, смешанных в различных пропорциях, успешно синтезированы методом низкотемпературного спекания. Структура, морфология поверхности и фазовый состав полученных образцов изучены методами атомно-силовой микроскопии и рентгенофазового анализа. Пористость композитов исследовалась весовым методом по водопоглощению. Электрические характеристики — диэлектрическая проницаемость, потери и управляемость образцов под действием внешнего электрического поля были исследованы на частоте 1 МГц.

Сравнительный анализ полученных данных позволяет сделать вывод о существенно разной как пористости, так и морфологии поверхности исследуемых композитов на основе BaTiO_3 и SrTiO_3 . По результатам исследований можно сделать вывод о том, что с точки зрения пористости оптимальной температурой термообработки композитов ВТО/ B_2O_3 и СТО/ B_2O_3 является 900°C . При этом режиме получены минимальные значения водопоглощения для всех рассмотренных составов. Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о соответствии составов исследуемых композитов титанатам бария и стронция и об отсутствии примесных кристаллических фаз.

Управляемость конденсаторов при напряженности управляющего поля $1.2 \text{ кВ} \cdot \text{мм}^{-1}$ составила 1.087 (8.7%) для ВТО/ B_2O_3 при уровне диэлектрических потерь, не превышающих 3.5%, и 1.008 (0.7%) для СТО/ B_2O_3 при потерях, меньше, чем 1.5%. Достигнутые в работе параметры соответствуют известным данным по управляемости для беспримесных керамических титанатов бария и стронция при аналогичной напряженности управляющего поля и незначительно уступают им по диэлектрическим потерям [30—32].

В итоге полученные значения управляемости при низком уровне диэлектрических потерь и высокой электрической прочности синтезированных СЭ композитных материалов позволяют рассчитывать на успешное формирование на их основе электрически управляемых метаструктур с новыми свойствами. По нашим данным, это первая успешная попытка низкотемпературного синтеза СЭ композита с совокупностью характеристик, перспективных для реализации метаматериалов на основе диэлектрических матриц с СЭ включениями с целью их применения в сверхвысокочастотном диапазоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках темы № 075-01438-22-07-FSEE-2022-0015.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Turpin J.P., Bossard J.A., Morgan K.L. et al. // Int. J. Antennas Propag. 2014. V. 2014. P. 429837.
2. Вендик И.Б., Вендик О.Г. // Техн. физика. 2013. Т. 58. № 1. С. 3; Vendik I.B., Vendik O.G. // Tech. Phys. 2013. V. 58. No. 1. P. 1.
3. Симовский К.Р. // Опт. и спектроск. 2009. Т. 107. № 5. С. 766; Simovski C.R. // Opt. Spectrosc. 2009. V. 107. No 5. P. 726.
4. Zhang F., Feng S., Qiu K. et al. // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. No. 9. Art. No. 091907.
5. Xiong H., Hong J.S., Luo C.M. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. No. 6. Art. No. 064109.
6. Yang Q., Zhang Y. // Electron. Lett. 2014. V. 50. No. 4. P. 290.
7. Gil M., Bonache J., Martin F. et al. // Metamaterials. 2008. V. 2. No. 4. P. 186.
8. Liu X., Liu H., Sun Q. et al. // Appl. Optics. 2015. V. 54. No. 11. P. 3478.
9. Xu W., Xie L., Ying Y. // Nanoscale. 2017. V. 9. No. 37. P. 13864.
10. Marqués R., Martin F., Sorolla M. Metamaterials with negative parameters: theory, design and microwave applications. N.J.: John Wiley and Sons Inc., 2008. 315 p.
11. Sherman V.O., Tagantsev A.K., Setter N. // Proc. 14th IEEE ISAF-04. (Lausanne, 2004). P. 33.
12. Вендик О.Г., Медведева Н.Ю., Зубко С.П. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 7. С. 1405; Vendik O.G., Medvedeva N.Y., Zubko S.P. // Phys. Sol. State. 2009. V. 51. No. 7. P. 1492.
13. Vial B., Hao Y. // Opt. Mater. Exp. 2021. V. 11. No. 5. P. 1457.
14. Jiang J., Fang R., Han J. et al. // Ferroelectrics. 2020. V. 568. No. 1. P. 79.
15. Zhang D., Lu P., Misra S. et al. // Adv. Opt. Mater. 2021. V. 9. No. 1. Art. No. 2001154.
16. Liu J., Wang X., Gao X. et al. // Appl. Mater. Today. 2020. V. 21. Art. No. 100856.

17. Tumarkin A., Tyurnina N., Tyurnina Z. et al. // Ferroelectrics. 2023. V. 605. No. 1. P. 105.
18. Tumarkin A., Tyurnina N., Tyurnina Z. et al. // Coatings. 2023. V. 13. No. 1. P. 117.
19. Peláiz-Barranco A. Advances in ferroelectrics. Norderstedt: Intechopen, 2012. 532 p.
20. Bharathi P., Varma K.B.R. // J. Electron. Mater. 2014. V. 43. P. 493.
21. Ozgul M., Kucuk A. // Ceram. Int. 2016. V. 42. No. 16. P. 19119.
22. Rhim S.M., Hong S., Bak et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 2000. V. 83. No. 5. P. 1145.
23. Teoh L.G., Lee Y.C., Huang et al. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2010. V. 7. Art. No. E71.
24. Zubko P., Catalan G., Tagantsev A.K. // Ann. Rev. Mater. Res. 2013. V. 43. P. 387.
25. Yudin P.V., Tagantsev A.K. // Nanotechnology. 2013. V. 24. No. 43. Art. No. 432001.
26. Vendik O.G., Ter-Martirosyan L.T., Zubko S.P. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. P. 993.
27. Tagantsev A.K. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 1182.
28. Вендик О.Г., Никольский М.А., Гашинова М.С. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. № 5. С. 20; Vendik O.G., Nikol'skii M.A., Gashinova M.S. // Tech. Phys. Lett. 2003. V. 29. No. 2. P. 130.
29. Tagantsev A.K., Sherman V.O., Astafiev et al. // J. Electroceram. 2003. V. 11. P. 5.
30. Коротков Л.Н., Толстых Н.А., Короткова Т.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1258; Korotkov L.N., Tolstykh N.A., Korotkova T.N. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 9. P. 1068.
31. Семёнов А.А., Дедык А.И., Пахомов О.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 3. С. 364; Semenov A.A., Dedyk A.I., Pakhomov O.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 3. P. 317.
32. Коротков Л.Н., Мандалави В.М., Короткова Т.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 9. С. 1173; Korotkov L.N., Mandalawi W.M., Korotkova T.N. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 9. P. 1074.

Ferroelectric composites BaTiO₃ and SrTiO₃ with a fusible additive B₂O₃

A. V. Tumarkin^{1,*}, O. Y. Sinelshchikova^{1,2}, D. I. Zigankova^{1,2}, N. G. Tyurnina², Z. G. Tyurnina^{1,2},
A. G. Gagarin¹, A. R. Karamov¹

¹ Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI", St. Petersburg, 197022, Russia

² Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199034, Russia

*e-mail: avtumarkin@yandex.ru

We presented the results of a study of the structural and electrical properties of ferroelectric composites based on barium and strontium titanates with the addition of boric anhydride synthesized by low-temperature sintering. The obtained materials are promising as a basis for the implementation of electrically controlled metamaterials with volumetric ferroelectric inhomogeneities.

Keywords: barium titanate, strontium titanate, ferroelectric composite, metamaterial

УДК 537.662

ВЛИЯНИЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА СТРУКТУРУ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНАТА БАРИЯ

© 2024 г. Л. Н. Коротков^{1*}, Н. А. Толстых¹, Н. Н. Бородин¹, М. А. Каширин¹, Р. Г. Анисимов¹,
С. В. Попов², М. А. Панкова³

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный технический университет», Воронеж, Россия

² Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования
«Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора
Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» Министерства обороны Российской Федерации», Воронеж, Россия

³ Федеральное государственное казенное образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский институт Министерства внутренних дел Российской Федерации», Воронеж, Россия

* E-mail: l_korotkov@mail.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Изучено влияние диоксида кремния на структуру и диэлектрические свойства керамического титаната бария. Полученные результаты показывают, что Si в концентрации до 1 мол. % входит в решетку BaTiO_3 с образованием твердого раствора $\text{BaTi}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$. Допирование титаната бария кремнием приводит к уменьшению размеров кристаллической ячейки, понижению температуры и небольшому размытию сегнетоэлектрического фазового перехода, а также появлению признаков релаксорного сегнетоэлектрика.

DOI: 10.31857/S0367676524050046, EDN: OXRQGO

ВВЕДЕНИЕ

Титанат бария (BaTiO_3) — один из наиболее известных сегнетоэлектриков, интерес к которому не ослабевает до настоящего времени [1–5]. Он образует твердые растворы с рядом оксидов, катионы которых входят либо в подрешетку Ba, либо в подрешетку Ti, например, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, [6, 7] и $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ [8, 9]. В настоящее время большинство твердых растворов на основе титаната бария хорошо изучены. Среди них, пожалуй, наименее исследованными оказались твердые растворы $\text{BaTi}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$, несмотря на то что композиты BaTiO_3 — SiO_2 достаточно широко используются для создания конденсаторной керамики, сочетающей высокие значения диэлектрической проницаемости и напряжения электрического пробоя [10–12]. Еще одним практическим аспектом, вызывающим интерес к системе титанат бария — оксид кремния являются устройства микро- и нанoeлектроники, а также микроэлектромеханические системы, в которых титанат бария интегрирован в кремниевый чип [14].

Известные в настоящее время результаты исследований системы BaTiO_3 — SiO_2 носят противоречивый характер. Например, в работе [13] сообщается, что диоксид кремния обволакивает гранулы BaTiO_3 , формируя структуру типа «ядро — оболочка». А при содержании SiO_2 , превышающем 20 мас. %, помимо

BaTiO_3 образуется в небольшом объеме соединение BaTiSiO_5 . Согласно [12], уже при концентрации SiO_2 около 1 мас. % наряду с фазой BaTiO_3 формируется соединение $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$.

По данным работы [15], в системе $(\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6})\text{TiO}_3$ — SiO_2 вместе со стеклообразной фазой диоксида кремния образуется твердый раствор $(\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6})\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$. При этом, уже при концентрации диоксида кремния 3 мас. % в исследуемой системе выделяется неизвестная примесная фаза. О возникновении твердого раствора $\text{BaTi}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ сообщается в [16].

Таким образом, несмотря на достаточно большое число публикаций, посвященных композитам на основе титаната бария и диоксида кремния, их твердые растворы до сих пор слабо изучены. В связи с вышеизложенным целью данной работы стало получение твердых растворов титаната бария — диоксида кремния и исследование их кристаллической структуры и диэлектрических свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ

Титанат бария модифицированный диоксидом кремния получали методом твердофазного синтеза. В качестве исходных компонентов использовали

Таблица 1. Структурные параметры составов $\text{BaTi}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$.

x , мол. %	x^* , мас. %	a , Å	c , Å	V , Å ³	$\alpha = c / a$	D , нм	ρ , г/см ³
0	0	3.995	4.033	64.367	1.00951	178	6.014
0.5	0.106	3.971	4.003	63.123	1.00806	164	6.131
1	0.213	3.974	3.997	63.123	1.00579	166	6.132
2	0.427	3.977	4.012	63.456	1.0088	162	6.102
5	1.071	3.973	4.008	63.265	1.0088	194	6.118

Примечание: x — предполагаемая мольная доля Si в твердом растворе $\text{BaTi}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$, выраженная в мол.%, x^* — доля SiO_2 в шихте (мас. %)

карбонат бария (BaCO_3), диоксид титана (TiO_2) и диоксид кремния (SiO_2) марки ЧДА. Расчет состава шихты проводили в предположении образования твердого раствора $\text{BaTi}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ с $x = 0.0; 0.5; 1; 20$ и 5%. Здесь x — предполагаемая мольная доля Si в твердом растворе $\text{BaTi}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$. Соответствующие концентрации SiO_2 в шихте в мас. % приведены в таблице 1. Твердофазный синтез осуществляли на воздухе при температуре 1350 °C в течение 2 ч.

Полученный материал механически перемалывали в планетарной мельнице DECO-PBM-V-OUL с использованием стаканов и шаров из оксида циркония в течение 4 ч. Затем заготовки образцов спрессовывали в форме дисков диаметром 10 и толщиной 1 мм, которые далее спекали при температуре 1000 °C в течение 2 ч.

Исследования структуры полученных образцов выполнены методом порошковой рентгеновской дифрактометрии при комнатной температуре с использованием дифрактометра Bruker D2 Phaser ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ — излучение). Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) в интервале температур 20—300 °C получены с помощью экспериментальной установки на основе измерителя иммитанса E7—20. Перед измерениями на большие поверхности образцов наносили токопроводящую пасту, которая после высыхания образовывала электроды. Образцы устанавливали во встроенную в термостат измерительную ячейку. Измерения проводили в ходе нагрева со скоростью 2—3 К/мин на частотах 25 Гц — 1 МГц. Погрешность измерения диэлектрической проницаемости не превышала 3%. Температуру в измерительной ячейке измеряли с помощью дифференциальной алюмель-хромелевой термопары. Погрешность измерения температуры не превышала ± 0.2 °C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ результатов рентгенодифракционного эксперимента (рис. 1) показал, что все синтезированные образцы при комнатной температуре обладают характерной для титаната бария структурой кристаллической решетки в ее тетрагональной модификации ($P4mm$). В составах, содержащих SiO_2 , наблюдается появление примесных фаз, которые

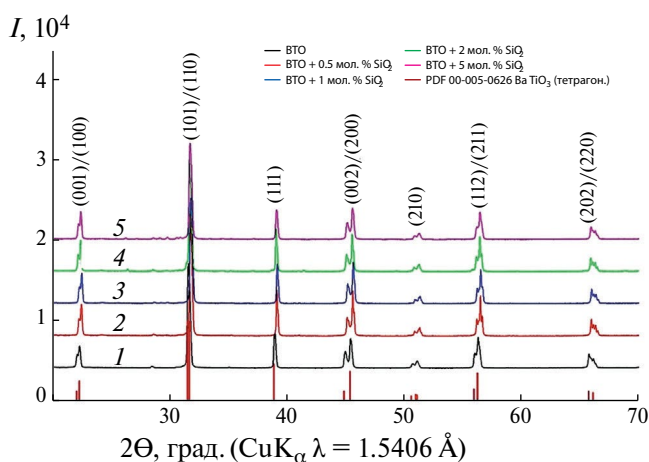


Рис. 1. Рентгенограммы, полученные для образцов системы $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$; с $x = 0.0$ (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 2.0 (4) и 5.0 мол. % (5).

не удалось идентифицировать из-за очень слабой интенсивности соответствующих им линий, регистрируемых в интервале углов $2\theta = 25^\circ - 31^\circ$. Анализ рентгеновских дифрактограмм позволил определить значения параметров тетрагональной кристаллической решетки (a и c), ее объем (V), степень тетрагональных искажений ($\alpha = c / a$), рентгеновскую плотность образцов (ρ) и средние размеры области когерентного рассеяния D .

Размеры областей когерентного рассеяния определены с использованием формулы Шеррера [17]:

$$D = A \lambda / B \cos \Theta, \quad (1)$$

где $A = 0.94$, λ — длина волны рентгеновского излучения, B — ширина рефлекса (111) на его полувысоте, Θ — угол дифракции. Полученные данные представлены в таблице 1.

Видно, что размеры D лежат в пределах 160—200 нм и не обнаруживают закономерного изменения при изменении концентрации x . Для составов $x < 1\%$ с ростом концентрации кремния наблюдается уменьшение параметров кристаллической ячейки (a и c) и ее объема V , сопровождающееся уменьшением степени тетрагональных искажений α и увеличением

рентгеновской (теоретической) плотности материала. Для титаната бария с содержанием кремния $x = 2$ и 5 мол. % параметры a , c , V и α несколько возрастают в сравнении с аналогичными для состава $x = 1$ мол. %, однако их зависимость от x становится слабой.

Уменьшение размеров кристаллической ячейки титаната бария, модифицированного кремнием, в случае составов с $x < 1$ мол. %, очевидно, обусловлено образованием твердого раствора $\text{BaTi}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$. По данным справочной литературы [18] для координационного числа 6 значения ионных радиусов Si^{4+} и Ti^{4+} составляют 0.54 и 0.75 Å, соответственно. Поэтому уменьшение размеров кристаллической ячейки для $x < 1$ мол. % уместно связать с вхождением ионов Si^{4+} в подрешетку титана. По-видимому, растворимость кремния в титанате бария с образованием твердого раствора замещения ограничивается ≈ 1 мол. % из-за существенного различия ионных радиусов Si^{4+} и Ti^{4+} .

Для составов $x = 2$ и 5 мол. % наблюдается некоторое увеличение размеров ячейки, что, очевидно, связано с процессами, требующими дополнительного изучения. При этом «избыточный» кремний, вероятно, локализуется на границах зерен в аморфном состоянии, а также участвует в образовании соединений типа $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ [12] или BaTiSiO_5 [12]. Объемы их фракций невелики, поэтому они не регистрируются в рентгенодифракционном эксперименте.

Рассмотрим диэлектрические свойства синтезированных материалов (рис. 2). В случае номинально чистого BaTiO_3 в окрестностях температуры перехода из тетрагональной сегнетоэлектрической в кубическую параэлектрическую фазу (температура Кюри $T_C = 131.5^\circ\text{C}$) наблюдается характерный пик диэлектрической проницаемости. Он несколько размыт, что, вероятно, обусловлено неоднородными упругими напряжениями в гранулах, появившимися в ходе интенсивного механического помола и частично сохранившимися после спекания.

Добавка оксида кремния приводит к заметному уменьшению величины диэлектрической проницаемости во всем доступном в эксперименте интервале температур и размытию максимума зависимости $\epsilon(T)$. По-видимому, это обусловлено как образованием твердого раствора $\text{BaTi}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$, так и возникновением прослойки аморфной фазы SiO_2 в межзеренном пространстве. Диэлектрическая проницаемость диоксида кремния (≈ 4.2) много меньше, чем титаната бария, поэтому аморфные прослойки SiO_2 ограничивают диэлектрический отклик материала, что наиболее заметно проявляется в окрестностях T_C . Наряду с этим, температура Кюри в кремний содержащих образцах лишь немного ($\approx 1\text{--}2^\circ\text{C}$) ниже в сравнении с T_C номинально чистого BaTiO_3 (табл. 2).

Для всех исследуемых материалов в широком интервале температур, лежащем выше T_C , кривые $\epsilon(T)$ удовлетворительно описываются законом Кюри — Вейсса [2]:

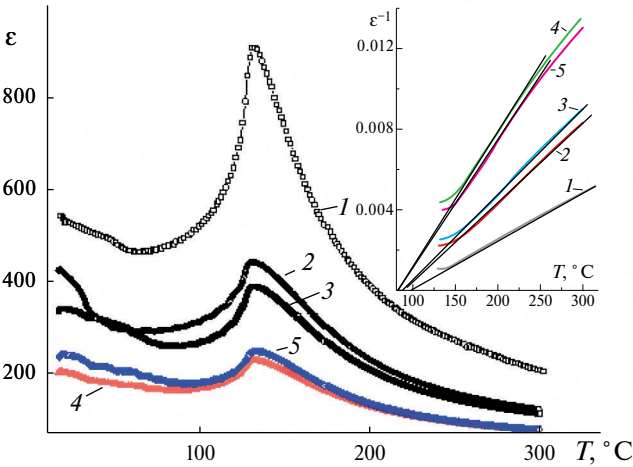


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для составов с концентрациями $x = 0.0$ (1), 0.5 (2), 1 (3), 2 (4) и 5 мол. % (5), полученные на частоте 1 кГц в ходе нагрева образцов. На вставке — соответствующие зависимости $\epsilon^{-1}(T)$.

$$\epsilon = \epsilon_\infty + C / (T - \theta), \tag{2}$$

где ϵ_∞ — не зависящая от температуры составляющая диэлектрической проницаемости, C и θ — соответственно константа и температура Кюри — Вейсса. Линейные зависимости $\epsilon^{-1}(T)$, изображенные на вставке к рисунку 2, подтверждают применимость соотношения (2) для описания температурных зависимостей диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе. Значения параметров закона Кюри — Вейсса — C и θ представлены в таблице 2. Можно констатировать, что с увеличением концентрации Si, как константа, так и температура Кюри — Вейсса уменьшаются.

Понижение температуры Кюри в допированном кремнием титанате бария, на первый взгляд, можно было бы связать с сжатием решетки подобно тому, как это происходит под действием гидростатического давления (P) в BaTiO_3 . Оценки величины давления P , необходимого для уменьшения параметров a и c до значений, соответствующих составу $\text{BaTi}_{0.995}\text{Si}_{0.005}\text{O}_3$ (табл. 1), дали $P \approx 2$ ГПа. (Для вычислений использовали заимствованные из [19] зависимости параметров решетки BaTiO_3 от давления P : $da/dp \approx 0.0075 \text{ Å/ГПа}$ и $dc/dp \approx 0.0186 \text{ Å/ГПа}$)

Таблица 2. Температура Кюри и параметры закона Кюри — Вейсса для составов $\text{BaTi}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$.

x , мол. %	T_C , °C	C , К	θ , °C
0	132.4	41271	93.5
0.5	131.0	24 000	87.3
1	131.4	22 400	85.0
2	131.5	15 400	81.8
5	132.5	15 400	82.8

При данной величине гидростатического давления можно было бы ожидать понижения T_C более чем на 100 °С [19], чего не наблюдается в эксперименте. Таким образом, можно констатировать, что сжатия решетки в результате введения примесных атомов и воздействия гидростатического давления существенно по-разному влияют на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода.

Исследования диэлектрического отклика на разных частотах выявили сильную дисперсию ϵ , как для номинально чистого, так и легированного кремнием титаната бария (рис. 3). Глубина дисперсии

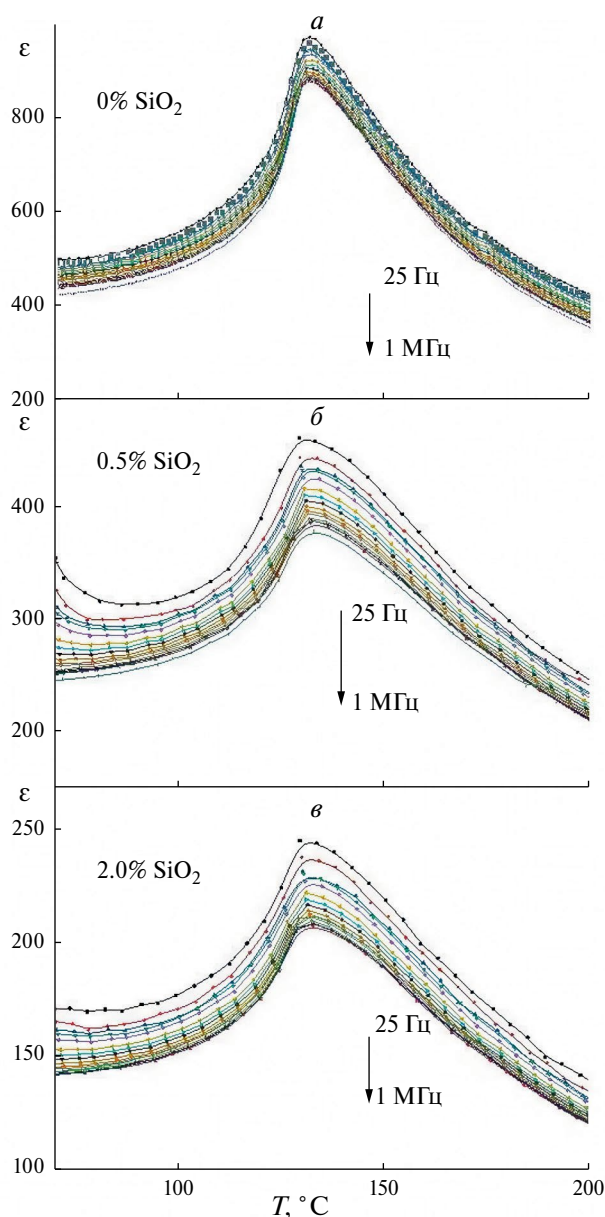


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для составов с концентрациями $x = 0.0$ (а), 0.5 (б), 2 мол. % (в), полученные на частотах 25 Гц — 1 МГц в ходе нагрева образцов.

диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon \approx \epsilon(25 \text{ Гц}) - \epsilon(1 \text{ МГц})$ зависит от температуры (рис. 4). В полярной фазе вклад в $\Delta\epsilon$ дает движение доменных и межфазных границ. Это подтверждается сильным возрастанием $\Delta\epsilon$ в окрестностях T_C и вблизи температуры перехода из тетрагональной в ромбическую фазу, реализующегося в BaTiO_3 около 10 °С [1–3]. В области сегнетоэлектрического фазового перехода отчетливо видны максимумы $\Delta\epsilon$, которые расположены на 1–2 °С ниже соответствующих T_C . Это обстоятельство свидетельствует о существенном вкладе динамики доменных границ в дисперсию диэлектрического отклика.

В случае номинально чисто BaTiO_3 выше T_C происходит быстрый спад $\Delta\epsilon$ с ростом температуры, тогда как в допированных кремнием образцах наблюдается относительно плавное убывание $\Delta\epsilon$ в достаточно широкой области температур. Размытие максимума $\Delta\epsilon$ в окрестностях T_C в допированных образцах, по-видимому, обусловлено вкладом релаксационной поляризации, характерной для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом [2].

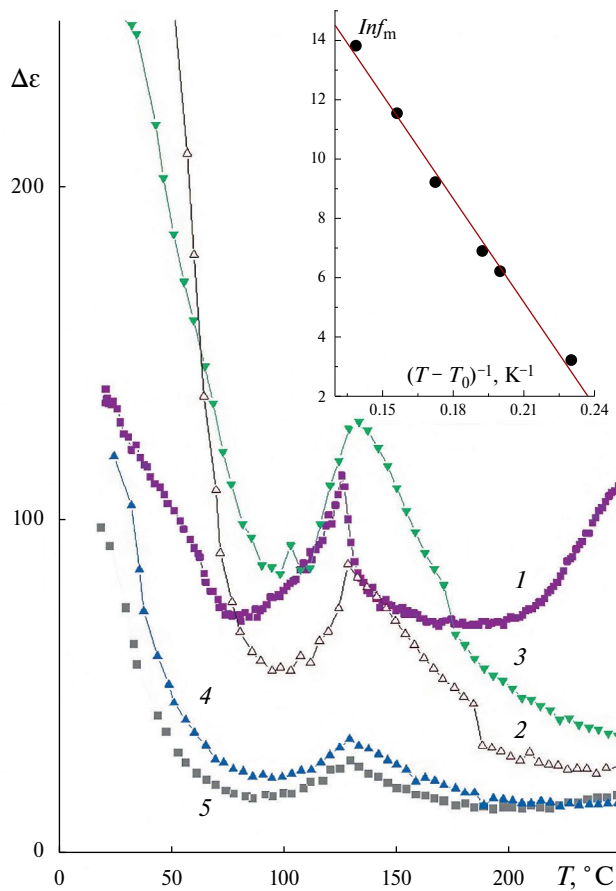


Рис. 4. Температурные зависимости $\Delta\epsilon$ для титаната бария, допированного оксидом кремния с $x = 0$ (1), 0.5 (2), 1 (3), 2 (4) и 5 мол. % (5). На вставке — зависимость $\ln f_m$ от $(T - T_0)^{-1}$.

В параэлектрической фазе выше 200 °С значительный вклад в дисперсию диэлектрического отклика в номинально чистом титанате бария дает механизм поляризации Максвелла — Вагнера, связанный с движением носителей заряда в межзеренном пространстве. Об этом косвенно свидетельствует возрастание $\Delta\epsilon$ с ростом температуры. Введение SiO_2 в BaTiO_3 ослабляет этот механизм благодаря уменьшению поверхностной проводимости зерен. Из рисунка 4 видно, что при температурах выше 200 °С глубина $\Delta\epsilon$ имеет тенденцию к уменьшению с ростом концентрации x .

Обратим внимание, что положение максимума ϵ для BaTiO_3 не зависит от частоты, тогда как в случае допированных SiO_2 образцов максимум ϵ смещается в сторону высоких температур с увеличением частоты измерительного электрического поля (рис. 3). Частоты f_m , соответствующие температурам максимума диэлектрической проницаемости (T_m) связаны эмпирическим законом Фогеля — Фулчера [20]:

$$f_m = f_0 \exp[-E / k(T_m - T_0)], \quad (3)$$

где k — постоянная Больцмана, T_0 — температура Фогеля — Фулчера, E и f_0 — параметры, имеющие размерность энергии и частоты, соответственно. Применимость закона Фогеля — Фулчера для описания зависимости положения максимума диэлектрической проницаемости на оси температур от частоты измерительного поля подтверждается линейной зависимостью $\ln f_m$ от $1/(T - T_0)$, изображенной на вставке к рисунку 4. Удовлетворительная аппроксимация экспериментальных данных для состава $\text{BaTi}_{0.99}\text{Si}_{0.01}\text{O}_3$ получена при следующих значениях параметров: $f_0 \approx 8 \cdot 10^{12}$ Гц, $T_0 \approx 392.7$ К и $E \approx 0.011$ эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов рентгенодифракционного эксперимента показал, что параметры кристаллической ячейки титаната бария (a и c), ее объем (V), а также степень ее тетрагональных искажений ($\alpha = c/a$) уменьшаются с увеличением содержания кремния при концентрациях $x \leq 1\%$. Это позволяет предположить, что при данных концентрациях x ионы Si^{4+} (ионный радиус 0.54 Å) замещают ионы Ti^{4+} (ионный радиус 0.75 Å) в решетке титаната бария с образованием твердого раствора $\text{BaTi}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$.

При концентрации $x \geq 1\%$ растворимость кремния в титанате бария, по-видимому, достигает насыщения. При этом «избыточный» кремний, очевидно, локализуется на границах зерен в аморфном состоянии. Это обуславливает заметные уменьшения величин диэлектрической проницаемости материала и константы Кюри — Вейсса, а также понижение температуры Кюри — Вейсса.

Допирование BaTiO_3 кремнием приводит к снижению температуры сегнетоэлектрического фазового

перехода приблизительно на 1—2 °С и появлению некоторых признаков релаксорного сегнетоэлектрика: наблюдается размытие максимума температурной зависимости диэлектрической проницаемости в окрестности T_C , появляется зависимость его положения от частоты измерительного поля, которая может быть удовлетворительно описана эмпирическим соотношением Фогеля — Фулчера.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект № FZGM-2023-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прокопало О.И., Фесенко Е.Г., Гавриляченко В.Г. и др. Титанат бария. Ростов-на-Дону.: Изд. РГУ, 1970. 214 с.
2. Смоленский Г.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971. 476 с.
3. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
4. Rabe K.M., Ahn C.H., Triscone J.-M. Physics of ferroelectrics: a modern perspective Berlin: Springer-Verlag, 2007. 388 p.
5. Толстых Н.А., Короткова Т.Н., Аль Джаафари Ф.Д. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 9. С. 1196; Tolstykh N.A., Korotkova T.N., Al' Dzhaafari F.D. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 9. P. 1086.
6. Lemanov V.V., Smirnova E.P., Syrnikov P.P., Tarakanov E.A. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. No. 5. P. 3151.
7. Gatea H.A., Shoja S.J., Albazoni H.J. // J. Miner. Met. Mater. Soc. 2023. V. 75. P. 4470.
8. Weber U., Greuel G., Boettger U. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 2001. V. 84. No. 4. P. 759.
9. Ciomaga C.E., Calderone R., Buscaglia M.T. et al. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2006. V. 8. No. 3. P. 944.
10. Jeon H.-P., Lee S.-K., Kim S.-W. et al. // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 94. No. 2—3. P. 185.
11. Wang J., Tang L., Shenn B., Zhai J. // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 2261.
12. Zhang Y., Cao M., Yao Z. et al. // Mater. Res. Bull. 2015. V. 67. P. 70.
13. Lu X., Tong Y., Talebinezhad H. et al. // Proc. 2017 ISAF IWATMD PFM. (Atlanta, 2017). P. 56.
14. Воротилов К.А., Мухомтов В.М., Сугов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. М.: Энергоатомиздат, 2011. 175 с.
15. Diao C., Liu H., Hao H. et al. // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 2261.
16. Al-jaafari F.M.D., Mohammed M.A., Shahad S.H. et al. // Ferroelectrics. 2023. V. 612. P. 144.

17. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 1961. 604 с.
18. <https://dpva.ru/Guide/GuidePhysics/Length/IonicRadius>.
19. Landolt-Börnstein. Group III Condensed Matter. V. 36A1. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011.
20. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 556 с.

Influence of silicon dioxide on the structure and dielectric properties of barium titanate

**L. N. Korotkov^{1,*}, N. A. Tolstykh¹, N. N. Borodin¹, M. A. Kashirin¹, R. G. Anisimov¹,
S. V. Popov², M. A. Pankova³**

¹ Voronezh State Technical University, Voronezh, 394026, Russia

² Military Educational and Scientific Centre of the Air Force N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin Air Force Academy, Voronezh, 394064, Russia

³ Voronezh Institute of the Ministry of Internal Affairs of Russia, Voronezh, 394065, Russia

*e-mail: l_korotkov@mail.ru

The influence of silicon dioxide on the structure and dielectric properties of ceramic barium titanate was studied. The obtained results show that Si in concentrations up to 1 mol. % enters to the BaTiO₃ lattice, forming the BaTi_{1-x}Si_xO₃ solid solution. Doping barium titanate with silicon leads to a decrease in the size of the crystal cell, a slight diffuseness of the ferroelectric phase transition, a decrease in its temperature and the appearance of signs of a relaxer ferroelectric.

Keywords: ferroelectric, solid solution, phase transition, dielectric permittivity

УДК 53.097:537.226.4

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ГИСТЕРЕЗИС В ПЛОТНОЙ И ПОРИСТОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКЕ СИСТЕМЫ ЦИРКОНАТ-ТИТАНАТ СВИНЦА

© 2024 г. Н. А. Швецова¹, И. А. Швецов¹, Е. И. Петрова¹, П. А. Абрамов¹,
М. Г. Константинова¹, А. Н. Рыбьянец^{1,*}

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

* E-mail: arybyanets@gmail.com

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Изучены особенности процессов переключения и электромеханического гистерезиса в пористой пьезокерамике системы ЦТС в сравнении с аналогичными процессами для плотной пьезокерамики одинакового состава. Показано, что различия в характере переключения плотной и пористой пьезокерамик обусловлены микро- и мезоструктурными особенностями пористой пьезокерамики.

Ключевые слова: сегнетокерамика, пористая пьезокерамика, переключение поляризации, электромеханический гистерезис, коэрцитивное поле

DOI: 10.31857/S0367676524050059, EDN: OXRCMG

ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрики представляют собой технологически важный класс материалов, которые используются в датчиках, исполнительных механизмах и ультразвуковых преобразователях [1, 2]. Одним из последствий переключения доменов в сегнетоэлектриках является возникновение сегнетоэлектрического гистерезиса. За исключением некоторых специальных применений электромеханический гистерезис нежелателен в высокоточных датчиках, исполнительных устройствах и конденсаторах [3, 4].

Таким образом, исследование электромеханического и сегнетоэлектрического гистерезиса может дать ценную информацию о различных физических процессах, происходящих в сегнетоэлектриках, например о релаксации пространственного заряда, процессе переориентации доменов, закреплении доменных стенок и упорядочении дефектов.

Интерес к пористой керамике в последние годы быстро возрос с увеличением спроса на особые свойства и характеристики, которые обычно не могут быть достигнуты их плотными аналогами [5–8]. Однако влияние пористости на поведение сегнетоэлектриков при переключении поляризации, которое является фундаментальным физическим процессом, определяющим их функциональные свойства, остается малоизученным. Частично это связано со сложным влиянием пористой микроструктуры

на локальное распределение электрического поля в этих материалах.

В предыдущих работах [9, 10] нами был предложен новый метод и представлены результаты исследования доменно-ориентационных и релаксационных процессов в сегнетомягкой пьезокерамике системы цирконат-титаната свинца (ЦТС) состава $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$ при воздействии слабых постоянных электрических полей, основанный на измерении и анализе пьезорезонансных спектров (PRAP) [11, 12]. Ожидается, что при высоких уровнях возбуждения пористые сегнетокерамики будут сильно нелинейными, в первую очередь, из-за особенностей микроструктуры и особенностей переключения доменов. Это может быть подтверждено измерением петель механической деформации (петли S - E) либо петель поляризации (петли P - E).

В настоящей работе исследованы особенности процессов переключения и электромеханического гистерезиса в пористой пьезокерамике системы ЦТС состава $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$ в сильных полях. Проведено сравнение с аналогичными процессами в плотной пьезокерамике одинакового состава.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования выбраны плотная и пористая пьезоэлектрические керамики системы

ЦТС состава $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$ с относительной пористостью 26% и размером пор от 10 до 20 мкм. Средние размеры зерен плотной и пористой пьезокерамики составляют 7.5 мкм и 3.5 мкм соответственно. Пористые образцы ЦТС были изготовлены методом выжигания порообразователя [13]. Плотные образцы ЦТС того же химического состава были изготовлены традиционным методом спекания.

Для экспериментов использовались поляризованные и неполяризованные диски из пористой и плотной пьезокерамики. Пьезокерамические элементы поляризовались на воздухе путем приложения к электродам, нанесенным методом вжигания серебряной пасты, постоянного электрического поля ($\sim 1 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$) при нагреве выше температуры Кюри ($\sim 340^\circ \text{C}$) и охлаждении под полем до комнатной температуры. Исследованная сегнетоэлектрическая керамика системы ЦТС принадлежит ромбоэдрической границе области морфотропного фазового перехода и характеризуется наличием как тетрагональных 180° - и 90° -ных, так и ромбоэдрических 180° -, 71° -, 109° -ных доменов. При поляризации пьезокерамики все 180° -ные переориентации доменов реализуются полностью, а отличные от 180° -ных — лишь частично. Первоначальная поляризация пьезокерамики может приводить к смещению и искажению петель гистерезиса (P - E) и деформации (S - E), но позволяет проанализировать и определить основные параметры процессов переключения [14].

Сегнетоэлектрические петли электрического смещения (поляризации) и деформации регистрировались в биполярных электрических полях в диапазонах 0 — $5 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ и частот 0.01 — 5 Гц с использованием синусоидальной формы сигнала. Измерения и анализ проводились с помощью системы электромеханических измерений (STERNV) и программы характеристики электромеханического отклика (STEP) от TASI Technical software Inc. [11], сочетающих моделирование механического и электрического поведения сегнетоэлектрических материалов в области сильных электрических полей. STERNV включает в себя измерительные компоненты, необходимые для выполнения исследования электромеханического отклика в области сильных электрических полей с использованием программы STEP. Основные компоненты STERNV включают корпус с блокировками, схему Сойера—Тауэра, с электроникой защитой от высокого напряжения, контактный измеритель деформации (DVRT) с разрешением 10 нм, АЦП и ЦАП напряжения для управления и контроля процесса измерений и усилитель напряжения.

В модуле сегнетоэлектрического анализа STEP используются общие модели, применяемые к сегнетоэлектрическим материалам [15, 16]. Модель, используемая в STEP для аппроксимации зависимости электрического смещения D от электрического поля E , предложенная Ченом и др. [15], представляет поляризацию P как функцию электрического поля E .

Для большинства известных материалов диэлектрическая проницаемость материала намного больше, чем диэлектрическая проницаемость свободного пространства, и предположение $D = P$ является очень хорошим приближением. Данные, полученные с помощью STEP, обычно представляют электрическое смещение D , поэтому вместо поляризации используется электрическое смещение D (то есть $D = f(E)$). Модифицированная модель Пикетта и Форсайта [16] использовалась для моделирования поведения сегнетоэлектрика путем добавления коэрцитивного поля. При аппроксимации петель деформации (петли S - E) в присутствии гистерезиса STEP использует уравнения для деформации $S_{\text{AVG}} = QD^2$ (среднее значение) и $S_{\text{HYST}} = a_1 D + a_2 D^3 + a_3 D^5$ (значение с учетом гистерезиса), где Q — электрострикционная постоянная, D — электрическое смещение, a_i — коэффициенты в разложении, а также модель Чена и др. [15], чтобы найти общее уравнение деформации как функции электрического поля, которое моделирует форму петли «бабочка».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены петли гистерезиса плотных и пористых образцов пьезокерамики, полученные на частоте 0.1 Гц. Результаты анализа STEP показывают, что значения коэрцитивного поля, остаточного электрического смещения и смещения насыщения намного меньше, а петля гистерезиса более насыщена для пористых материалов. Фактически, значение коэрцитивного поля E_c составляет $0.95 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ и $0.87 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ для плотных и пористых образцов соответственно. Значения остаточного электрического смещения D_r и смещения насыщения D_s составляют $0.327 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ и $0.328 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ для плотных образцов и $0.19 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ и $0.193 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ для пористых образцов. Различие в величинах D_r и D_s плотной и пористой керамики пропорционально пористости образцов ($p = 26\%$), которая снижает значение поляризации ($P = D$, поскольку $D = \epsilon_0 E + P$ и ϵ_0 очень мала).

Отмеченное уменьшение коэрцитивного поля для пористой пьезокерамики связано с особенностями микро- и доменной структуры пористой пьезокерамики [17]. Частичное снятие механического зажатия квазистержневого пьезокерамического каркаса пористой пьезокерамики в поперечном направлении и изменение размера зерен пористой пьезокерамики способствуют поворотам отличных от 180° -ных доменов и приводят к уменьшению коэрцитивного поля.

Для оценки влияния частоты переполаризующего поля на процессы переключения были измерены петли гистерезиса плотной и пористой пьезокерамики на разных частотах. На рисунке 2 в качестве примера представлены петли гистерезиса для плотных и пористых образцов пьезокерамики, полученные на частоте 1 Гц.

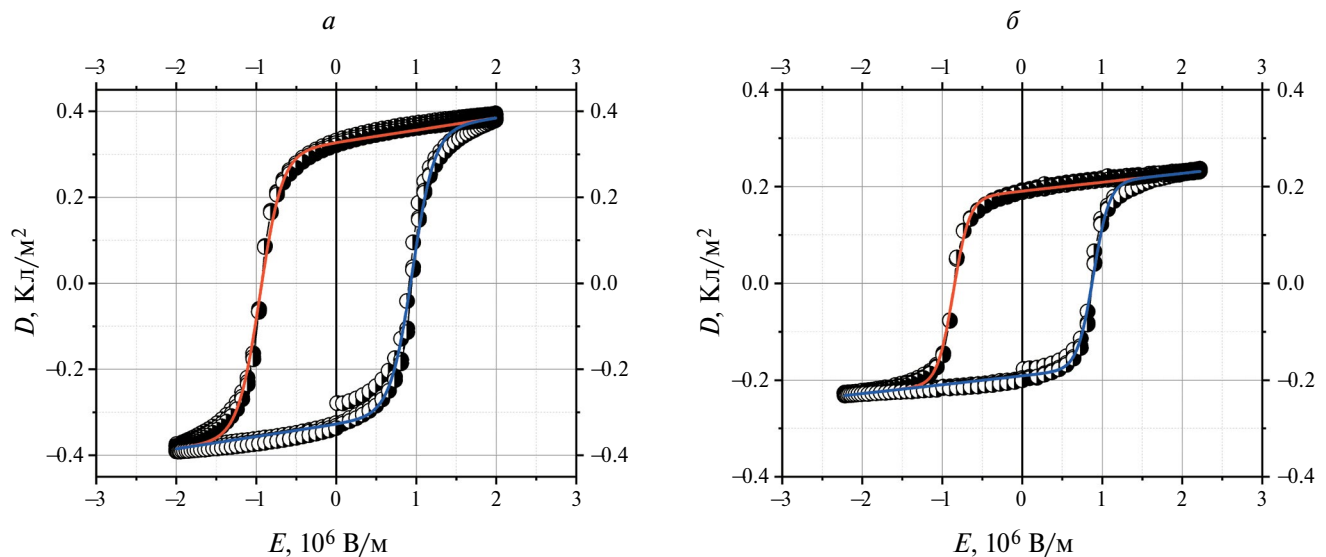


Рис. 1. Петли гистерезиса, полученные для плотной (а) и пористой (б) пьезокерамики на частоте 0.1 Гц.

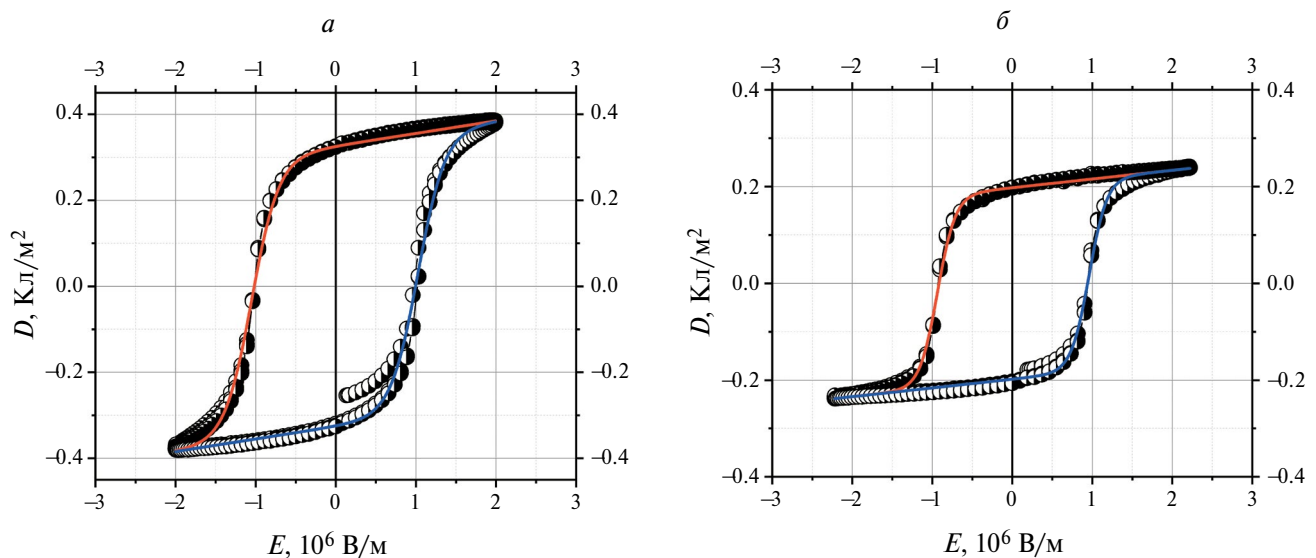


Рис. 2. Петли гистерезиса, полученные для плотной (а) и пористой (б) пьезокерамики на частоте 1 Гц.

Как и при измерении на частоте 0.1 Гц, значения коэрцитивного поля, остаточного электрического смещения и смещения насыщения, измеренные на частоте 1 Гц, для пористой пьезокерамики значительно меньше, чем для плотной. При этом величина коэрцитивного поля E_C составляет $1.05 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ и $0.95 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ для плотных и пористых образцов пьезокерамики соответственно. Значения остаточного электрического смещения D_r и смещения насыщения D_S составляют $0.325 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ и $0.327 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ для плотных образцов и $0.198 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ и $0.199 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ для пористых образцов пьезокерамики.

На рисунках 3 и 4 показаны соответствующие петли деформации плотной и пористой пьезокерам, полученные на частотах 0.1 и 1 Гц, в зависимости

от величины приложенного электрического поля. В обоих случаях при воздействии сильного электрического поля достигается полное переключение поляризации, о чем свидетельствует характерная форма петель деформации («бабочка»). Из рисунков 3 и 4 видно, что образцы пористой пьезокерамики демонстрируют высокие значения индуцированной электрическим полем деформации S , сравнимые с деформациями плотной пьезокерамики. Кроме того, петли S - E («бабочки») как для пористой, так и плотной пьезокерамики несколько смещены относительно нулевого поля и имеют заметную асимметричную форму. Асимметрия петель S - E на рисунках

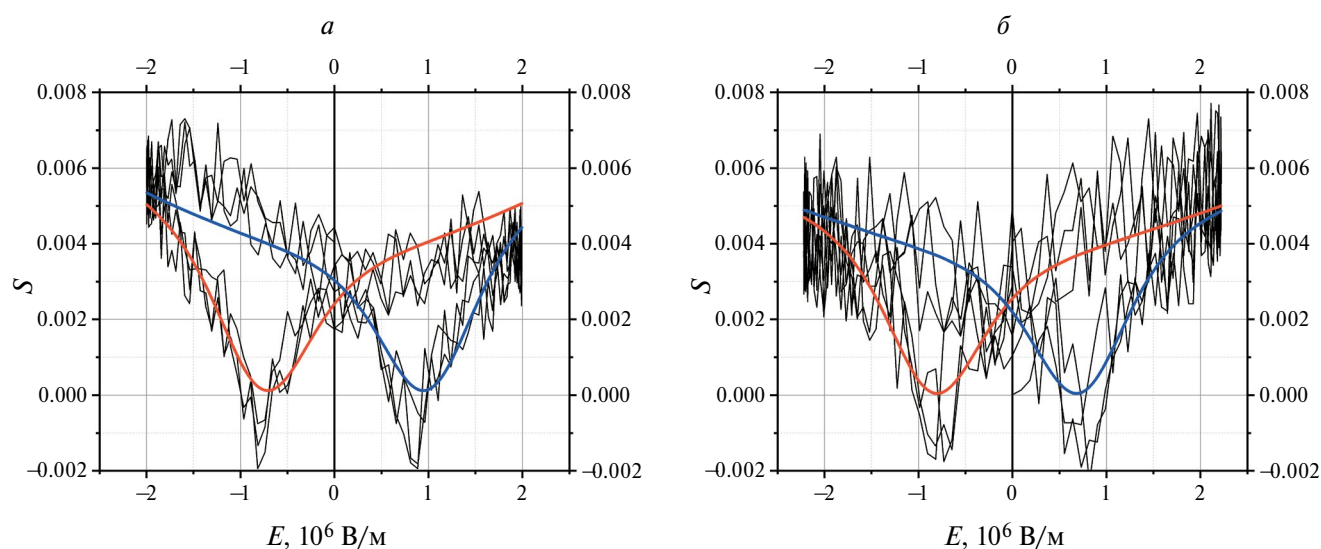


Рис. 3. Деформации, индуцированные сильным электрическим полем (петли S - E), для плотной (а) и пористой (б) пьезокерамики, измеренные на частоте 0.1 Гц.

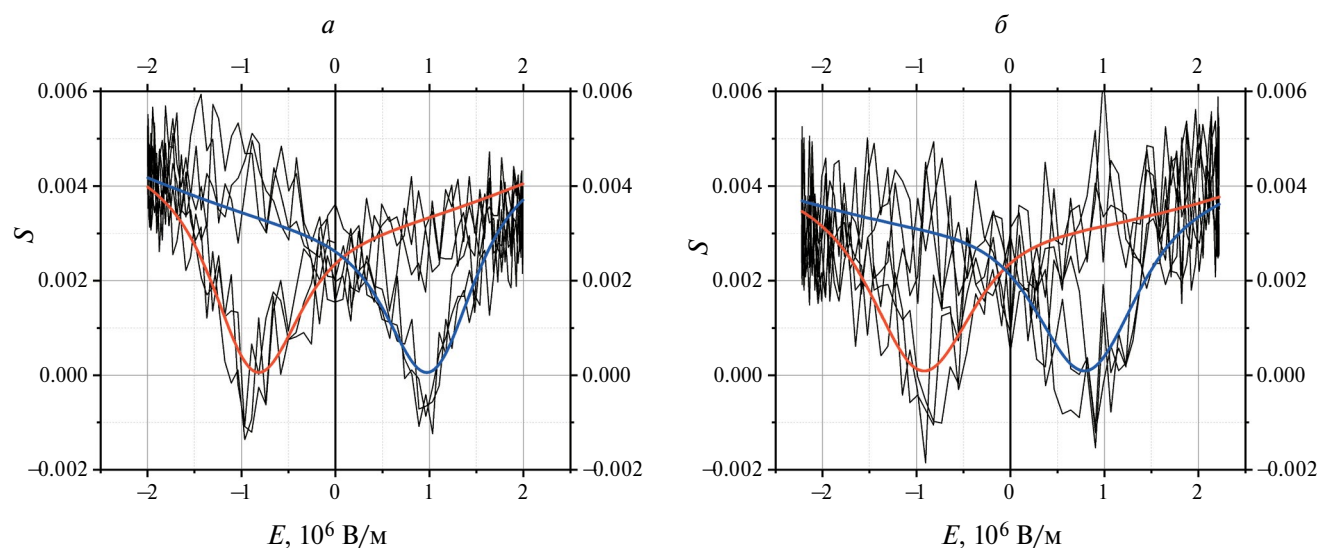


Рис. 4. Деформации, индуцированные сильным электрическим полем (петли S - E), для плотной (а) и пористой (б) пьезокерамики, измеренные на частоте 1 Гц.

3 и 4, вероятно, связана с тем, что образцы пористой пьезокерамики приобретают некоторую остаточную поляризацию вследствие предварительного циклирования при меньших значениях электрического поля. Тем не менее, зависимости S - E можно надежно использовать для получения численных значений параметров, характеризующих нелинейные свойства пористых сегнетоэлектриков.

Максимальные значения индуцированной электрическим полем относительной деформации S , сопровождающей переключение поляризации для плотной и пористой пьезокерамики на частоте 0.1 Гц,

составляют 0.005 и 0.0049 соответственно. Соответствующие значения S , измеренные при частоте 1 Гц (рис. 3), равны 0.004 и 0.0039 соответственно. Следует отметить, что деформации, индуцированные электрическим полем в процессе реполяризации керамики, практически одинаковы для пористой и плотной пьезокерамики и уменьшаются с ростом частоты в обоих случаях.

Таким образом, можно утверждать, что, несмотря на меньшие значения остаточной поляризации и поляризации насыщения, относительные деформации S при переключении плотной и пористой

пьезокерамики приблизительно одинаковы. Это связано с обнаруженным нами ранее [13] равенством прямого и обратного пьезомодулей d_{33} пористой и плотной пьезокерамик, обусловленным микро- и мезоструктурными особенностями пористой пьезокерамики, а именно, наличием жесткого трехмерного пьезокерамического каркаса с квазистержневой структурой в направлении остаточной поляризации пьезоэлектрического элемента. Дополнительные измерения петель гистерезиса и деформации показали, что обнаруженные особенности переключения и электромеханического гистерезиса пористой пьезокерамики сохраняются во всем исследованном диапазоне частот (0.01—5 Гц) и электрического поля ($\pm 5 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ петель сегнетоэлектрического гистерезиса и деформации с использованием программы характеристики электромеханического отклика (СТЕР) позволил получить набор параметров, характеризующих процессы переключения и электромеханического гистерезиса пористой и плотной пьезокерамики состава $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$, и понять влияние пористости на полевые отклики поляризации и деформации сегнетоэлектрических материалов в области сильных электрических полей.

В результате исследования установлено, что пористая пьезокерамика, несмотря на значительно меньшие значения остаточной поляризации и поляризации насыщения, демонстрирует высокие значения индуцированной электрическим полем деформации, сравнимые с аналогичными для плотной керамики. Показано, что различия в поведении плотной и пористой пьезокерамики при переключении обусловлены микро- и мезоструктурными особенностями пористой пьезокерамики.

Полученная информация дает более полное понимание электромеханических свойств пористых сегнетоэлектрических материалов, что поможет в будущих усилиях по разработке сегнетоэлектрических материалов для пьезоэлектрических датчиков, приводов, систем сбора энергии и ультразвуковых преобразователей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего

образования РФ (Государственное ассигнование в сфере научной деятельности № FENW-2023-0015/ (Г30110/23-08-ИФ)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scott J.F. // Science. 2007. V. 315. No. 5814. P. 954.
2. Kim T.Y., Kim S.K., Kim S.W. // Nano Convergence. 2018. V. 5. P. 30.
3. Damjanovic D. // In: The Science of Hysteresis. UK: Elsevier Inc., 2005. P. 337.
4. Damjanovic D. // Rep. Prog. Phys. 1998. V. 61. P. 1267.
5. Schultheiß J., Roscow J.I., Koruza J. // Phys. Rev. Materials. 2019. V. 3. Art. No. 084408.
6. Rybyanets A.N. // In: Advances in Porous Ceramics. N.Y.: Nova Science Publishers Inc., 2017. P. 53.
7. Shvetsova N.A., Shvetsov I.A., Lugovaya M.A. et al. // J. Adv. Dielectrics. 2022. V. 12. No. 2. Art. No. 2160006.
8. Rybyanets A.N., Naumenko A.A., Lugovaya M.A., Shvetsova N.A. // Ferroelectrics. 2015. V. 484. No. 1. P. 95.
9. Shvetsov I.A., Petrova E.I., Shvetsova N.A. et al. // Ferroelectrics. 2020. V. 561. No. 1. P. 69.
10. Швецов И.А., Швецова Н.А., Петрова Е.И. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 9. С. 1355. Shvetsov I.A., Shvetsova N.A., Petrova E.I. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 9. P. 1383.
11. www.tasitechnical.com.
12. Rybyanets A., Kushkuley L., Eshel Y., Nasedkin A. // Proc. IEEE Ultrasonics Symposium. (Vancouver, 2006). Acc. No. 9474463. P. 1533.
13. Rybyanets A.N. // IEEE Trans. UFFC. 2011. V. 58. No. 7. P. 1492.
14. Fabbri G., Galassi C., Craciun F. // Ferroelectrics. 2003. V. 293. P. 291.
15. Chen D.Y., Azuma M., McMillan L.D., Paz de Araujo C.A. // IEEE Int. Symp. Applications of Ferroelectrics. (University Park, 1994). P. 25.
16. Piquette J.C., Forsythe S.E. // J. Acoust. Soc. Amer. 1997. V. 101. P. 289.
17. Shvetsova N.A., Petrova E.I., Lugovaya M.A. et al. // Ferroelectrics. 2022. V. 591. No. 1. P. 143.

Switching processes and ferroelectric hysteresis in dense and porous piezoceramics of the lead zirconate-titanate system

**N. A. Shvetsova¹, I. A. Shvetsov¹, E. I. Petrova¹, P. A. Abramov¹, M. G. Konstantinova¹,
A. N. Rybyanets^{1,*}**

¹Southern Federal University, Institute of Physics, Rostov-on-Don, 344090, Russia

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

The features of switching processes and electromechanical hysteresis in porous piezoceramics of the lead zirconate-titanate system are studied in comparison with dense piezoceramics of the same composition. It was shown that the differences in switching behavior between dense and porous piezoceramics are due to the specific features of the domain structure and microstructure of porous piezoceramics.

Keywords: ferroelectric ceramics, porous piezoceramics, polarization switching, electromechanical hysteresis, coercive field

УДК 538.975

ВЛИЯНИЕ МОЛЬНОГО ОТНОШЕНИЯ $\text{Sr}:\text{Bi}:\text{Ta}$ В ПЛЕНКАХ ТАНТАЛАТА ВИСМУТА-СТРОНЦИЯ $\text{Sr}_y\text{Bi}_{2+x}\text{Ta}_2\text{O}_9$ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. Д. А. Киселев^{1,2}, Е. А. Куртева², А. В. Семченко³, А. А. Бойко⁴,
Л. В. Судник⁵, Г. В. Чучева^{1,*}

¹ Фрязинский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук», Фрязино, Россия

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

³ Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины, Гомель, Республика Беларусь

⁴ Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого, Гомель, Республика Беларусь

⁵ Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа, Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством, Минск, Республика Беларусь

* E-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Золь-гель методом получены поликристаллические тонкие пленки танталата висмута-стронция $\text{Sr}_y\text{Bi}_{2+x}\text{Ta}_2\text{O}_9$ с различным молярным отношением $\text{Sr}:\text{Bi}:\text{Ta}$. Установлено формирование фазы со структурой перовскита. Фазовые переходы подтверждены методом диэлектрической спектроскопии. В режиме спектроскопии переключения поляризации получены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса, подтверждающие сегнетоэлектрическую природу синтезированных пленок $\text{Sr}_y\text{Bi}_{2+x}\text{Ta}_2\text{O}_9$.

Ключевые слова: пленки танталата висмута-стронция, стехиометрия, структура перовскита, поляризация, сегнетоэлектрические свойства, петли пьезоэлектрического гистерезиса

DOI: 10.31857/S0367676524050064, EDN: OXNQID

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время применение сегнетоэлектрических пленок в микроэлектронике становится все более распространенным [1–3]. Существует растущий спрос на multifunctional сегнетоэлектрические керамические материалы для устройств, таких как оптические датчики и преобразователи, энергонезависимая память. Применение сегнетоэлектрических пленок в микро- и наноэлектронике основано на явлении переключения сегнетоэлектрической поляризации и наличия высоких значений диэлектрической проницаемости. Сегнетоэлектрические запоминающие устройства с произвольным доступом (FRAM) привлекают большое внимание из-за их потенциальных преимуществ, таких как энергонезависимость, неограниченные циклы записи и низкая потребляемая мощность, радиационная стойкость [4, 5]. Двухслойные тонкие пленки перовскита, такие как $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ и $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ и т. д. (отвечают всем вышеперечисленным требованиям) недавно исследованы на предмет приложения в энергонезависимых FRAM.

Среди них соединения $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) и $\text{Sr}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_7$ (SBTN) являются наиболее перспективными для FRAM [6]. Установление возможности регулирования сегнетоэлектрических свойств пленок на основе SBT посредством изменения стехиометрического соотношения компонентов, материала подложки и параметров синтеза (в случае золь-гель метода — это тип исходных реактивов, особенности прохождения гидролиза, температура обработки и т. д.) является актуальной научной задачей. Кроме того, важность исследования определяется перспективностью этих наноструктур для развития элементной базы современных сенсорно-информационных систем, миниатюризации и улучшения характеристик ячеек энергонезависимой памяти.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Тонкие пленки танталата висмута-стронция получены с использованием в качестве исходных компонентов хлоридов металлов класса ОСЧ. Процентное

содержание солей стронция, висмута, тантала и растворителя в составе исходных растворов определялось исходя из стехиометрической формулы синтезируемой сегнетоэлектрической пленки. Применение золь-гель метода позволяет сформировать сегнетоэлектрическую пленку со структурой перовскита при температуре отжига 700—750 °С.

Использование методики отдельного гидролиза [7, 8] хлорида стронция, хлорида висмута и хлорида тантала для приготовления исходных растворов позволяет избежать технологических трудностей, связанных с одновременным проведением гидролиза для различных металлоорганических соединений указанных металлов, поскольку они характеризуются различными скоростями прохождения реакции. В других случаях трудно подобрать общий растворитель, практически невозможно добиться гомогенности исходного золя, существенно снижаются сроки его хранения.

Взвешивание исходных компонентов проводили с использованием портативных лабораторных весов OHAUS SPU123 серии Scout Pro с дискретностью до 0.001 г. Для повышения однородности приготовляемых растворов и, как следствие, повышения однородности сегнетоэлектрических пленок, после смешивания исходных компонентов проводилась ультразвуковая обработка на ультразвуковой установке УЗО-44-М1 с частотой 40 кГц в течение 20—40 мин.

Золь наносился на установке SOG Semix TR8171-UD (Германия) методом центрифугирования. Перед нанесением пленок поверхность подложки подвергалась термической обработке, чтобы улучшить адгезию за счет увеличения смачиваемости поверхности нижнего электрода.

После нанесения золя пластины проходили последовательную термообработку при 100—150 °С, 200—250 °С, 300—350 °С по 60 с. Для испарения растворителя и усиления поликонденсационных процессов, образования пространственной структуры перовскита с последующим уплотнением применялся двухстадийный отжиг: первый в атмосфере кислорода при температуре 650 °С в течение 30 мин и второй при температуре 780 °С в течение 30 мин на воздухе. В качестве подложки использовался монокристаллический кремний с платиновым слоем. Стадии нанесения, сушки и пиролиза повторялись до достижения желаемой толщины. Для исследования свойств сегнетоэлектрических пленок синтезированы трехслойные SBT-пленки. Таким образом, получены следующие составы: 1 — $\text{Sr}(\text{Bi}_{3.4}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$ (мольное отношение Sr:Bi — 0.64); 2 — $\text{Sr}_{0.4}(\text{Bi}_{3.4}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$ (Sr:Bi — 0.42); 3 — $\text{Sr}_{0.3}(\text{Bi}_{3.5}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$ (Sr:Bi — 0.36).

Изучение фазового состава синтезированных пленок танталата висмута-стронция, полученных золь-гель методом, проведено путем рентгенофазового анализа на дифрактометре ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) в режиме отражения (геометрия Брегга — Брентано). Морфология поверхности и процессы переключения поляризации

тонких пленок SBT исследовались на сканирующих зондовых микроскопах Ntegra Prima (NT-MDT SI, Россия) и MFP-3D (Oxford Instruments Asylum Research) в режимах силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) и Кельвин моды (КМ) с использованием кантилевера марки Asytec-02 (Oxford Instruments Asylum Research). Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса получены в режиме DART-PFM вблизи контактного резонанса системы «кантилевер — образец» (~ 1.1 МГц), после чего скорректированы с помощью модели простого гармонического осциллятора [9]. Переменное напряжение составляло 1—2 В, постоянное напряжение варьировалось в диапазоне от –25 В до +25 В с шагом 1.25 В. Времена подачи импульса постоянного напряжения и регистрации сигнала пьезоэлектрического отклика после снятия напряжения составляли 12.5 мс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены рентгенограммы SBT-пленок с разным мольным отношением Sr: Bi: Ta, полученных золь-гель методом. Пленки показали поликристаллическую природу с ориентацией (115), что предпочтительно для сегнетоэлектрических свойств [10]. Однако кроме фазы SBT в пленках присутствуют примеси других фаз, в том числе фазы пироклора.

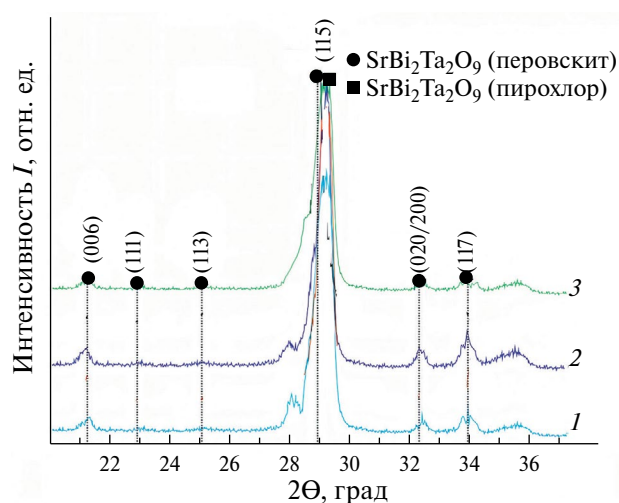


Рис. 1. Рентгенограммы SBT-пленок с разным мольным соотношением Sr:Bi:Ta: 1 — $\text{Sr}(\text{Bi}_{3.4}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$; 2 — $\text{Sr}_{0.4}(\text{Bi}_{3.4}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$; 3 — $\text{Sr}_{0.3}(\text{Bi}_{3.5}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$.

На рисунке 2 представлены зависимости диэлектрической проницаемости от температуры и изображения петлей гистерезиса SBT-пленок, полученных золь-гель методом, с разным мольным соотношением Sr: Bi: Ta. Как следует из рисунка 2а, максимальной диэлектрической проницаемостью и самой высокой температурой Кюри характеризуется образец состава

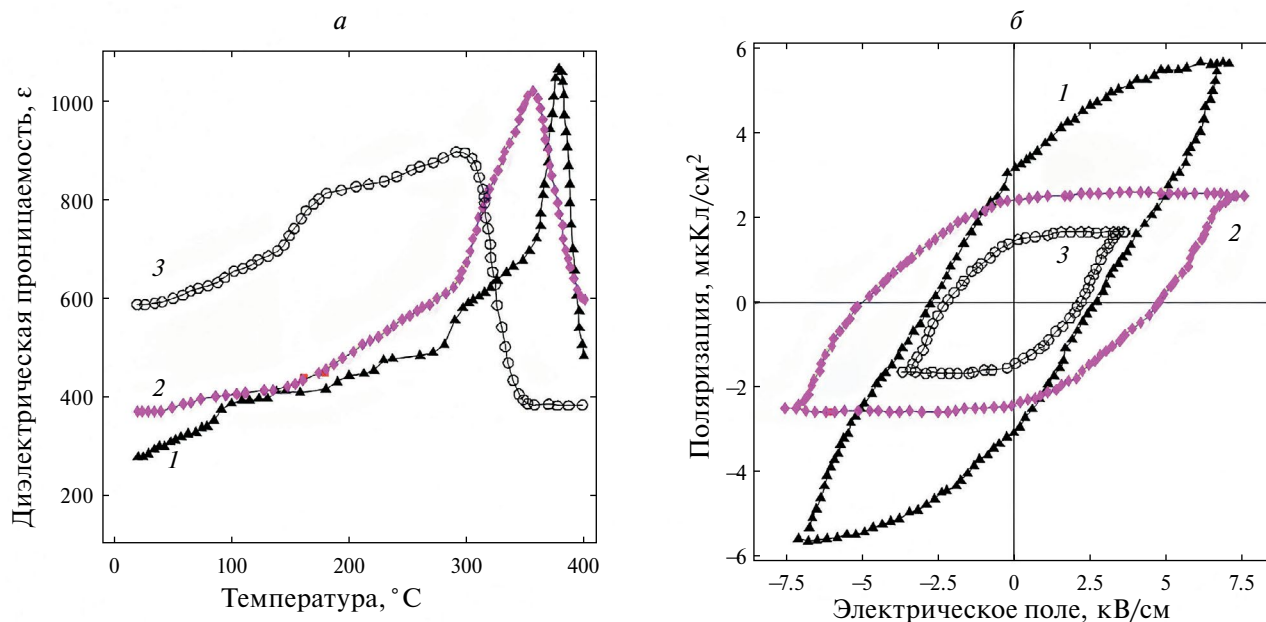


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости на частоте 1 кГц (а) и полевые зависимости поляризации (б) для SBT-пленок, полученных золь-гель методом, с разным мольным соотношением Sr:Bi:Ta: 1 — $\text{Sr}(\text{Bi}_{3.4}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$; 2 — $\text{Sr}_{0.4}(\text{Bi}_{3.4}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$; 3 — $\text{Sr}_{0.3}(\text{Bi}_{3.5}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$.

$\text{Sr}(\text{Bi}_{3.4}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$. Увеличение остаточной поляризации ($P_{\text{ост}}$) и коэрцитивного поля ($E_{\text{коэр}}$) в полученных золь-гель методом SBT-пленках происходит при приближении стехиометрического соотношения между компонентами к расчетному, что ведет к формированию структуры перовскита (рис. 1). В этом случае, «рабочим» ионом, обеспечивающим поляризационные свойства SBT-структур, является ион стронция. При снижении его содержания ниже теоретически рассчитанного значения остаточной поляризации $P_{\text{ост}}$ резко падает (рис. 2б, образец $\text{Sr}_{0.3}(\text{Bi}_{3.5}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$), что делает менее эффективным использование SBT-структур данного состава в качестве конденсаторных пленок в энергонезависимой памяти.

Изображения поверхности синтезированных пленок SBT с различным отношением Sr:Bi показаны на рисунках 3а–в. Как видно из представленных сканов, SBT-пленки морфологически равномерные, зерна имеют сферическую форму, посторонние загрязнения и включения на поверхности пленок отсутствуют. Согласно статистическому анализу наибольшей шероховатостью ($R_z = 35$ нм, $R_a = 27$ нм) обладает пленка состава $\text{Sr}(\text{Bi}_{3.4}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$ (рис. 3а, мольное отношение Sr:Bi = 0.64). Средний размер ее кристаллитов составляет 280 нм. Для состава, близкого к стехиометрическому ($\text{Sr}_{0.4}(\text{Bi}_{3.4}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$, Sr:Bi = 0.42, рис. 3б), наблюдается уменьшение значений параметров шероховатости поверхности $R_z = 20$ нм, $R_a = 15$ нм и среднего размера зерен $r = 150$ нм. Пленка танталата висмута-стронция с дефицитом ионов стронция ($\text{Sr}_{0.3}(\text{Bi}_{3.5}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$, Sr:Bi = 0.36, рис. 3в) имеет следующие характеристики поверхности: $R_z = 20$ нм, $R_a = 15$ нм и средний размер зерен $r = 130$ нм.

Сегнетоэлектрические свойства тонких пленок SBT исследовались в режиме силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика и Кельвин моды. На рисунках 3г–е представлены изображения поверхностного потенциала для SBT-пленок с различным мольным содержанием Sr:Bi после предварительной поляризации постоянным напряжением ± 10 В в режиме СМП. Монодоменные области создавались путем сканирования поверхности пленки постоянным напряжением, подаваемым на проводящий кантилевер, который играл роль верхнего электрода. Таким образом, потенциалом создавались две поляризованные области: «светлая область» — поляризация при +10 В (направление вектора поляризации — вниз, от поверхности пленки к подложке) и «темная область» — поляризация при –10 В (направление вектора поляризации — вверх, от подложки к поверхности пленки). Для бессвинцовых пленок на основе SBT выявлена практически полная и однородная поляризованность по площади приложения постоянного напряжения, что имеет существенное значение в свете перспектив их практического применения.

Для анализа полученных экспериментальных данных предложена следующая методика расчета величины индуцированной поляризации (потенциала). На рисунке 4а показаны профили сигнала потенциала, проведенные посередине сканов, представленных на рисунках 3г–е для пленок SBT с различным мольным отношением Sr:Bi: 0.64, 0.42 и 0.36, соответственно. Обращает на себя внимание сильная асимметрия в величине сигнала поверхностного потенциала для областей, поляризованных при

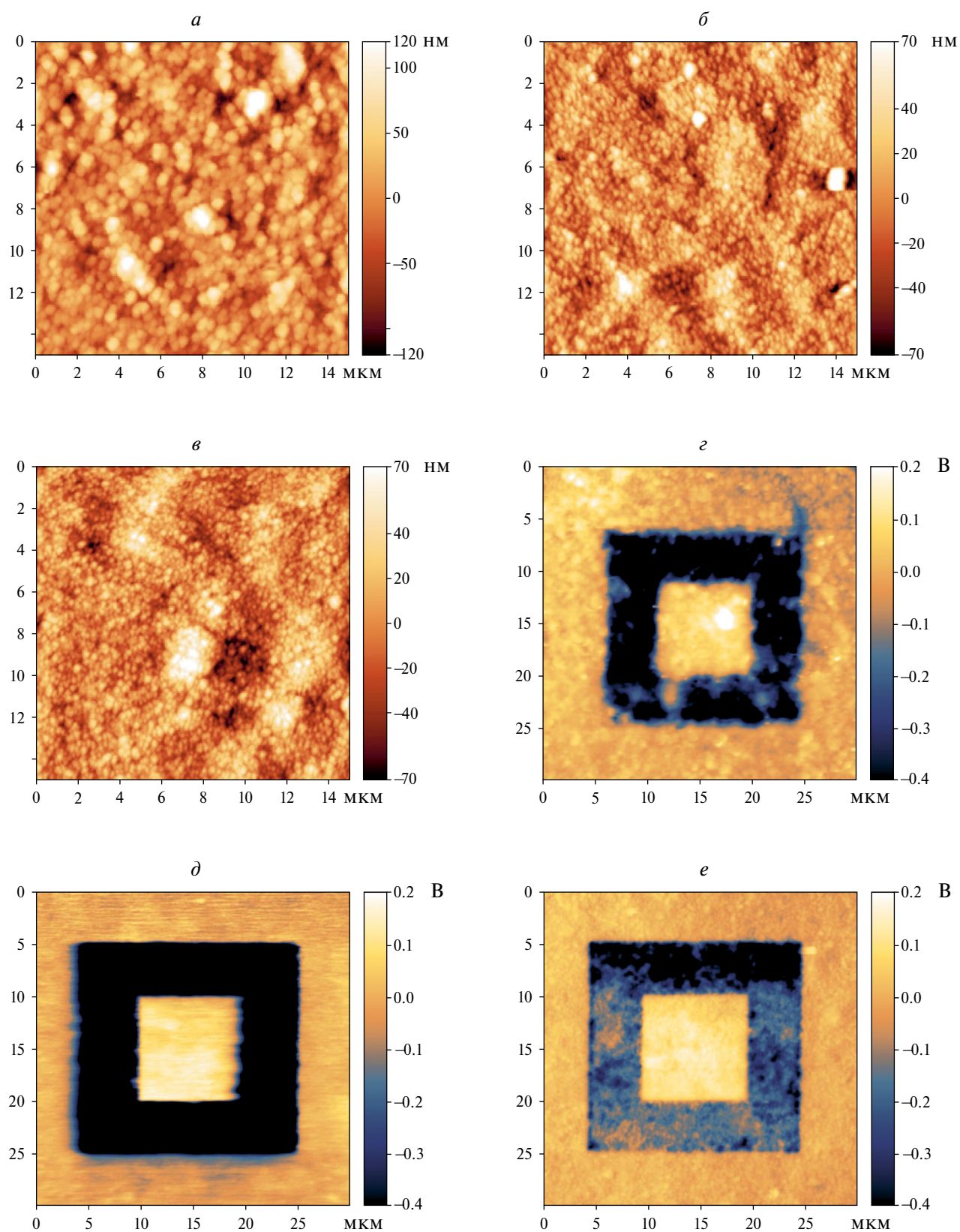


Рис. 3. Топография (а, б, в) и сигнал поверхностного потенциала (г, д, е) после предварительной поляризации (темный квадрат при -10 В, светлый $+10$ В) для пленок: а, г — $\text{Sr}(\text{Bi}_{3.4}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$; б, д — $\text{Sr}_{0.4}(\text{Bi}_{3.4}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$; в, е — $\text{Sr}_{0.3}(\text{Bi}_{3.5}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$.

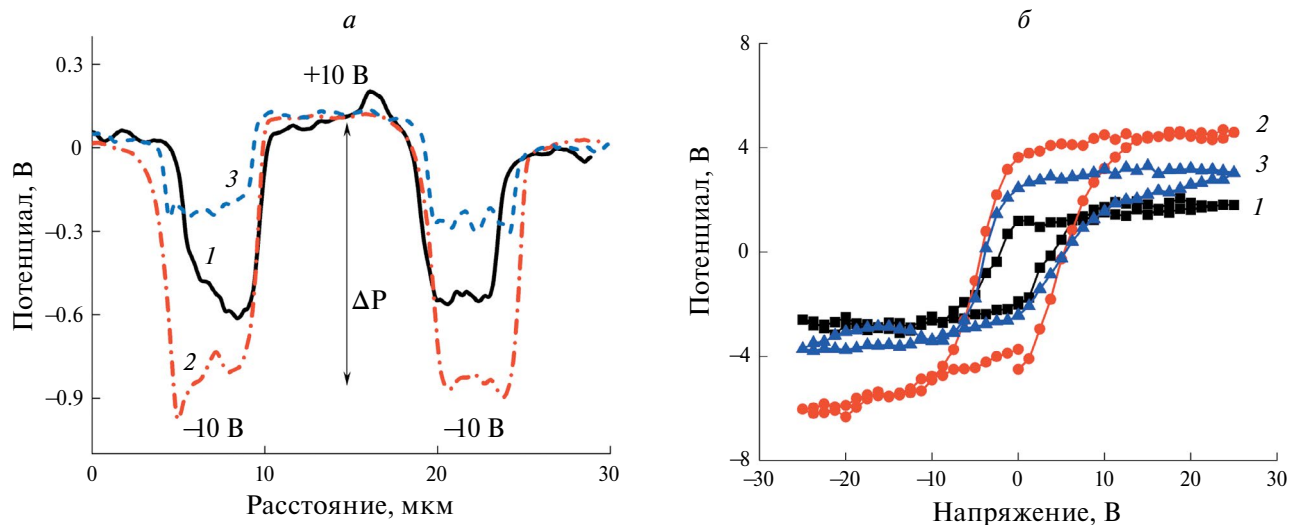


Рис. 4. Профили сигнала поверхностного потенциала (а), проведенные посередине изображений на рисунке 3 (правая колонка), изображения петель пьезоэлектрического гистерезиса (б) для SBT-пленок с разным молярным соотношением Sr:Bi:Ta: 1 — $\text{Sr}(\text{Bi}_{3.4}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$; 2 — $\text{Sr}_{0.4}(\text{Bi}_{3.4}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$; 3 — $\text{Sr}_{0.3}(\text{Bi}_{3.5}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$.

+10 В и –10 В, относительно неполяризованного участка пленки.

Величину остаточного индуцированного потенциала (ΔP) мы определяли по высоте «ступени» между положительно и отрицательно поляризованными областями. Из анализа полученных изображений установлено, что состав близкий к стехиометрическому $\text{Sr}_{0.4}(\text{Bi}_{3.4}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$ (молярное отношение Sr:Bi = 0.42) обладает наибольшим значением потенциала после поляризации $\Delta P = 1$ В (рис. 4а, кривая 2). Наименьшее значение остаточной поляризации ($\Delta P = 0.37$ В) имеет пленка с дефицитом ионов стронция $\text{Sr}_{0.3}(\text{Bi}_{3.5}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$ (рис. 4а, кривая 3). Для пленки, содержащей существенный избыток стронция $\text{Sr}(\text{Bi}_{3.4}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$, значения ΔP составили 0.65 В (рис. 4а, кривая 1).

На рисунке 4б показаны изображения локальных петель пьезоэлектрического гистерезиса, подтверждающие переключение сегнетоэлектрической поляризации в наномасштабе. Наблюдается также тенденция к увеличению сигнала пьезоэлектрического отклика ($3.6 \text{ пм} \cdot \text{В}^{-1}$) и величины напряжения переключения 4.8 В (напряжение, при котором сигнал пьезоотклика равен 0) для стехиометрического состава $\text{Sr}_{0.4}(\text{Bi}_{3.4}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$ (молярное отношение Sr:Bi = 0.42), что коррелирует с результатами, представленными на рисунках 2б и 3г—3е. Более «сегнетомягкими» оказались составы с избытком стронция $\text{Sr}(\text{Bi}_{3.4}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$: напряжение переключения в них составило 3 В, а для $\text{Sr}_{0.3}(\text{Bi}_{3.5}\text{Ta}_{2.8})\text{O}_9$ —4.5 В. Таким образом, результаты, полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа (локальные измерения), согласуются, например, с данными диэлектрических петель гистерезиса (макроскопические свойства) (рис. 2б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Золь-гель методом получены поликристаллические тонкие пленки танталата висмута-стронция $\text{Sr}_y\text{Bi}_{2+x}\text{Ta}_2\text{O}_9$ с различным молярным отношением Sr:Bi:Ta. Экспериментально установлено, что температура фазового перехода, диэлектрическая проницаемость, остаточная поляризация, средний размер зерен зависят от отношения Sr:Bi. При этом в пленках с меньшими значениями размера зерен наблюдаются более высокие значения остаточной поляризации и температуры Кюри.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-49-10014, <https://rscf.ru/project/23-49-10014/>) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Т23РНФ-147).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muralt P., Polcawich R.G., Trolrier-McKinstry S. // MRS Bulletin. 2009. V. 34. P. 658.
2. Qiu Y., Gigliotti J.V., Wallace M. et al. // Sensors. 2015. V. 15. No. 4. P. 8020.
3. Aabid A., Raheman M.A., Ibrahim Y.E. et al. // Sensors. 2021. V. 21. No. 2. P. 4145.
4. Abdullaev D.A., Milovanov R.A., Volkov R.L. et al. // Russ. Technol. J. 2020. V. 8. No. 5. P. 44.
5. Попов В.П., Антонов В.А., Тихоненко Ф.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 6. С. 867; Popov V.P., Antonov V.A., Tikhonenko F.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No 6. P. 760.
6. Li S., Wang Y., Yang M. et al. // Mater. Adv. 2022. V. 3. No. 14. P. 5735.

7. *Semchenko A.V., Ayvazyan G.Y., Malyutina-Bronskaya V.V. et al. // Photonics. 2023. V. 10. P. 845.*
8. *Semchenko A.V., Sidsky V.V. et al. // Materials. 2021. V. 14. P. 1694.*
9. *Bian J., Xue P., Zhu R. et al. // Appl. Mater. Today. 2020. V. 21. Art. No. 100789.*
10. *Zanetti S.M., Bueno P.R., Leite E. et al. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. No. 6. P. 3416.*

Influence of the molar ratio Sr:Bi:Ta in bismuth-strontium tantalum films $\text{Sr}_y\text{Bi}_{2+x}\text{Ta}_2\text{O}_9$ on structure and electrophysical properties

D. A. Kiselev^{1,2}, E. A. Kurteva², A. V. Semchenko³, A. A. Boiko⁴, L. V. Sudnik⁵, G. V. Chucheva^{1,*}

¹ *Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics (Fryazino Branch), Russian Academy of Sciences, Fryazino, 141190, Russia*

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

³ *F. Skorina Gomel State University, Gomel, 246028, Belarus*

⁴ *Sukhoi State Technical University of Gomel, Gomel, 246746, Belarus*

⁵ *Powder Metallurgy Institute, Research Institute of Impulse Processes with Pilot Production, Minsk, 220034, Belarus*
* *e-mail: gvc@ms.ire.rssi.ru*

Polycrystalline thin films of bismuth-strontium tantalum $\text{Sr}_y\text{Bi}_{2+x}\text{Ta}_2\text{O}_9$ with different molar ratio Sr:Bi:Ta were obtained by sol-gel method. The formation of a phase with a perovskite structure has been established. Phase transitions have been confirmed by dielectric spectroscopy. In the mode of polarization switching spectroscopy, remnant piezoelectric hysteresis loops were obtained, which confirms the ferroelectric nature of the synthesized $\text{Sr}_y\text{Bi}_{2+x}\text{Ta}_2\text{O}_9$ films.

Keywords: bismuth-strontium tantalate film, stoichiometry, perovskite structure, polarization, ferroelectric property, piezoelectric hysteresis loop

УДК 53.097:537.226.4

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ГИСТЕРЕЗИС И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ В СЛАБЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

© 2024 г. И. А. Швецов¹, Н. А. Швецова¹, Е. И. Петрова¹, А. Н. Резниченко^{1,*},
Д. И. Макарьев¹, А. Н. Рыбнянец¹

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

*E-mail: anrez@sfedu.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Изучены пьезоэлектрическая релаксация и гистерезиса в пьезокерамике на основе системы цирконата-титаната свинца в области слабых электрических полей. Выполнен анализ полевых и временных зависимостей комплексного пьезоэлектрического модуля $|d_{31}|$ с использованием метода и программы анализа пьезорезонансных спектров. Предложена физическая интерпретация полученных результатов.

Ключевые слова: гистерезис, сегнетокерамика, пьезорезонансный спектр, релаксация, комплексный пьезоэлектрический модуль, доменные стенки

DOI: 10.31857/S0367676524050079, **EDN:** OXKECR

ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов переполяризации и доменно-ориентационных явлений в сегнетоэлектрических керамиках при воздействии постоянного электрического поля имеет важное значение как для характеристики материалов, так и для создания ультразвуковых преобразователей, пьезоэлектрических датчиков и актюаторов со стабильным и прогнозируемым откликом [1]. Одним из последствий переключения доменов в сегнетоэлектриках является возникновение сегнетоэлектрического гистерезиса. За исключением применений в устройствах памяти, которые основаны на переключении поляризации и гистерезисных соотношениях поляризации и электрического поля, гистерезис нежелателен в высокоточных датчиках, исполнительных устройствах и конденсаторах. Движение отличных от 180° -ных доменных стенок [2] определяет пьезоэлектрические свойства во многих сегнетоэлектрических керамиках. Следствием необратимой составляющей этого движения является нелинейный и гистерезисный пьезоэлектрический отклик даже при относительно небольших внешних электрических полях и давлениях [3].

Понимание механизмов электромеханического и сегнетоэлектрического гистерезиса представляет собой важную и сложную задачу как с практической, так и с теоретической точек зрения. Общепринятые

методы исследования зависимостей свойств сегнетоэлектриков от внешнего приложенного поля (измерение петель гистерезиса и деформации, реверсивной диэлектрической проницаемости и пр.) с использованием стандартного оборудования и теоретических моделей [4–6] широко используются для определения коэрцитивного поля и остаточной поляризации, а также для изучения доменно-ориентационных процессов в сильных электрических полях. Однако, как было отмечено в [7–9], стандартные методы неэффективны при исследовании переходных процессов и релаксационных явлений в пьезоэлектрической керамике в области слабых электрических полей, критически важных для практического использования в устройствах. Следует отметить также, что стандартные методы исследования не позволяют определить комплексные характеристики, ответственные за электромеханические потери в сегнетоэлектрической керамике, а также их полевые зависимости.

В предыдущих работах [8, 9] нами предложен новый метод, основанный на периодическом измерении и анализе спектров пьезоэлектрического резонанса, и представлены результаты исследования доменно-ориентационных и релаксационных процессов в сегнетомягкой пьезокерамике системы цирконата-титаната свинца (ЦТС) состава $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.53}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$ при воздействии слабого постоянного электрического поля.

В настоящей работе представлены результаты исследования процессов пьезоэлектрической релаксации и гистерезиса в сегнетокерамике на основе твердых растворов системы ЦТС состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ при воздействии слабых постоянных электрических полей, меньших коэрцитивного. Полевые и временные зависимости действительной и мнимой частей комплексного пьезоэлектрического модуля $|d_{31}|$ исследованной пьезокерамики в области слабых постоянных электрических полей получали с помощью последовательных прецизионных измерений и анализа пьезорезонансных спектров для радиальной моды колебаний тонких пьезокерамических дисков с использованием метода и программы анализа пьезорезонансных спектров (PRAP) [10, 11].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования выбрана пьезоэлектрическая керамика системы ЦТС состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$. Для экспериментов использовались тонкие диски толщиной 0.25 мм и диаметром 12 мм из пьезокерамики, спеченной традиционным способом. Пьезокерамические элементы с электродами, нанесенными методом вжигания серебросодержащей пасты, поляризовались на воздухе путем приложения постоянного электрического поля ($\sim 1 \text{ кВ} \cdot \text{мм}^{-1}$) при нагреве образца выше температуры Кюри ($\sim 290^\circ\text{C}$) и последующего охлаждения под полем до комнатной температуры. Исследованная сегнетоэлектрическая керамика системы ЦТС относится к тетрагональной границе области морфотропного фазового перехода (МФП) и характеризуется наличием тетрагональных 90° - и 180° -ных доменов. При поляризации пьезокерамики все 180° -ные переориентации доменов реализуются полностью, а 90° -ные лишь частично. Таким образом, при дальнейшем анализе экспериментальных полевых и временных зависимостей действительных и мнимых (характеризующих потери) частей пьезоэлектрического модуля $|d_{31}|$ исследованной пьезокерамики в слабых постоянных электрических полях будут рассматриваться исключительно 90° -ные доменные переориентации и их влияние на указанные зависимости и процессы.

Для получения полевых и временных зависимостей комплексного пьезоэлектрического модуля $|d_{31}|$ выполнены измерения и анализ пьезорезонансных спектров для радиальной моды колебаний пьезокерамических дисковых образцов при воздействии постоянного электрического поля с использованием метода и программы анализа пьезорезонансных спектров (PRAP) [10, 11]. Измерения пьезорезонансных спектров выполнялись с помощью прецизионного анализатора импеданса Agilent 4294A с интегрированным модулем постоянного напряжения ($\pm 40 \text{ В}$). Постоянное напряжение подавалось

на исследуемый пьезоэлектрический элемент толщиной 0.25 мм. Таким образом, измерения проводились в области слабых постоянных электрических полей $E = \pm 160 \text{ В} \cdot \text{мм}^{-1}$, значительно меньших, чем коэрцитивное поле. Для измерения пьезорезонансных спектров использовались модули сбора данных программы PRAP для полевого и временного сканирования в постоянном электрическом поле. Шаг смещения устанавливался равным 20 В, число циклов — равным 5. Время дискретизации спектров импеданса составляло 3 секунды. Анализ пьезорезонансных спектров выполнялся с помощью программы анализа пьезорезонансных спектров (PRAP).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 в качестве примера приведен спектр пьезоэлектрического резонанса (частотные зависимости импеданса и фазы), измеренного для радиальной моды колебаний тонкого пьезокерамического дискового образца исследованной пьезокерамики до подачи постоянного электрического напряжения. В таблице 1 приведены основные комплексные параметры исследованной пьезокерамики, полученные с помощью анализа PRAP пьезорезонансного спектра, измеренного для радиальной моды колебаний тонкого пьезокерамического диска до приложения постоянного электрического поля. Измерение с заданным временем дискретизации и обработка пьезорезонансных спектров с использованием программы PRAP при пошаговой подаче биполярного электрического напряжения ($\pm 40 \text{ В}$) позволили получить полевые и временные зависимости соответствующих комплексных параметров экспериментальных образцов, обусловленные доменно-ориентационными процессами и релаксацией объемного заряда.

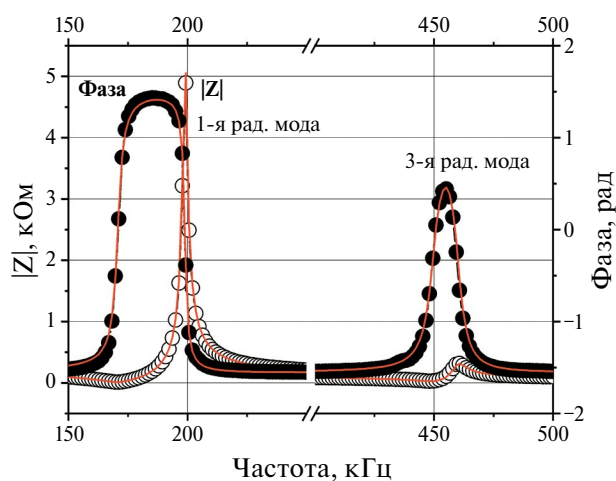


Рис. 1. Экспериментальный пьезорезонансный спектр и PRAP аппроксимации (сплошные линии) радиальной моды колебаний пьезокерамического диска.

Табл. 1. Комплексные диэлектрические, упругие и пьезоэлектрические параметры пьезокерамики состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53}\text{O}_3 + 1$ масс. % Nb_2O_5 , измеренные на радиальной моде колебаний тонкого пьезокерамического диска при нулевом постоянном электрическом поле.

Упругие податливости			
$S_{11}^{E'}$ (м ² /Н)	$S_{11}^{E''}$ (м ² /Н)	$S_{66}^{E'}$ (м ² /Н)	$S_{66}^{E''}$ (м ² /Н)
$1.49 \cdot 10^{-11}$	$1.51 \cdot 10^{-13}$	$2.76 \cdot 10^{-11}$	$1.38 \cdot 10^{-13}$
Пьезомодуль		Диэлектрическая проницаемость	
$ d'_{31} $ (Кл/Н)	$ d''_{31} $ (Кл/Н)	$\varepsilon_{33}^{T'}$ (Ф/м)	$\varepsilon_{33}^{T''}$ (Ф/м)
$155 \cdot 10^{-12}$	$5.25 \cdot 10^{-12}$	$13.4 \cdot 10^{-9}$	$3.35 \cdot 10^{-10}$
Коэффициент электромеханической связи		Коэффициент Пуассона	
k_p'	k_p''	$\sigma^{P'}$	$\sigma^{P''}$
$58.0 \cdot 10^{-2}$	$6.29 \cdot 10^{-3}$	0.258	0.007

На рисунке 2 показаны полевые зависимости мнимой и действительной частей пьезоэлектрического модуля $|d_{31}|$ пьезокерамических дисковых образцов от постоянного поля E . Положительные значения E (рис. 2) соответствуют совпадающим направлениям приложенного электрического поля и исходной поляризации пьезокерамики P . Дополнительная поляризация предварительно поляризованного образца пьезокерамики приводит к увеличению $|d'_{31}|$ в результате обратимых смещений 90°-ных доменных стенок, что обусловлено увеличением остаточной поляризации пьезокерамики. Соответствующее увеличение мнимой части $|d''_{31}|$ связано с появлением неоднородных механических напряжений, возникающих в результате упомянутых выше обратимых смещений 90°-ных доменных стенок при дополнительной поляризации пьезокерамики, и взаимодействием резонансных колебаний пьезокерамического образца с движущимися доменными стенками и носителями объемного заряда, закрепляющими доменные стенки и экранирующими приложенное электрическое поле.

При отрицательных значениях E направления приложенного электрического поля и остаточной поляризации пьезокерамики P противоположны. Изменения $|d'_{31}|$ и $|d''_{31}|$ в данном случае вызваны частичной деполяризацией пьезокерамики при обратимых смещениях 90°-ных доменных стенок, частичным снятием механических напряжений, вызванных этими смещениями, и закреплением доменных границ носителями пространственного заряда.

Полученные полевые зависимости комплексного пьезоэлектрического модуля $|d_{31}|$ от постоянного

электрического поля E при воздействии слабых электрических полей, значительно меньших коэрцитивного ($E \ll E_C \approx 1200 \text{ В} \cdot \text{мм}^{-1}$ при 50 Гц), имеют характерный гистерезисный вид, обусловленный преимущественно процессами обратимых смещений 90°-ных доменных стенок. Следует отметить, что изменения $|d'_{31}|$ и $|d''_{31}|$ при совпадающих направлениях приложенного поля E и исходной поляризации P существенно больше (приблизительно в 2 раза), чем при противоположных. Наблюдаемые наклоны и асимметрия полевых зависимостей $|d'_{31}|$ и $|d''_{31}|$ связаны с ориентацией исходной поляризации пьезокерамического элемента и приложенного электрического поля, внутренними механическими напряжениями, а также процессами экранирования приложенных полей носителями объемного заряда. Следует отметить также, что полевые зависимости $|d'_{31}|$ и $|d''_{31}|$ (рис. 2), в отличие от полученных ранее зависимостей пьезоэлектрических и электромеханических характеристик сегнетомягкой пьезокерамики состава $\text{PbTi}_{0.45}\text{Zr}_{0.55}(\text{W}_{1/2}\text{Cd}_{1/2})_{0.02}\text{O}_3$ [12, 13], характеризуются значительно меньшими изменениями значений пьезомодуля и гистерезисом, что связано с меньшей подвижностью 90°-ных доменных стенок и более высоким коэрцитивным полем исследуемой пьезокерамики.

Для детального изучения переходных и релаксационных процессов в пьезокерамике в области слабых электрических полей, меньших коэрцитивного, выполнены измерения временных зависимостей мнимых и действительных частей комплексного пьезоэлектрического модуля пьезокерамики состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53}\text{O}_3 + 1$ масс. % Nb_2O_5 при подаче постоянного электрического напряжения различной полярности.

На рисунках 3 и 4 в качестве примера приведены временные зависимости действительной $|d'_{31}|$ и мнимой $|d''_{31}|$ частей комплексного пьезоэлектрического модуля, полученные в результате анализа последовательно измеренных пьезорезонансных спектров для радиальной моды колебаний тонких пьезокерамических дисковых образцов при воздействии постоянного электрического поля различной полярности $E = \pm 160 \text{ В} \cdot \text{мм}^{-1}$. Воздействие слабого постоянного электрического поля на предварительно поляризованные в сильном электрическом поле пьезокерамические образцы вызывает небольшие изменения пьезоэлектрических параметров.

На рисунке 3 видно, что дополнительная поляризация пьезокерамики приводит к увеличению действительной $|d'_{31}|$ и мнимой $|d''_{31}|$ частей пьезоэлектрического модуля, а частичная деполяризация — к их уменьшению. При приложении положительного напряжения направление электрического поля E совпадает с направлением остаточной поляризации пьезокерамики P . Действительная часть пьезоэлектрического модуля $|d'_{31}|$ (рис. 3а) резко возрастает в течение примерно 3 секунд в результате обратимых

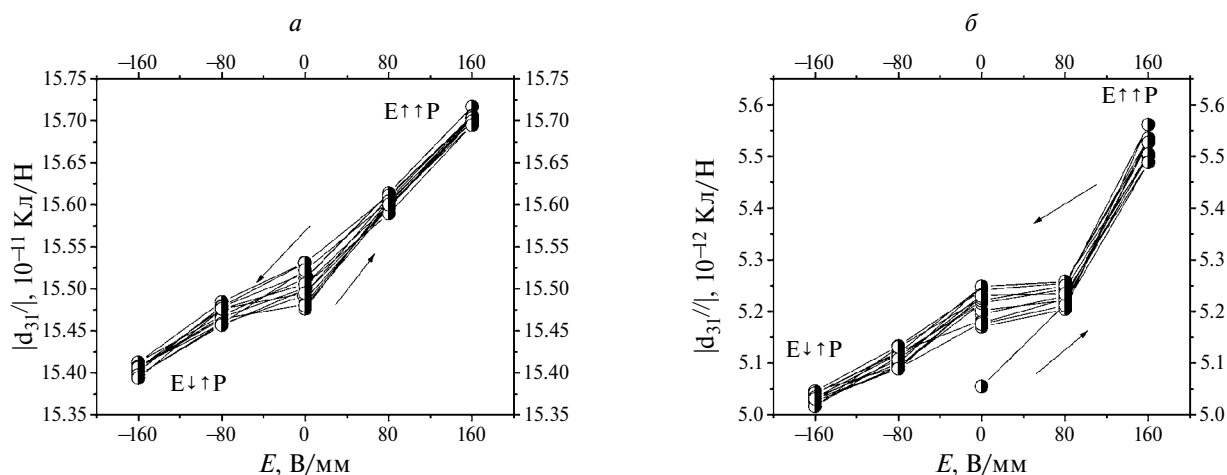


Рис. 2. Экспериментальные зависимости действительной $|d'_{31}|$ (а) и мнимой $|d''_{31}|$ (б) частей пьезоэлектрического модуля от постоянного электрического поля E .

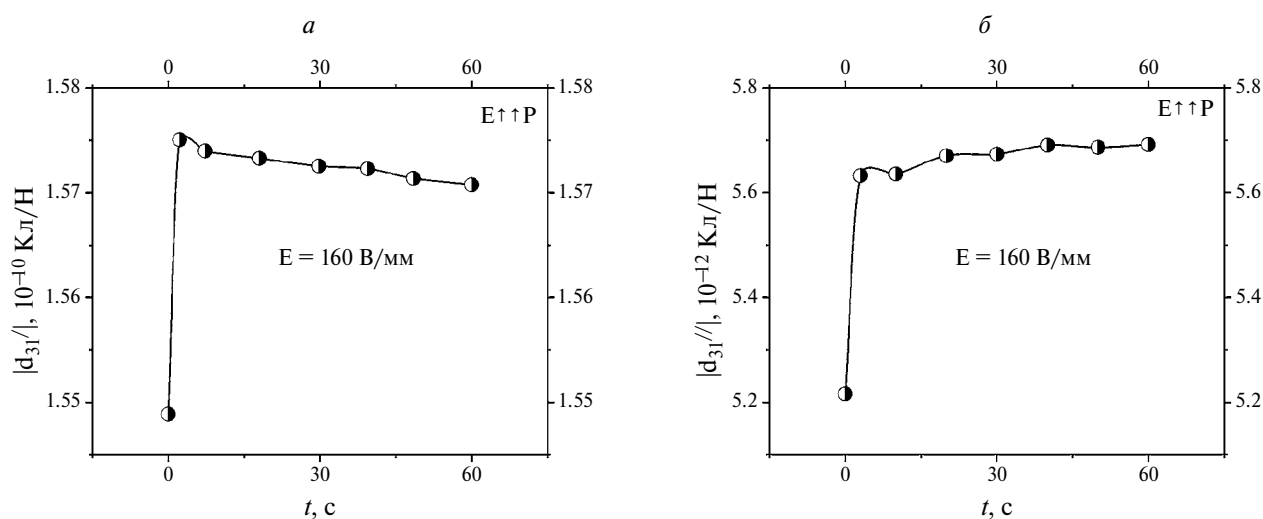


Рис. 3. Временные зависимости действительной $|d'_{31}|$ (а) и мнимой $|d''_{31}|$ (б) частей пьезоэлектрического модуля при приложении положительного постоянного электрического поля E .

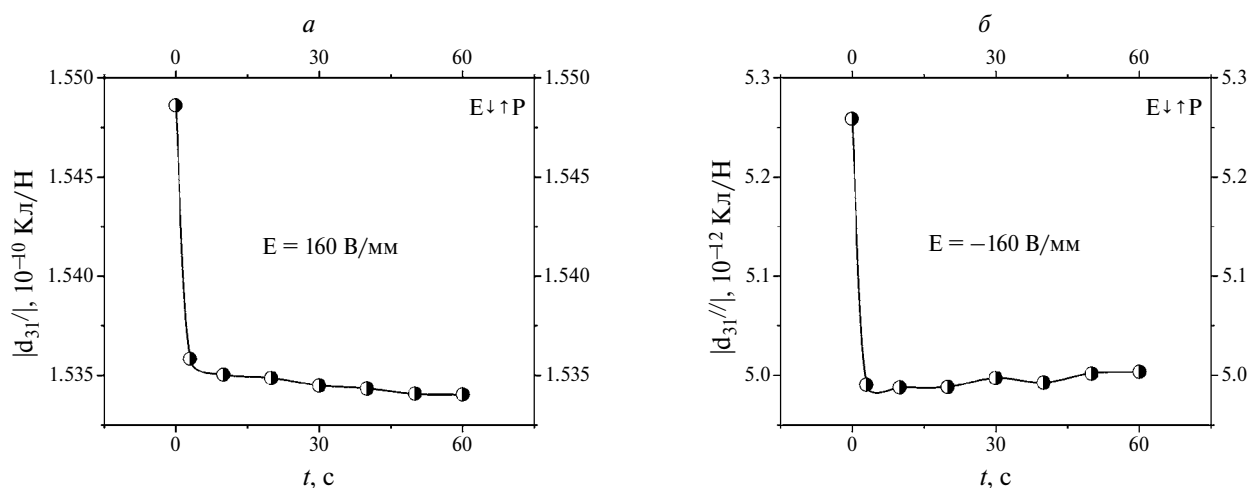


Рис. 4. Временные зависимости действительной $|d'_{31}|$ (а) и мнимой $|d''_{31}|$ (б) частей пьезоэлектрического модуля при приложении отрицательного постоянного электрического поля E .

смещений (скачков) 90° -ных доменных стенок из-за дополнительной поляризации пьезокерамики с последующей незначительной осциллирующей релаксацией в направлении исходного значения $|d'_{31}|$. Наблюдаемое поведение связано с реализацией всех возможных для данного приложенного поля смещений 90° -ных доменных стенок с последующим частичным возвращением в исходное положение, закреплением на дефектах и экранированием приложенного поля носителями объемного заряда. Соответствующий резкий рост и последующее незначительное осциллирующее увеличение мнимой части пьезоэлектрического модуля $|d''_{31}|$ (рис. 3б) вызваны появлением механических напряжений, обусловленных обратимыми смещениями 90° -ных доменных стенок, взаимодействием резонансных колебаний пьезоэлемента с движущимися 90° -ными доменными стенками и носителями объемного заряда. Наблюдаемые на графиках осцилляции временных зависимостей отражают отдельные акты смещения (скачки) 90° -ных доменных стенок.

Приложение отрицательного электрического поля E , противоположного направлению остаточной поляризации P (рис. 4а), приводит к резкому уменьшению действительной части пьезоэлектрического модуля $|d'_{31}|$ из-за частичной деполяризации пьезокерамики, вызванной обратимыми смещениями 90° -ных доменных стенок. За этим падением следует незначительное осциллирующее уменьшение пьезомодуля в результате продолжающегося процесса частичной деполяризации в результате смещения и закрепления 90° -ных доменных стенок. Уменьшение действительной части пьезоэлектрического модуля $|d'_{31}|$ (рис. 4а) сопровождается резким падением его мнимой части $|d''_{31}|$, связанным с частичным снятием механических напряжений в результате обратимых смещений 90° -ных доменных стенок (рис. 4б). Реализация всех возможных для данного приложенного электрического поля смещений 90° -ных доменных стенок и закрепление доменных стенок приводит к стабилизации значения $|d'_{31}|$. Продолжающийся процесс частичной деполяризации (рис. 4а) вызывает незначительную релаксацию мнимой части пьезомодуля $|d''_{31}|$ (рост в направлении исходного значения), вызванную взаимодействием резонансных колебаний пьезоэлемента с движущимися 90° -ными доменными стенками и носителями объемного заряда. Установившиеся значения действительной и мнимой частей пьезомодуля в обоих случаях соответствуют крайним значениям соответствующих полевых зависимостей (рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые исследованы полевые и временные зависимости мнимых и действительных частей комплексного пьезоэлектрического модуля $|d_{31}|$ пьезокерамики состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ масс. \% Nb}_2\text{O}_5$ при

воздействии слабых постоянных электрических полей, значительно меньших коэрцитивного. В результате исследования установлено, что характер полученных зависимостей обусловлен главным образом доменно-ориентационными процессами.

Показано, что изменения действительной части комплексного пьезоэлектрического модуля определяются изменением остаточной поляризации пьезокерамики, вызванным обратимыми смещениями 90° -ных доменных стенок. Изменения мнимой части комплексного пьезоэлектрического модуля обусловлены взаимодействием резонансных колебаний пьезоэлемента с неоднородными механическими напряжениями, вызванными смещениями доменных границ, движущимися 90° -ными доменными стенками и носителями пространственного заряда.

Данные, полученные в настоящей работе, хорошо согласуются с результатами исследования влияния постоянного электрического поля на распространение поверхностных упругих волн в пьезокерамике [14], а также с результатами исследования влияния слабых постоянных электрических полей на комплексные параметры сегнетомягкой пьезокерамики [13, 15].

Использованный метод исследования полевых и временных зависимостей комплексных параметров пьезокерамики позволяет получать более точные данные о доменно-ориентационных и релаксационных процессах, происходящих в сегнетопьезоэлектрических материалах при воздействии слабых электрических полей, меньших коэрцитивного.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное ассигнование в сфере научной деятельности № FENW-2023-0015/ (Г30110/23-08-ИФ)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Damjanovic D.* // In: The Science of Hysteresis. UK: Elsevier Inc., 2005. P. 337.
2. *Zhao D., Lenz T., Gelinck G.H. et al.* // Nature Commun. 2019. V. 10. No. 1. P. 2547.
3. *Esin A.A., Alikin D.O., Turygin A.P. et al.* // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. No. 7. Art. No. 074101.
4. IEEE Standard on piezoelectricity. ANSI/IEEE Std. 176—1987. New York: The Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1987. 176 p.
5. *Kwok K.W., Chan Y.L.W., Choy C.L. et al.* // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Frequency Control. 1997. V. 44. No. 4. P. 733.
6. *Shvetsova N.A., Shvetsov I.A., Petrova E.I. et al.* // Ferroelectrics. 2023. V. 612. No. 1. P. 123.
7. *Damjanovic D.* // Rep. Prog. Phys. 1998. V. 61. P. 1267.
8. *Turygin A., Alikin D., Abramov A. et al.* // Ferroelectrics. 2017. V. 508. No. 1. P. 77.

9. Shvetsov I.A., Petrova E.I., Shvetsova N.A. et al. // *Ferroelectrics*. 2020. V. 561. No. 1. P. 69.
10. www.tasitechnical.com.
11. Rybianets A., Kushkuley L., Eshel Y., Nasedkin A. // *Proc. 2006 IEEE Ultrason. Symp. (Vancouver, 2006)*. Acc. No. 9474463. P. 1533.
12. Швецова Н.А., Швецов И.А., Петрова Е.И. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 9. С. 1362; Shvetsova N.A., Shvetsov I.A., Petrova E.I. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. No. 9. P. 1390.
13. Швецов И.А., Швецова Н.А., Петрова Е.И. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 9. С. 1355; Shvetsov I.A., Shvetsova N.A., Petrova E.I. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. No. 9. P. 1383.
14. Shvetsova N.A., Reznichenko A.N., Shvetsov I.A. et al. // *Proc. Int. Conf. "Physics, Mechanics of New Materials and Their Applications"*. (Azov, 2015). P. 415.
15. Shvetsova N.A., Shcherbinin S.A., Shvetsov I.A. et al. // *Ferroelectrics*. 2021. V. 576. No. 1. P. 100.

Piezoelectric hysteresis and relaxation processes in ferroelectric ceramics in weak electric fields

I. A. Shvetsov¹, N. A. Shvetsova¹, E. I. Petrova¹, A. N. Reznichenko^{1,*},
D. I. Makarev¹, A. N. Rybianets¹

¹ Southern Federal University, Institute of Physics, 344090, Rostov-on-Don, Russia

* e-mail: anrez@sfedu.ru

The processes of piezoelectric relaxation and hysteresis in ferroelectric piezoelectric ceramics based on the lead zirconate-titanate system are studied in the region of weak electric fields. An analysis of the field and time dependences of the complex piezoelectric modulus $|d_{31}|$ obtained by processing sequentially measured piezoresonance spectra of the radial vibration mode of thin piezoceramic disks using the piezoresonance spectrum analysis method and program (PRAP) was carried out. A physical interpretation of the results obtained is proposed.

Keywords: hysteresis, ferroelectric ceramics, piezoresonance spectrum, relaxation, complex piezoelectric module, domain wall

УДК 537.226

АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

© 2024 г. Д. В. Кузенко^{1,*}

¹ Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Научно-исследовательский институт «Реактивэлектрон», Донецк, Россия

* E-mail: danil.kuzenko.84@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Для сегнетоэлектриков цирконат-титанат свинца и титанат бария установлена экспоненциальная зависимость диэлектрической проницаемости от температуры при условии выполнения закона Кюри — Вейсса. Определены температуры равенства значений диэлектрических проницаемостей сегнетоэлектрика для активационных процессов, обусловленных взаимодействием доменных стенок с точечными дефектами, а также соответствующие им энергии активации.

Ключевые слова: цирконат-титанат свинца, титанат бария, диэлектрическая проницаемость, сегнетоэлектрик, энергия активации, доменная стенка, дефект

DOI: 10.31857/S0367676524050088, EDN: OXGCUB

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованиям сегнетоэлектриков обусловлен наличием в них спонтанной поляризации, которая зависит от внешних условий (температуры, электрического поля, механического напряжения), а также высокими значениями диэлектрической проницаемости, которые обусловлены наличием электрических доменов, разделенных доменными стенками, способных смещаться при внешнем воздействии на сегнетоэлектрик [1, 2]. Во многих монографиях детально изучено образование доменных сегнетоэлектрических структур, условия их стабильности и взаимодействия с различными дефектами структуры [3, 4]. Среди наиболее изученных сегнетоэлектриков можно выделить BaTiO_3 и $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$. Однако и сегодня эти материалы продолжают активно исследоваться [5–10].

Предмет данной статьи — активационный анализ температурной зависимости диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков BaTiO_3 и $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ и определение энергии активации и предэкспоненциального множителя этой зависимости. Для нахождения энергии активации доменной структуры сегнетоэлектриков применяют различные методы: анализ зависимости энергии доменной стенки от поляризации [11], использование теории функционала плотности [12, 13], измерения механических и диэлектрических потерь [14], тока переключения как функции времени [15], затухания механических колебаний [16], температурной и частотной дисперсии

диэлектрической проницаемости [17]. В нашей работе для нахождения энергии активации доменной структуры проводится активационный анализ зависимости $\epsilon(T)$ исследуемых сегнетоэлектриков. Такой подход применен нами ранее и найдены энергии активации взаимодействия доменных стенок с дефектами (кислородными вакансиями) для сегнетоэлектрической керамики цирконат-титанат свинца [18, 19].

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Применение активационного подхода к анализу температурной зависимости диэлектрической проницаемости требует введения в зависимость $\epsilon(T)$ значения энергии активации U этого процесса. Для этого выполним следующие рассуждения. Вид экспериментально полученной температурной зависимости диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика позволяет предположить, что на отдельных температурных интервалах диэлектрическая проницаемость имеет экспоненциальный рост, что может быть описано дифференциальным уравнением первого порядка:

$$d\epsilon / dT = K_0 \epsilon, \quad (1)$$

где ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость образца; T — температура образца; K ; K_0 — коэффициент, K^{-1} . Решение этого уравнения имеет вид:

$$\epsilon(T) = \epsilon(0) \exp(K_0 T), \quad (2)$$

$$\varepsilon(T) = \varepsilon(0) \exp(K_0(T)), \quad (3)$$

где $\varepsilon(0)$ — начальное значение диэлектрической проницаемости образца; $K_0(T)$ — температурно-зависимый коэффициент.

Для нахождения вида аргумента экспоненты $K_0(T)$ примем во внимание следующие факты: 1) температурная зависимость диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика обусловлена процессами температурной активации дипольно-активных микроскопических элементов структуры сегнетоэлектрика (ионов, электрически заряженных дефектов и доменных стенок); 2) диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрика имеет максимальное значение в точке Кюри T_C . Тогда аргумент экспоненты $K_0(T)$ будет содержать множители, характеризующие процесс активации (E , Дж) и максимум $\varepsilon(T)$ ($1/(T - T_C)$, K^{-1}), а также постоянную Больцмана k , Дж·К $^{-1}$:

$$\varepsilon(T) = \varepsilon(0) \exp(E / (k(T - T_C))). \quad (4)$$

Покажем, что для сегнетоэлектрика выше температуры Кюри уравнение (4) может быть приведено к закону Кюри — Вейсса. Для этого представим $\varepsilon(0)$ в виде $\exp(\ln(\varepsilon(0)))$ и запишем разложение экспоненциальной функции в ряд Тейлора, ограничившись первыми двумя членами: $\exp(x) = 1 + x$. Тогда получаем следующее выражение:

$$\varepsilon(T) = 1 + E / (k(T - T_C)) + \ln(\varepsilon(0)). \quad (5)$$

Закон Кюри — Вейсса для диэлектрической восприимчивости χ в неполярной фазе вблизи точки Кюри T_C имеет вид:

$$\chi(T) = C / (T - T_0), \quad (6)$$

где C — постоянная Кюри, К; T — температура образца, К; T_0 — температура Кюри — Вейсса (близка к температуре Кюри T_C), К.

Учитывая взаимосвязь диэлектрической проницаемости ε и диэлектрической восприимчивости χ : $\varepsilon = \chi + 1$, можно записать:

$$\varepsilon(T) = 1 + C / (T - T_0). \quad (7)$$

Тогда, сравнивая уравнения (5) и (7) получаем выражение:

$$E / (k(T - T_C)) + \ln(\varepsilon(0)) = C / (T - T_0). \quad (8)$$

Из последнего уравнения можно получить выражение для постоянной Кюри:

$$C = (E / k + (T - T_C) \ln(\varepsilon(0))) (T - T_0). \quad (9)$$

При таком определении постоянная Кюри C зависит от энергии активации E , температуры образца T , температуры Кюри T_C , температуры Кюри — Вейсса T_0 и от начальной диэлектрической проницаемости

$\varepsilon(0)$. Необходимо отметить, что закон Кюри — Вейсса в форме (6) является теоретическим. В реальности закон Кюри — Вейсса имеет множество модификаций, в которых, например, учитываются явления на границах зерен в поликристаллических сегнетоэлектриках [20], степень размытия фазового перехода в релаксорных сегнетоэлектриках [21, 22], размерные эффекты в тонкопленочных сегнетоэлектриках [23].

Для сравнения энергии активации E температурной активации диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика с величиной kT , необходимо провести замену согласно выражению:

$$E / (k(T - T_C)) = U / kT, \quad (10)$$

$$U = E \left(1 - T_C / T \right)^{-1}. \quad (11)$$

При таком определении энергия активации U является функцией температуры, и выражение (4) позволяет определять температурную зависимость диэлектрической проницаемости в различных температурных интервалах. Согласие представления зависимости $\varepsilon(T)$ в экспоненциальной форме (4) с классическим законом Кюри — Вейсса позволяет нам проводить активационный анализ температурной зависимости диэлектрической проницаемости в соответствии с зависимостью:

$$\varepsilon(T) \sim \exp(U / kT). \quad (12)$$

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной статье активационный анализ зависимости $\varepsilon(T)$ — это определение спектра энергий температурной активации доменной структуры сегнетоэлектрика согласно выражению (12). Для этого измерялись температурные зависимости диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрических образцов $\varepsilon(T)$ и выделялись участки, которые можно аппроксимировать уравнением:

$$\ln(\varepsilon_i(T)) = -b_i / T + c_i, \quad (13)$$

$$\varepsilon_i(T) = \exp(c_i) \exp(-b_i / T), \quad (14)$$

где $\varepsilon_i(T)$ — зависимость диэлектрической проницаемости от температуры на i -м участке зависимости $\varepsilon(T)$; b_i — коэффициент, К; c_i — коэффициент; T — температура образца, К. Дальнейшее преобразование позволило получить зависимость, характерную для активационных процессов:

$$\varepsilon_i(T) = a_i \exp(-U_i / kT), \quad (15)$$

где a_i — коэффициент; U_i — энергия активации на i -м участке зависимости $\varepsilon(T)$, Дж.

При проведении исследования анализировались зависимости $\varepsilon(T)$ для керамических образцов

цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, полученных в ходе выполнения работы, а также для образцов титаната бария BaTiO_3 (монокристалл и керамика) по экспериментальным данным [24]. Образцы цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ получены по керамической технологии в виде дисков диаметром 9 мм и толщиной 1 мм при температурах синтеза 1253 К и спекания 1593 К. Приготовлены образцы трех различных составов: $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$ (тетрагональная фаза), $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})\text{O}_3$ (область морфотропного перехода), $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.60}\text{Ti}_{0.40})\text{O}_3$ (ромбоэдрическая фаза). Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ определена по температурной зависимости электрической емкости образцов, измеренной точным полуавтоматическим мостом Tesla BM 484 на частоте 1596 Гц ($\omega = 10^4$) и при измерительном напряжении 0.3 В в интервале температур от 300 К до температуры Кюри T_C ($T_C = 393$ К для BaTiO_3 и $T_C = 606$ К для $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В исследовании поставлена задача провести анализ температурной зависимости диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков, который позволит

определить активационные процессы, протекающие в сегнетоэлектрике при нагреве и вызванные наличием доменной структуры. Поэтому измерение зависимости $\epsilon(T)$ проводилось до температуры Кюри T_C , при которой сегнетоэлектрик переходит в параэлектрическое состояние и доменная структура исчезает. Результаты измерений в координатах $\ln(\epsilon) - (1/T)$ представлены на рисунке 1. На полученных зависимостях выделялись участки, которые можно было аппроксимировать уравнением (13) с последующим преобразованием в уравнение (15). Для трех линейных участков зависимости $\ln(\epsilon)(1/T)$ значения параметров a_i и U_i показаны в таблице 1. Анализ зависимости коэффициента a_i ($i = 1, 2, 3$) из уравнения (15) от энергии активации U_i для каждого из исследуемых образцов показал наличие экспоненциальной зависимости:

$$a_i(U_i) = a_0 \exp(U_i / U_0), \tag{16}$$

где a_0 — коэффициент; U_0 — коэффициент, Дж. Эти результаты отображены на рисунке 2, а численные значения коэффициентов уравнения (16) приведены в таблице 2. Тогда, объединяя уравнения (15) и (16), получим в тех же обозначениях:

$$\epsilon_i(T) = a_0 \exp(U_i / U_0) \exp(-U_i / kT), \tag{17}$$

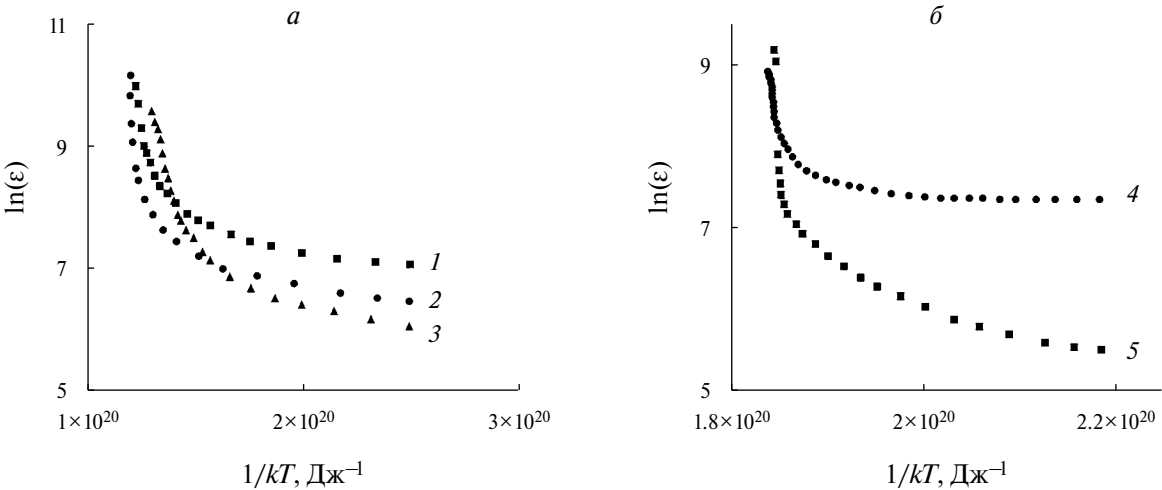


Рис. 1. Зависимости логарифма диэлектрической проницаемости от обратной температуры для сегнетоэлектрических образцов $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (а) и BaTiO_3 (б) ниже точки Кюри. 1 — $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})\text{O}_3$, 2 — $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$, 3 — $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.60}\text{Ti}_{0.40})\text{O}_3$, 4 — BaTiO_3 (керамика), 5 — BaTiO_3 (монокристалл, вдоль оси c).

Таблица 1. Значения коэффициентов a_i и U_i ($i = 1, 2, 3$) зависимости (15) для исследуемых образцов

Образец	a_1	U_1 , эВ	a_2	U_2 , эВ	a_3	U_3 , эВ
$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$	3 691	0.0456	1 202 364	0.2925	$1.99 \cdot 10^{13}$	1.1067
$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})\text{O}_3$	4 367	0.0346	68 906	0.1368	$6.49 \cdot 10^{11}$	0.8933
$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.60}\text{Ti}_{0.40})\text{O}_3$	2 958	0.0488	747 493	0.2527	$4.43 \cdot 10^{12}$	0.9387
BaTiO_3 (керамика)	1 970	0.0068	151 600	0.1427	$1.97 \cdot 10^{30}$	2.0734
BaTiO_3 (монокристалл)	2 381	0.0662	$2.64 \cdot 10^7$	0.3432	$3.42 \cdot 10^{65}$	4.8271

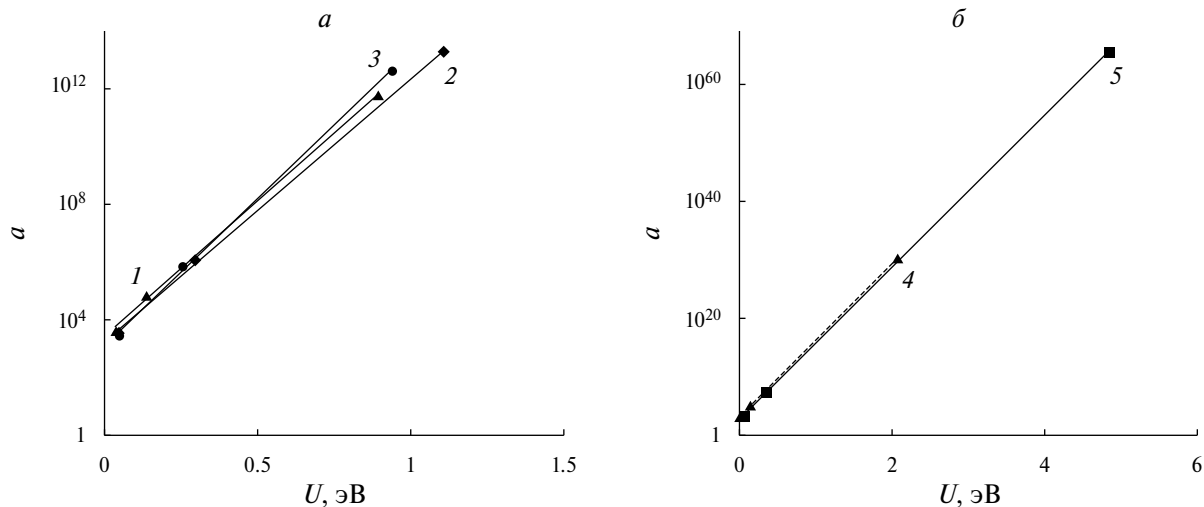


Рис. 2. Зависимости коэффициента a уравнения (15) (в логарифмическом масштабе) от энергии активации U для образцов $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (а) и BaTiO_3 (б) в случае активационных процессов, происходящих ниже точки Кюри. 1 – $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})\text{O}_3$, 2 – $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$, 3 – $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.60}\text{Ti}_{0.40})\text{O}_3$, 4 – BaTiO_3 (керамика), 5 – BaTiO_3 (монокристалл, вдоль оси c).

$$\varepsilon_i(T) = a_0 \exp\left(\left(-U_i / kT\right)\left(1 - (kT / U_0)\right)\right). \quad (18)$$

Последнее уравнение позволяет определить коэффициент a_0 :

$$a_0 = \varepsilon_i(T) \text{ при } T = U_0 / k. \quad (19)$$

Таким образом, для зависимости $\varepsilon(T)$ сегнетоэлектрика мы получили экспоненциальную зависимость вида (18), которая является характерной для активационных процессов, в нашем случае вызванных изменением температуры при наложении слабого измерительного переменного электрического поля (0.3 В, 1596 Гц).

Как видно на рисунке 2а, зависимости коэффициентов a от энергии активации U уравнения (16) для керамических образцов $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ трех составов имеют близкие значения, а их отличие можно объяснить различным соотношением ионов Zr и Ti . Для образцов BaTiO_3 в виде монокристалла и в виде керамики эти зависимости совпадают (рис. 2б). Этот факт может свидетельствовать о том, что выделенные нами три процесса на зависимости $\varepsilon(T)$ исследуемых сегнетоэлектриков являются последовательными стадиями единого процесса изменения диэлектрической проницаемости при приближении к температуре Кюри T_C . Для проверки данного предположения мы проанализировали зависимости $\varepsilon(T)$ исследуемых сегнетоэлектриков, построенные согласно уравнению (15) на основе значений энергий активации U_i и коэффициентов a_i , полученных экспериментально и путем аппроксимации согласно уравнению (16).

В случае исследуемых образцов $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ и BaTiO_3 эти зависимости качественно имеют один вид. При этом заслуживает внимания тот факт, что

на этой зависимости, построенной по значениям коэффициентов a_i , полученных из аппроксимации, температурные зависимости трех процессов пересекаются в одной точке. Для образцов BaTiO_3 в виде керамики и в виде монокристалла эти зависимости показаны на рисунках 3 и 4. Сравнивая кривые, изображенные на рисунках 3а и 4а, можно видеть, что область сходимости рассмотренных трех активационных процессов более узкая в случае керамического образца по сравнению с монокристаллическим образцом. В случае, когда значения коэффициентов a_i получены из аппроксимации в соответствии с уравнением (16), видна сходимость трех активационных процессов при одной температуре (рис. 3б и 4б). Сравнение значений диэлектрической проницаемости для различных процессов согласно уравнению (18) позволяет определить температуры пересечения трех графиков:

$$\varepsilon_i(T) = \varepsilon_{i+1}(T), \quad (20)$$

$$\begin{aligned} a_0 \exp(U_i / U_0 - U_i / kT) = \\ = a_0 \exp(U_{i+1} / U_0 - U_{i+1} / kT), \end{aligned} \quad (21)$$

что дает значение указанной температуры, обозначенной как T_- :

$$T_- = U_0 / k. \quad (22)$$

Результаты вычисления значений температуры T_- для исследуемых образцов показаны в таблице 2. Здесь также указаны значения температур Кюри T_C , определенных по максимуму температурной зависимости диэлектрической проницаемости, и значения разности указанных температур $\Delta T = T_C - T_-$.

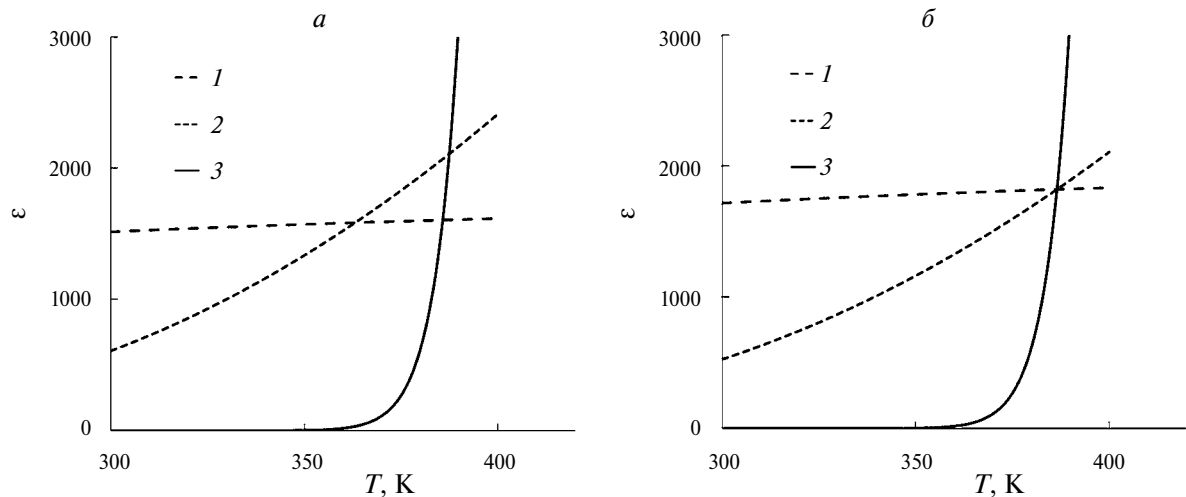


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для керамики BaTiO₃, определенные из уравнения (15) с одним активационным процессом и энергией активации U_i . 1 – $U_1 = 0.0068$ эВ, 2 – $U_2 = 0.1427$ эВ, 3 – $U_3 = 2.0734$ эВ, где (а) – коэффициент a_i определен экспериментально; (б) – коэффициент a_i определен аппроксимацией экспериментальных значений.

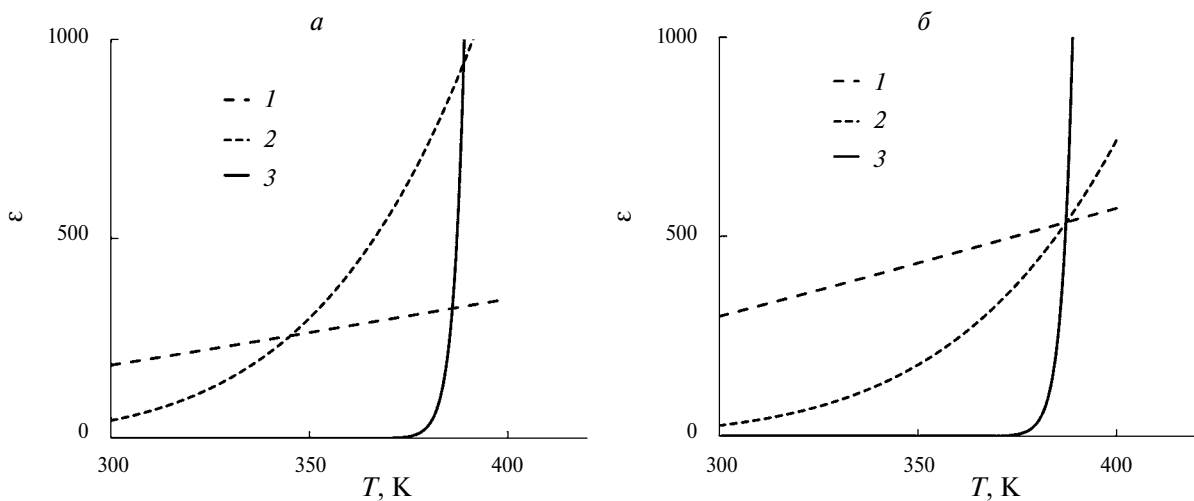


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для монокристалла BaTiO₃ (вдоль оси c), определенные из уравнения (15) с одним активационным процессом и энергией активации U_i . 1 – $U_1 = 0.0662$ эВ, 2 – $U_2 = 0.3432$ эВ, 3 – $U_3 = 4.8271$ эВ, где (а) – коэффициент a_i определен экспериментально; (б) – коэффициент a_i определен аппроксимацией экспериментальных значений.

Таблица 2. Значения коэффициентов a_0 и U_0 зависимости (16), температуры Кюри T_C и температуры T_* , определенной уравнением (22) для исследуемых образцов

Образец	a_0	U_0 , эВ	T_* , К	T_C , К	ΔT , К
Pb(Zr _{0.45} Ti _{0.55})O ₃	1857.5	0.0478	553.9	605.7	51.8
Pb(Zr _{0.51} Ti _{0.49})O ₃	2669.3	0.0462	535.4	594.5	59.1
Pb(Zr _{0.60} Ti _{0.40})O ₃	1299.3	0.0426	493.7	559.0	65.4
BaTiO ₃ (керамика)	1822.6	0.0333	385.9	394.5	8.6
BaTiO ₃ (монокристалл)	535.6	0.0334	387.1	393.1	6.0

Обращает внимание то, что для монокристаллического образца BaTiO_3 температура T_* меньше температуры Кюри T_C на 6 К, а для керамического твердого раствора $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ разница этих температур составляет 65 К. Причина такого различия может заключаться в том, что твердый раствор $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ по кристаллическому строению представляет собой перовскит с хаотическим распределением ионов Zr и Ti по центральным позициям элементарной ячейки перовскита. Энергии связи $\text{Zr}^{4+}-\text{O}^{2-}$ и $\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$ имеют различные значения вследствие различного эффективного радиуса ионов Zr^{4+} и Ti^{4+} . Переход в параэлектрическое состояние будет иметь различные энергию и температуру Кюри, что подтверждено экспериментально [25]. Такое размытие энергии перехода должно обуславливать возникновение энергетического распределения активационных процессов, протекающих при нагревании сегнетоэлектрика. Другой причиной столь сильного отличия температур T_* и T_C для сегнетоэлектрика $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ может являться то, что данные образцы приготовлены в виде керамики, а это допускает наличие неоднородности свойств по объему образца. Сравнивая интервал ΔT для образцов BaTiO_3 (табл. 2), видно, что для керамических образцов это значение выше по сравнению с монокристаллическими образцами: 8.6 и 6.0 К соответственно.

Физическая природа активационных процессов, протекающих на каждом выделенном участке зависимости $\varepsilon(T)$, была определена нами ранее для сегнетоэлектрической керамики $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x = 0.45, 0.51, 0.60$). При значениях энергий активации до 0.1 эВ возникают начальные колебания доменных стенок. При увеличении энергии активации более 0.1 эВ начинается срыв доменных стенок с кислородных вакансий, центров пиннинга для доменных стенок, и происходит рост амплитуды смещения доменных стенок. Энергия активации от 1 эВ и выше приводит к миграции кислородных вакансий и к движению доменных стенок, что сопровождается распадом доменной структуры с ее исчезновением при температуре Кюри T_C [18]. Наличие кислородных вакансий (точечных дефектов) является характерным для кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков и обуславливает многие физико-химические свойства этих материалов [26, 27]. Поэтому полученные результаты в [18] можно применить и к исследованным сегнетоэлектрикам $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ и BaTiO_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для сегнетоэлектриков цирконат — титанат свинца и титанат бария при описании температурной зависимости диэлектрической проницаемости применена экспоненциальная функция. На основании этого проведен активационный анализ температурной зависимости диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ и BaTiO_3 и определены энергии активации их доменных структур

на отдельных участках зависимости $\varepsilon(T)$. Исследовано температурное поведение диэлектрической проницаемости для активационных процессов, которые обусловлены движением доменных стенок и их взаимодействием с точечными дефектами (кислородными вакансиями). В результате определена температура равенства этих активационных процессов T_* . Близость значений температур T_* и T_C для монокристаллического BaTiO_3 позволило сделать предположение, что фазовый переход в сегнетоэлектрике имеет активационную природу. Значительное различие указанных температур для образцов $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ объясняется уширением температурной области протекания активационных процессов вследствие того, что образцы представляют собой твердый раствор и приготовлены по керамической технологии. Показано согласие предложенного активационного подхода с законом Кюри — Вейсса для параэлектрического состояния сегнетоэлектрика.

Работа выполнена в рамках государственного задания “Активационные механизмы фазовых переходов в сегнетоэлектрических материалах” (номер регистрации 224021300007-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971. 476 с.
2. Uchino K. *Ferroelectric devices*. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2009. 347 p.
3. Сидоркин А.С. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: Физматлит, 2000. 240 с.
4. Tagantsev A.K., Cross L.E., Fousek J. *Domains in ferroic crystals and thin films*. NY: Springer-Verlag, 2010. 821 p.
5. Gridnev S.A., Popov I.I. // *Ferroelectrics*. 2020. V. 561. No. 1. P. 127.
6. Andryushin K.P., Andryushina I.N., Shilkina L.A., Reznichenko L.A. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2021. V. 2057. Art. No. 012060.
7. Аль Джаафари Ф.Д., Коротков Л.Н., Толстых Н.А. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 9. С. 1262; Al Jaafari F.M.D., Korotkov L.N., Tolstykh N.A. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. No. 9. P. 1302.
8. Стукова Е.В., Королева Е.Ю., Барышников С.В., Сахненко А.В. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 9. С. 1272; Stukova E.V., Koroleva E.Yu., Baryshnikov S.V., Sakhnenko A.V. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V. 84. No. 9. P. 1082.
9. Мараховский М.А., Панич А.А., Таланов М.В., Мараховский В.А. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 11. С. 1667; Marakhovskiy M.A., Panich A.A.,

- Talanov M.V., Marakhovskiy V.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 11. P. 1419.
10. *Скрылев А.В., Бурханов А.И., Акбаева Г.М., Панич А.Е.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 3. С. 372; *Skrylev A.V., Burkhanov A.I., Akbaeva G.M., Panich A.E.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 3. P. 325.
 11. *Ishibashi Y., Iwata M.* // J. Phys. Soc. Japan. 2020. V. 89. Art. No. 014705.
 12. *Samanta A., Yadav S., Gu Z. et al.* // Adv. Mater. 2022. V. 34. Art. No. 2106021.
 13. *Lee D., Xu H., Dierolf V. et al.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. Art. No. 014104.
 14. *Cheng B.L., Gabbay M., Maglione M., Fantozzi G.* // J. Electroceram. 2003. V. 10. P. 5.
 15. *Kim W.-H., Yoon S.M., Son J.Y.* // Mater. Lett. 2014. V. 124. P. 47.
 16. *Li X.Y., Yang Q., Cao J.X. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. No. 5. P. 3091.
 17. *Lee S.J., Moon S.E., Kim W.J., Kim E.K.* // Integr. Ferroelectr. 2001. V. 37. P. 225.
 18. *Kuzenko D.V.* // J. Adv. Dielectrics. 2022. V. 12. No 3. Art. No. 2250010.
 19. *Кузенко Д.В.* // Вестник ДонНУ. Сер. А. Естеств. науки. 2022. № 4. С. 15.
 20. *Emelyanov A.Yu., Pertsev N.A., Hoffmann-Eifert S. et al.* // J. Electroceram. 2002. V. 9. P. 5.
 21. *Jonker G.H.* // Mat. Res. Bull. 1983. V. 18. P. 301.
 22. *Viehland D., Jang S.J., Cross L.E., Wuttig M.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. No. 13. P. 8003.
 23. *Wang B., Woo C.H.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. No. 4. Art. No. 044114.
 24. *Яффе Б., Кук У., Яффе Г.* Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974. С. 71.
 25. *Лайнс М., Гласс А.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. С. 281, С. 296.
 26. *Приседский В.В.* Нестехиометрические сегнетоэлектрики АІВІВОЗ. Донецк: Изд-во «Ноулидж», 2011. С. 184.
 27. *Гумарова И.И., Мамин Р.Ф.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 4. С. 550; *Gumarova I.I., Mamin R.F.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 4. P. 477.

Activation analysis of the temperature dependence of the dielectric constant of ferroelectrics

D. V. Kuzenko^{1, *}

¹*Scientific Research Institute “Reaktivelectron”, Donetsk, 283049, Russia*

**e-mail: danil.kuzenko.84@yandex.ru*

For ferroelectrics lead zirconate titanate and barium titanate, an exponential dependence of the dielectric constant on temperature is shown, provided that the Curie–Weiss law is satisfied. The temperature of equality of ferroelectric dielectric constants for activation processes caused by the interaction of domain walls with point defects, as well as the corresponding activation energies, have been determined.

Keywords: lead zirconate-titanate, barium titanate, dielectric constant, ferroelectric, activation energy, domain wall, defect

УДК 537.9

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА В НАНОРАЗМЕРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

© 2024 г. В. Н. Нечаев¹, А. В. Шуба^{1,*}

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

* E-mail: shandvit@rambler.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Оценены критический размер зародыша и температура фазового перехода в наноразмерных сегнетоэлектриках с фазовым переходом первого рода. Определено влияние напряженности внешнего электрического поля на критический размер зародыша и температуру фазового перехода, ширину температурного гистерезиса.

Ключевые слова: фазовый переход первого рода, критический размер зародыша поляризации, напряженность внешнего электрического поля, ширина температурного гистерезиса

DOI: 10.31857/S0367676524050095, EDN: OXBACN

ВВЕДЕНИЕ

Разнообразные применения сегнетоэлектрических (СЭ) материалов в электронике предполагают всестороннее изучение их свойств, наиболее существенное изменение которых происходит вблизи точек фазовых переходов (ФП). Результаты исследований ФП второго рода в СЭ частицах и наноконструкциях на основе СЭ компонентов достаточно подробно изложены в монографиях [1–3]. Размерные эффекты в случае ФП первого рода существенно отличаются от случая ФП второго рода и, в первую очередь, влияют на кинетику фазовых превращений. При этом род перехода определяется соотношением критического радиуса R_{cr} зародыша и радиуса R_p частицы. ФП первого рода происходит только в случае $R_p \geq R_{cr}$, а поверхностные эффекты могут существовать только в предельной ситуации $R_p = R_{cr}$. Кроме того, от параметра R_{cr} также будет зависеть механизм зарождения новой фазы: гомогенный или гетерогенный.

Как известно, температура T_0 ФП первого рода в объемном материале определяется из условия равенства свободных энергий контактирующих фаз. При этом величина R_{cr} существенно зависит от возможности однородного или неоднородного распределения поляризации P в наночастице. В точке ФП критический радиус $R_{cr} \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow T_0$. В случае однородного распределения поляризации при понижении температуры критический радиус зародыша R_{cr} уменьшается обратно пропорционально разности температур $\Delta T = T_0 - T$ и при $T = T_p$ сравнивается с радиусом СЭ частицы R_p – в частице

происходит ФП первого рода. Если минимальный критический радиус $R_{cr}^{\min}$ зародыша, отвечающий температуре $T = T_{C_0}$, будет превосходить радиус наночастицы R_p ($R_{cr}^{\min} > R_p$), то ФП первого рода в ней станет невозможным. В этом случае при температуре $T_p = T_{C_0}$, когда исчезают метастабильные состояния, в образце произойдет спинодальный распад высокотемпературной фазы по механизму потери устойчивости, как при ФП второго рода [4]. Эффект от неоднородного распределения поляризации в частице проявляется в том, что температура T_p ФП в ней может значительно отличаться от T_{C_0} .

С этих позиций фазовые переходы первого рода в литературе практически не рассматривались. Основная масса работ посвящена расчету характеристик изолированного зародыша критического размера в различных объемных материалах [4–6] и кинетике нуклеации. В них делались попытки обобщения классической теории зародышеобразования Зельдовича на случай нестационарности и негомогенности процесса зародышеобразования, а также процесса коалесценции зародышей с использованием теории Колмогорова–Аврами и различных ее модификаций [7–10].

Целью данной работы является исследование температурной зависимости критического размера зародыша поляризации, температуры ФП первого рода от напряженности внешнего электрического поля, а также полевой зависимости ширины температурного гистерезиса ФП в сферически симметричных СЭ наночастицах с применением феноменологической теории Ландау–Гинзбурга.

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПЕРВОГО РОДА В НАНОЧАСТИЦАХ

Количественную оценку величины R_{cr} проведем для сферически симметричной частицы радиусом R_p , высокотемпературная фаза которой является параэлектрической, низкотемпературная – сегнетоэлектрической. Свободная энергия зародыша поляризации в частице имеет вид [11]

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

где $\alpha = \alpha_0 (T - T_C)$, $\beta, \gamma > 0$ – коэффициенты разложения; $\kappa \approx a^2$ – корреляционная постоянная (a – параметр решетки); $\vec{P} = P(\rho) \vec{e}$ – вектор поляризации (орт $\vec{e}$ направлен вдоль сегнетоактивной оси); $\vec{E}_{ext} = E_{ext} \vec{e}$ – вектор внешнего электрического поля; V – объем зародыша. В случае отсутствия внешнего поля ($E_{ext} = 0$) функционал имеет минимум, определяемый из уравнения Эйлера – Лагранжа

$$-\kappa \nabla^2 P + \alpha P - \beta P^3 + \gamma P^5 = 0. \quad (2)$$

При $R_{cr} < R_p$ искомое распределение параметра порядка $P(\rho)$ подчиняется однородному граничному условию

$$P(R_{cr}) = 0. \quad (3)$$

Фактически условие (2), (3) соответствует задаче гомогенного зародышеобразования, где отличие от классического зародыша [12,13] состоит в размытии границы между контактирующими фазами в некотором интервале. Очевидное преимущество такого подхода заключается в отсутствии необходимости использования не всегда достаточно хорошо определенного феноменологического параметра – плотности поверхностной энергии.

Нелинейную однородную часть $F_\infty(P)$ свободной энергии аппроксимируем тремя параболой, полученными разложением ее в ряд по степеням поляризации вблизи точек экстремумов $P_{2,3} = \sqrt{(\beta \mp \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}) / (2\gamma)}$ с точностью до членов второго порядка. С учетом температурной зависимости экстремумов $F_{01} = F(P_2)$, $F_{02} = F(P_3)$ и кривизны α_2 параболы в точке минимума P_3 однородная часть $F_\infty(P)$ примет вид

$$\begin{cases} F^I(P) = \frac{\alpha}{2} P^2, |P| < P_1^*, \\ F^{II}(P) = F_{01} - \frac{\alpha_1}{2} (P - P_2)^2, P_1^* \leq |P| \leq P_2^*, \\ F^{III}(P) = F_{02} + \frac{\alpha_2}{2} (P - P_3)^2, |P| \geq P_2^*. \end{cases} \quad (4)$$

Из условий сопряжения парабол в точке P_1^* и гладкой их «сшивки» в точке P_2^* определяем недостающие параметры:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{2\alpha_2(F_{01} - F_{02})}{\alpha_2(P_3 - P_2)^2 - 2(F_{01} - F_{02})}; \\ P_1^* &= \frac{\alpha P_2 + \sqrt{2F_{01}(\alpha + \alpha_1) - \alpha\alpha_1 P_2^2}}{\alpha + \alpha_1}; \\ P_2^* &= \frac{\alpha_1 P_2 + \alpha_2 P_3}{\alpha_1 + \alpha_2}, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\alpha_2 = \partial^2 F / \partial P^2|_{P=P_3} = 2\beta P_3^2 - 4\alpha$ – кривизна функции $F_\infty(P)$ в точке $P = P_3$. Тогда нелинейное уравнение равновесия заменяется тремя линейными:

$$\kappa \left(\frac{d^2 P^I}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dP^I}{d\rho} \right) - \alpha P^I = 0, \rho_2^* < \rho \leq R; \quad (6)$$

$$\kappa \left(\frac{d^2 P^{II}}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dP^{II}}{d\rho} \right) + \alpha_1 (P^{II} - P_2) = 0, \rho_1^* \leq \rho \leq \rho_2^*; \quad (7)$$

$$\kappa \left(\frac{d^2 P^{III}}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dP^{III}}{d\rho} \right) - \alpha_2 (P^{III} - P_3) = 0, \rho < \rho_1^*. \quad (8)$$

Решения уравнений – в безразмерных переменных $\tilde{P} = P/P_3$ и $\tilde{\rho} = \rho/a$ имеют вид

$$\tilde{P}^I(\tilde{\rho}) = C_1 \frac{\text{sh}(\tilde{\rho}\sqrt{\alpha})}{\tilde{\rho}\sqrt{\alpha}} + C_2 \frac{\exp(-\tilde{\rho}\sqrt{\alpha})}{\tilde{\rho}\sqrt{\alpha}}, \tilde{\rho}_2^* < \tilde{\rho} \leq \tilde{R}; \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \tilde{P}^{II}(\tilde{\rho}) &= C_3 \frac{\sin(\tilde{\rho}\sqrt{\alpha_1})}{\tilde{\rho}\sqrt{\alpha_1}} + C_4 \frac{\cos(\tilde{\rho}\sqrt{\alpha_1})}{\tilde{\rho}\sqrt{\alpha_1}} + \frac{P_2}{P_3}, \\ \tilde{\rho}_1^* &\leq \tilde{\rho} \leq \tilde{\rho}_2^*; \end{aligned} \quad (10)$$

$$\tilde{P}^{III}(\tilde{\rho}) = C_5 \frac{\text{sh}(\tilde{\rho}\sqrt{\alpha_2})}{\tilde{\rho}\sqrt{\alpha_2}} + 1, \tilde{\rho} < \tilde{\rho}_1^*, \quad (11)$$

где C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 – константы интегрирования (вторая константа у функции (11) принята равной нулю в силу ограниченности поляризации – $\tilde{P}^{III}(\tilde{\rho}) < \infty$).

Решения (9)–(11) гладко «сшиваются» в точках $\tilde{\rho}_1^*$ и $\tilde{\rho}_2^*$. Численное решение полученной системы из семи уравнений (по три уравнения для каждой точки «сшивки» и граничное условие) позволяет найти неизвестные $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, \tilde{\rho}_1^*$ и $\tilde{\rho}_2^*$, которые полностью определяют кусочную функцию (9)–(11). Из условия максимума для свободной энергии (1) определяем критический радиус зародыша $R_{cr}(T)$. В настоящей статье для оценок использовались параметры кристалла титаната бария (BaTiO_3):

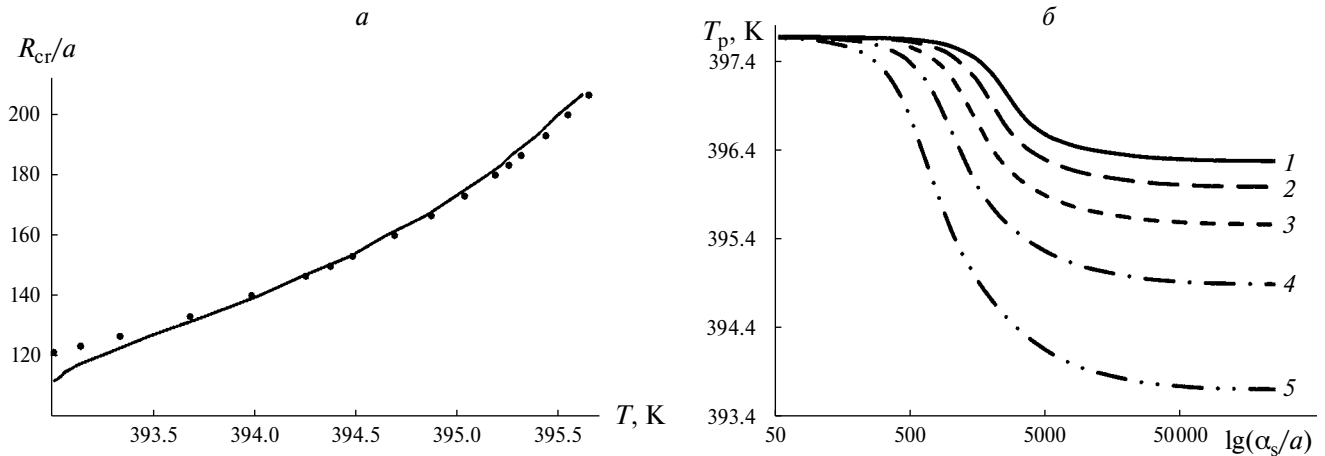


Рис. 1. Температурная зависимость критического радиуса R_{cr}/a зародыша (линия — кусочно-параболическая аппроксимация, точки — численное решение) (а) и зависимость температуры T_p фазового перехода первого рода в сегнетоэлектрической частице наименьшего размера ($R_p = R_{cr}$) от параметра $\lg\left(\frac{\alpha_s}{a}\right)$ на ее границе для R_p/a : 1 — 267; 2 — 233; 3 — 200; 4 — 167; 5 — 133 (б).

$T_C = 393$ К, $\alpha_0 = 8.05 \cdot 10^{-5}$ К $^{-1}$, $\beta = 6.8 \cdot 10^{-13}$ ед. СГСЭ, $\gamma = 2.3 \cdot 10^{-22}$ ед. СГСЭ [14]. Температурная зависимость нормированного критического радиуса зародыша показана сплошной кривой на рис. 1а. Результаты описанных выше расчетов перепроверялись численно методом конечных элементов (точечная кривая на рис. 1а). Видно хорошее согласие результатов, полученных разными методами.

Как упоминалось выше, если радиус СЭ частицы меньше минимально возможного критического радиуса зародыша поляризации ($R_p < R_{cr}^{\min}$), то ФП первого рода в ней невозможен, и в критической точке высокотемпературная фаза теряет устойчивость как при ФП второго рода (рис. 1а). В пользу этого факта свидетельствует экспериментально наблюдавшаяся смена механизма ФП в частицах нитрита натрия NaNO_2 радиусом $R = 25$ нм, внедренных в матрицу пористого стекла [15]. При температуре $T_C = 393$ К критический радиус зародыша поляризации имеет минимальное значение $R_{cr}^{\min} = (111 - 121)a \approx (45 - 49)$ нм (рис. 1а), соответствующее исчезновению энергетического барьера F_{01} на кривой свободной энергии $F(P)$. Ниже температуры T_C переход в низкотемпературную фазу будет происходить по механизму ФП второго рода при любом радиусе частицы $R_p > R_{cr}^{\min}$. При этом температуру T_p ФП второго рода можно определить как точку потери устойчивости высокотемпературной фазы по первому собственному значению краевой задачи:

$$\kappa \nabla^2 P + \alpha_0 (T_C - T_p) P = 0; \quad P(R) = 0. \quad (12)$$

Численное решение задачи позволяет рассчитать ширину температурного гистерезиса $\Delta T = T_g - T_p$, где $T_g = T_C + \beta^2 / (4\alpha_0 \gamma)$. С уменьшением размера частицы ширина ΔT может

существенно увеличиться вплоть до максимального значения $\Delta T^{\max} = T_g \approx 399.24$ К, соответствующего размеру СЭ частицы, ниже которого невозможен переход в полярное состояние. Увеличение ширины ΔT наблюдалось в цилиндрических СЭ наночастицах (примерно в три раза для образцов NaNO_2 в матрице SiO_2) при решении задачи о ФП вариационным способом [16].

Если $R_p = R_{cr}$, то задача (2), (3) гомогенного зародышеобразования становится задачей гетерогенного зародышеобразования. Температура ФП при этом может повыситься, если условия образования зародыша поляризации облегчаются, или остаться прежней в зависимости от типа контакта СЭ частицы с окружающим материалом. Для учета влияния окружения на профиль поляризации рассмотрим граничное условие общего типа:

$$\kappa \nabla P + \alpha_s P|_{\rho=R} = 0, \quad (13)$$

где α_s — коэффициент при квадратичном слагаемом разложения свободной энергии поверхности в ряд по степеням параметра порядка (при $R_p > R_{cr}$ параметр $\alpha_s \rightarrow \infty$ и граничное условие принимает вид). Параметр α_s определяет степень закрепления поляризации на границе частицы и с физической точки зрения характеризует взаимодействие контактирующих фаз (в основном электрическое). Увеличение параметра α_s повышает величину градиента поляризации $|\nabla P|$ на границе частицы (см. формулу) и увеличивает положительный вклад энергии неоднородности $\kappa (\nabla P)^2 / 2$, повышая величину свободной энергии. Тогда для преодоления энергетического барьера F_{01} и возникновения ФП при конкретном R_{cr} требуется уменьшить величину за счет снижения положительного вклада $\alpha_0 (T_p - T_C) \bar{P}^2 / 2$ при уменьшении температуры

T_p ФП в частице. Убывание функции $T_p(\alpha_s)$ показано на рис. 1б для частиц разных размеров, где температура T_p ФП определялась численно из решения краевой задачи, как точка максимума свободной энергии $F(T_p) = F^{\max}$. Ранее, в работе [17], было установлено снижение температуры ФП при уменьшении размера двумерной решетки BaTiO₃.

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Смещение температуры фазового перехода в наночастицах

Для исследования особенностей влияния внешнего электрического поля на ФП ($E_{ext} > 0$) необходимо решить неоднородное уравнение

$$-\kappa \nabla^2 P + \alpha P - \beta P^3 + \gamma P^5 = E_{ext}. \quad (14)$$

Получить решение уравнения (14) рассмотренным выше численно-аналитическим способом затруднительно ввиду сложности точного определения экстремумов P_2, P_3 свободной энергии $F_\infty(P)$. Зависимость $R_{cr}(T, E_{ext})$ можно найти численно методом конечных элементов из решения уравнения с граничным условием аналогично предыдущему случаю. Сонаправленное вектору поляризации $\vec{P}$ внешнее поле $\vec{E}_{ext}$ понижает свободную энергию F зародыша и уменьшает высоту энергетического барьера F_{01} между параэлектрической и СЭ фазами. Уменьшение критического радиуса R_{cr} зародыша при приложении к образцу электрического поля описывается смещением кривой $R_{cr}(T, E_{ext})$ вправо относительно $R_{cr}(T, 0)$, изображенной сплошной кривой на рис. 2а, где $P_g = P(T_g)$. Видно, что зародыш радиуса R_{cr} сможет образоваться при более высокой

температуре, зависящей от напряженности E_{ext} внешнего поля, как показано на рис. 2б. Можно заключить, что внешнее электрическое поле способно изменить род ФП в СЭ. Действительно, приложение к СЭ наночастице радиуса $R_p < R_{cr}$ электрического поля $\vec{E}_{ext}$ напряженностью выше определенного значения способно уменьшить критический радиус зародыша R_{cr} ниже R_p ($R_{cr} < R_p$), что приведет к ФП первого рода. По точкам пересечения функций $R_{cr}(T, E_{ext})$ с осью ординат (рис. 2а) можно определить полевую зависимость $R_{cr}^{\min}(T, E_{ext})$ (сплошная кривая на рис. 3а). На рис. 2б видно замедление роста функции $T_p(E_{ext})$ вблизи верхней границы гистерезиса T_g , связанное с необходимостью увеличения термодинамического стимула $-\vec{E}_{ext}\vec{P}$ для преодоления энергетического барьера F_{01} за счет роста напряженности E_{ext} . В монокристалле BaTiO₃ увеличение температуры T_p на 1.5 К наблюдалось экспериментально [18] при приложении электрического поля $E_{ext} = 5.4 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ вдоль направления [001].

При радиусе СЭ частицы $R_p = R_{cr}$ в силу изменения условий зародышеобразования (см. граничное условие) появляется дополнительная зависимость всех величин от параметра α_s . Так с ростом напряженности E_{ext} внешнего поля величина наименьшего критического радиуса $R_{cr}^{\min}$ зародыша уменьшается (рис. 3а), и выше некоторого порогового значения $E_{ext} = E_{ext}^*$ в частице меняется механизм ФП. Возрастающее значение функции $E_{ext}(\alpha_s)$ (рис. 3б) связано с требованием усиления отрицательного вклада $-\vec{E}_{ext}\vec{P}$ в свободную энергию (1) для компенсации положительного вклада энергии неоднородности $\kappa(\nabla P)^2/2$ от увеличения параметра α_s на границе частицы (см. формулу (13)).

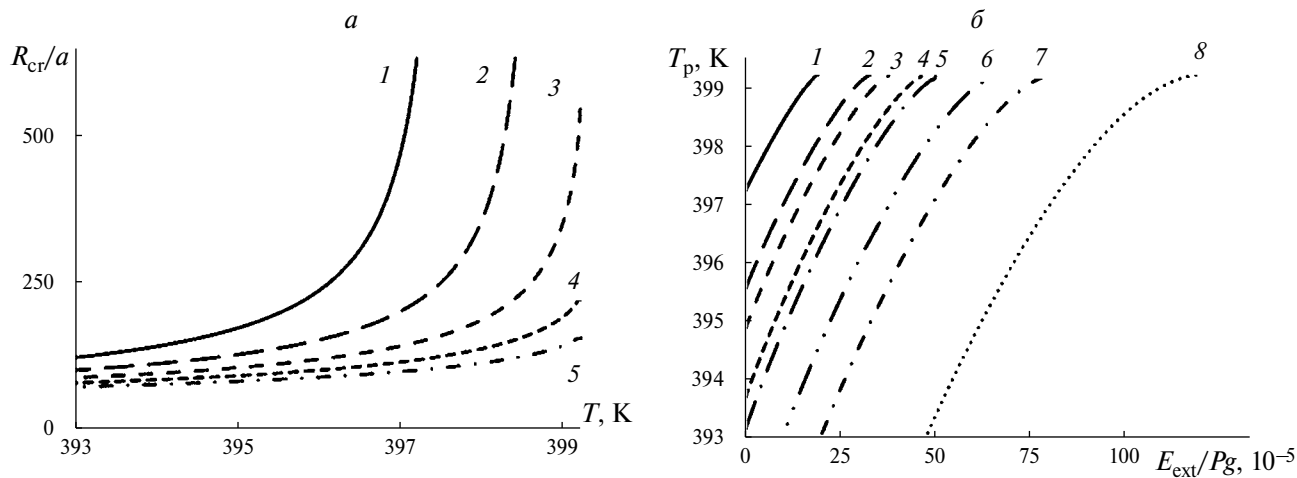


Рис. 2. Температурная зависимость критического радиуса R_{cr}/a зародыша при E_{ext}/P_g : 1 – 0; 2 – $1 \cdot 10^{-5}$; 3 – $2 \cdot 10^{-5}$; 4 – $3 \cdot 10^{-5}$; 5 – $4 \cdot 10^{-5}$ (а) и зависимость температуры T_p фазового перехода первого рода от напряженности внешнего электрического поля E_{ext}/P_g при R_{cr}/a : 1 – 1000; 2 – 300; 3 – 250; 4 – 200; 5 – 185; 6 – 150; 7 – 130; 8 – 100 (б).

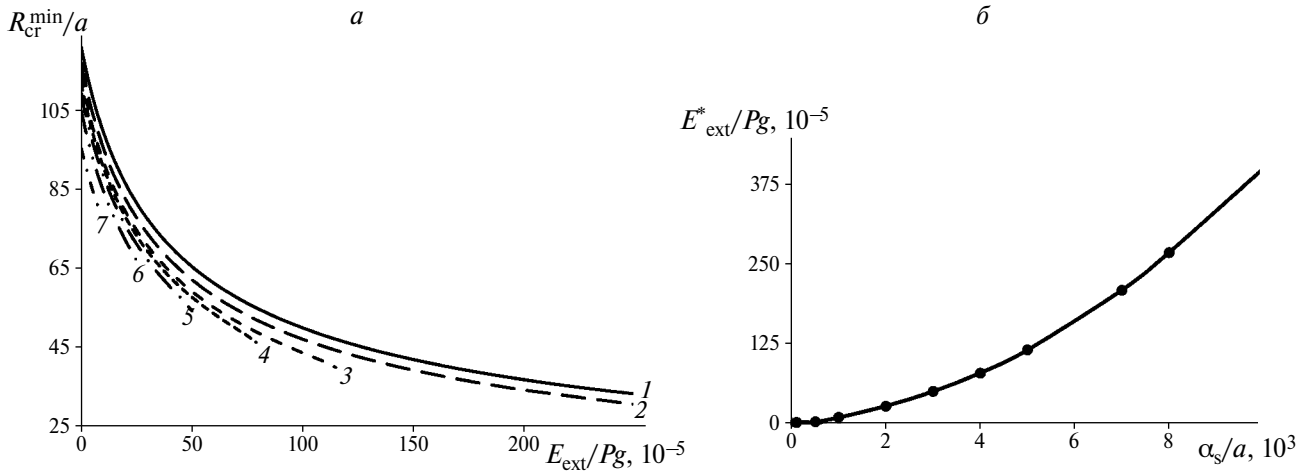


Рис. 3. Зависимости наименьшего критического размера зародыша R_{cr}^{min} от напряженности внешнего электрического поля E_{ext}/P_g при α_s/a : 1 – ∞ ; 2 – $1 \cdot 10^4$; 3 – $5 \cdot 10^3$; 4 – $4 \cdot 10^3$; 5 – $3 \cdot 10^3$; 6 – $2 \cdot 10^3$; 7 – $1 \cdot 10^3$ (а) и пороговой напряженности внешнего электрического поля E_{ext}^*/P_g от параметра α_s/a на границе частицы (б).

Изменение ширины температурного гистерезиса

Для исследования поведения ширины ΔT температурного гистерезиса ФП во внешнем электрическом поле вначале рассмотрим случай однородного распределения поляризации в образце. В отсутствие внешнего поля ($E_{ext} = 0$) ширина $\Delta T = T_g - T_p$ для BaTiO_3 составляет ≈ 6.24 К. При включении поля ($E_{ext} > 0$) вдоль вектора поляризации нижняя T_{g1} и верхняя T_{g2} границы гистерезиса смещаются вверх по температуре пропорционально напряженности поля. Каждая из них отвечает условию появления (исчезновения) энергетического барьера F_0 для осуществления ФП первого рода и определяет предельный случай слияния экстремумов и перегиба функции $F(P)$ для точек P_{g1} и P_{g2} . Следовательно, для нахождения положений T_{g1} и T_{g2} , определяющих ширину гистерезиса ΔT , требуется решить систему нелинейных уравнений

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial P} = \alpha P - \beta P^3 + \gamma P^5 - E_{ext} = 0, \\ \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} = \alpha - 3\beta P^2 + 5\gamma P^4 = 0 \end{cases} \quad (15)$$

относительно неизвестных (T_{g1}, P_{g1}) и (T_{g2}, P_{g2}) . Результаты численно-аналитического решения системы показаны сплошной кривой на рис. 4а, откуда видно уменьшение ширины ΔT с ростом напряженности E_{ext} вплоть до полного подавления гистерезиса при некоторой напряженности поля ($E_{ext} \approx 36 \cdot 10^{-5} P_g$). Уменьшение ширины ΔT гистерезиса вплоть до его исчезновения при приложении электрического поля вдоль направления [001] к монокристаллам BaTiO_3 наблюдалось экспериментально в работе [18] и определялось методом молекулярной динамики в работе [19]. Убывание

функции $\Delta T(E_{ext})$ связано с меньшей скоростью роста $\partial T_{g2}/\partial E_{ext}$ верхней границы гистерезиса по сравнению со скоростью роста $\partial T_{g1}/\partial E_{ext}$ нижней границы и определяется природой материала.

Для учета влияния неоднородного распределения поляризации на ширину температурного гистерезиса добавим в правую часть первого уравнения системы (15) слагаемое $\kappa \nabla^2 P$. Тогда при бесконечно малом нагреве dT образца от температуры $T = T_{g2} - dT$ до температуры T_{g2} поляризация уменьшится на малую величину dP от значения $P = P_{g2} + dP$ до P_{g2} . При этом должны выполняться оба уравнения системы и граничное условие. Первое из них после подстановки значения (T, P) запишется в виде

$$\alpha_0 (T_{g2} - dT - T_C) (P_{g2} + dP) - \beta (P_{g2} + dP)^3 + \gamma (P_{g2} + dP)^5 - E_{ext} = \kappa \nabla^2 P \quad (16)$$

и после упрощения с учетом малости dP принимает вид

$$\kappa \nabla^2 P + \alpha_0 (T_{g2} - T) P = 0. \quad (17)$$

В итоге получаем краевую задачу (17), (3) на собственные значения $\alpha_i^{(2)}, i=1,2,\dots$, зависящие от критического размера R_{cr} зародыша, наименьшее из которых $\alpha_1^{(2)}$ определяет верхнюю границу гистерезиса:

$$T_{g2}^* = T_{g2} - \frac{\alpha_1^{(2)}}{\alpha_0}. \quad (18)$$

Аналогичным образом, рассматривая охлаждение от температуры $T = T_{g1} + dT$ до температуры T_{g1} , приходим к уравнению

$$\kappa \nabla^2 P - \alpha_0 (T - T_{g1}) P = 0, \quad (19)$$

образующему краевую задачу (19), (3) с совпадающими из задачи (17), (3) собственными значениями $\alpha_i^{(1)} = \alpha_i^{(2)}$, $i = 1, 2, \dots$, наименьшее из которых $\alpha_1^{(1)}$ определяет нижнюю границу гистерезиса:

$$T_{g1}^* = T_{g1} + \frac{\alpha_1^{(1)}}{\alpha_0}. \quad (20)$$

Используя выражения (18), (20), находим ширину температурного гистерезиса:

$$\Delta T = T_{g2}^* - T_{g1}^* = (T_{g2} - T_{g1}) - 2 \frac{\alpha_1^{(1)}}{\alpha_0}. \quad (21)$$

Из формулы (21) видно, что учет неоднородного распределения в зародыше поляризации уменьшает ширину ΔT гистерезиса относительно ее исходного значения $T_{g2} - T_{g1}$ на величину $2\alpha_1^{(1)}/\alpha_0$, зависящую от размера R_{cr} зародыша. С уменьшением R_{cr} растет собственное значение $\alpha_1^{(1)}$ и уменьшается ширина ΔT гистерезиса. На рис. 4а показаны полевые зависимости $\Delta T(E_{ext})$ для зародышей разного радиуса, откуда видно, что при некотором критическом значении внешнего поля E_{ext}^{cr} метастабильные состояния исчезают ($\Delta T \rightarrow 0$) и меняется механизм ФП: в точке перехода исходная фаза теряет устойчивость как при ФП второго рода. Зависимость E_{ext}^{cr} от R_{cr} , найденная из уравнения $\Delta T(E_{ext}) = 0$, показана сплошной кривой на рис. 4б.

В предельном случае $R_p = R_{cr}$ с ростом параметра α_s повышается жесткость системы частица — окружение и ширина ΔT уменьшается, понижая значение E_{ext}^{cr} (рис. 4б). В случае граничного условия Неймана ($\alpha_s = 0$) распределение поляризации по объему частицы однородно, поэтому E_{ext}^{cr} не зависит от ее размера (горизонтальная прямая на рис. 4б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фазовые переходы первого рода происходят в материале при наличии термодинамического стимула по механизму зародышеобразования. С кинетикой этого процесса, в конечном счете, связываются возможные размерные эффекты в СЭ и других материалах с ФП первого рода.

Рост новой фазы в образце начинается с момента образования зародыша критического размера R_{cr} , способного к самопроизвольному росту. Расчет R_{cr} на основе кусочно-параболической аппроксимации свободной энергии, а также численными методами показывает сильную зависимость R_{cr} от переохлаждения $T - T_0$. ФП в частице будет происходить в точке $T_p < T_0$ при условии $R_p > R_{cr}$. Смещение температуры ФП в область низких температур в малых частицах, по-видимому, наиболее просто экспериментально наблюдаемый размерный эффект. Если условие $R_{cr} > R_p$ выполняется вплоть до исчезновения метастабильных состояний при $T = T_C$, то возможно изменение механизма ФП с зародышеобразования на механизм потери устойчивости, что можно интерпретировать как изменение рода ФП.

Во внешнем электрическом поле изменяется свободная энергия системы. При этом меняются условия образования зародыша критического размера R_{cr} СЭ фазы при охлаждении образца и парафазы при нагревании образца. В первом случае это приводит к повышению температуры ФП и ее понижению во втором. Совместно эти два эффекта обуславливают зависимость ширины $\Delta T = T_{g2}^* - T_{g1}^*$ температурного гистерезиса от напряженности внешнего электрического поля, уменьшающейся с его ростом. В случае малых частиц ширина ΔT также является функцией их размера R_p . Зависеть от размера частицы будет и пороговое значение напряженности внешнего электрического поля E_{ext}^{cr} , способное подавить гистерезис. В этом случае возможна смена механизма ФП, если

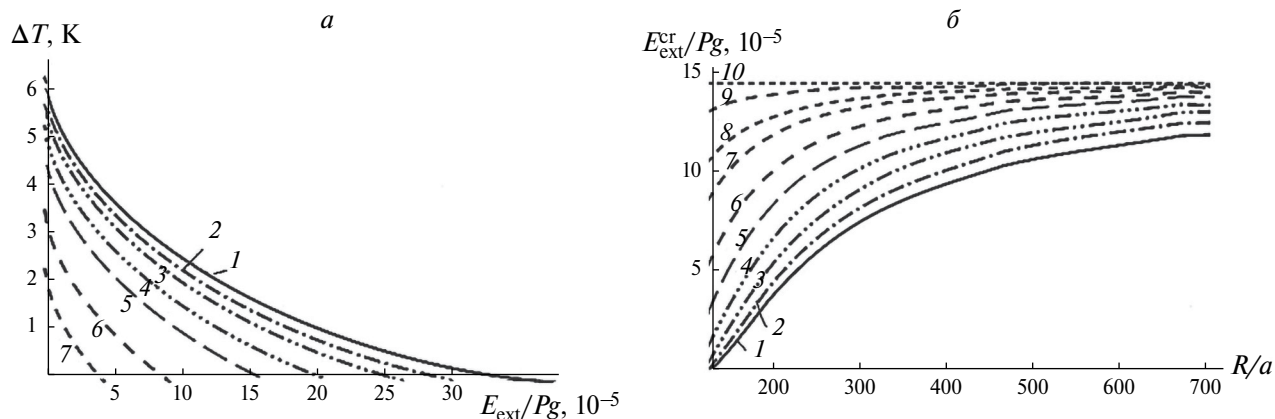


Рис. 4. Зависимости ширины ΔT температурного гистерезиса от напряженности внешнего электрического поля E_{ext}/P_g для $\alpha_s \rightarrow \infty$ при R_{cr}/a : 1 — ∞ ; 2 — 667; 3 — 467; 4 — 333; 5 — 267; 6 — 200; 7 — 167 (а) и напряженности критического поля E_{ext}^{cr}/P_g от радиуса частицы R_p/a для α_s/a : 1 — ∞ ; 2 — $5 \cdot 10^3$; 3 — $2 \cdot 10^3$; 4 — $1 \cdot 10^3$; 5 — 500; 6 — 250; 7 — 100; 8 — 50; 9 — 10; 10 — 0 (б).

электрическое поле превысит определенное значение, зависящее от размера частицы.

Очевидно, закономерности проявления размерных эффектов будут наблюдаться в процессах переключения поляризации и намагниченности в СЭ и ферромагнетиках. Так в работе [20] отмечено, что экспериментальные факты по процессам переключения поляризации в СЭ под действием внешнего электрического поля объясняются, если процесс переключения рассматривать как ФП первого рода. Другим внешним фактором, изменяющим ширину ΔT гистерезиса ФП, являются механические напряжения. Для монокристалла BaTiO_3 экспериментально установлено [21], что при приложении перпендикулярно вектору P сжимающих напряжений ширина ΔT увеличивается. В реальных кристаллах может повышаться температура T_p ФП и уменьшаться ширина ΔT под действием электрических полей от заряженных дефектов, что было выявлено методом молекулярной динамики при увеличении концентрации дефектов и напряженности их электрических полей в монокристалле BaTiO_3 [22].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чандра П., Литтлвуд П.Б. // В кн.: Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд. М.: Лаборатория знаний, 2020. 443 с.
2. Глинчук М.Д., Рагуля А.В. Наноферроики. Киев: Наукова думка, 2010. 313 с.
3. Нечаев В.Н., Шуба А.В. Размерные эффекты в фазовых переходах и физических свойствах ферроиков: монография. М.: ИНФРА-М, 2023. 384 с.
4. Нечаев В.Н., Шуба А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 9. С. 1229; Nechaev V.N., Shuba A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 9. P. 1270.
5. Привороцкий И.А. // Письма в ЖЭТФ. 1971. Т. 14. № 11. С. 613; Privorotskii I.A. // JETP Lett. 1971. V. 14. No. 12. P. 429.
6. Привороцкий И.А. // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. № 3. С. 1185; Privorotskii I.A. // JETP. 1972. V. 35. No. 3. P. 625.
7. Змиевская Г.И. // ФТТ. 2020. Т. 62. № 1. С. 40; Zmievskaya G.I. // Phys. Solid State. 2020. V. 62. No. 1. P. 42.
8. Debenedetti P.G. Metastable liquids: concepts and principles. Princeton: Princeton University Press, 1996. 411 p.
9. Vehkamäki H. Classical nucleation theory in multi-component systems. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2006. 175 p.
10. Ермаков Г.В., Липнягов Е.В., Перминов С.А. // Теплофиз. и аэромех. 2012. Т. 19. № 6. С. 769; Ermakov G.V., Lipnyagov E.V., Perminov S.A. // Thermophys. Aeromech. V. 19. No. 4. P. 667.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2005. 656 с.
12. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы М.: Наука, 1986. 205 с.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Физматлит, 2002. 616 с.
14. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига: Зинатие, 1971. 227 с.
15. Beskrovny A., Golosovsky I., Fokin A. et al. // Appl. Phys. A. 2002. V. 74. Art. No. S1001.
16. Нечаев В.Н., Шуба А.В. // СУИТ. 2009. Т. 37. № 3.2. С. 271.
17. Fang C. // Phys. Stat. Sol. B. 2014. V. 251. No. 8. P. 1619.
18. Novak N., Pirc R., Kutnjak Z. // Ferroelectrics. 2014. V. 469. P. 61.
19. Marathe M., Renggli D., Sanlialp M. et al. // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. Art. No. 014102.
20. Shur V.Ya., Rumyantsev E.I. // Ferroelectrics. 1993. V. 142. P. 1.
21. Schader F.H., Aulbach E., Webber K.G., Rosetti Jr. G.A. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. Art. No. 174103.
22. Grünebohm A., Nishimatsu T. // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. Art. No. 134101.

On the features of the first order phase transition in nanosized ferroelectrics

V. N. Nechaev¹, A. V. Shuba^{1,*}

¹ Military Educational and Scientific Centre of the Air Force N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy (Voronezh) of the Ministry of Defense of the Russian Federation, Voronezh, 394064, Russia

* e-mail: shandvit@rambler.ru

An estimate of the nucleus critical size and the phase transition temperature in nanosized ferroelectrics with a first order phase transition is given. The influence of the external electric field strength on the nucleus critical size and the phase transition temperature and the temperature hysteresis width was determined.

Keywords: the first order phase transition, the critical nucleus size of polarization, the external electric field strength, the temperature hysteresis width

УДК 535.3:538.958

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

$\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x = 1-3$) И $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$

© 2024 г. В. М. Касимова^{1,*}, Н. С. Козлова¹, Е. В. Забелина¹, О. А. Бузанов², А. С. Быков¹, А. В. Таргонский^{3,4}, А. В. Рогачев³

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

²Акционерное общество «Фомос-Материалы», Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

⁴Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Москва, Россия

* E-mail: kasimova.vm@misis.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Выращены кристаллы гадолиний-алюминий-галлиевых гранатов следующих составов по шихте: $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x = 1, 2, 3$) и $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$. Установлено влияние высокотемпературных отжига на воздухе на оптические свойства этих кристаллов. Показано, что отжиг не оказывает влияния на степень окисления церия. Методом рентгенофлуоресцентного анализа установлен дефицит галлия во всех исследованных кристаллах.

DOI: 10.31857/S0367676524050104, EDN: OWXJAF

ВВЕДЕНИЕ

Гадолиний-алюминий-галлиевый гранат $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, легированный церием ($\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, GAGG: Ce^{3+}), представляет собой перспективный сцинтилляционный монокристалл. К настоящему времени GAGG: Ce^{3+} нашел свое применение в тех областях, где требуется способность детектировать высокоэнергетическое излучение: позитронно-эмиссионная томография, физика высоких энергий, космические исследования и др. [1–11]. Наличие структурных точечных дефектов оказывает влияние на свойства кристаллов группы $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ [12, 13], в том числе на его генерационные характеристики [14]. Однако связи между дефектной структурой и свойствами в этих кристаллах практически не исследованы.

В настоящее время наиболее востребованными оказались исследования влияния высокоэнергетических облучений на свойства материала, в особенности сцинтилляционные [3, 4, 15–20]. Воздействия высокотемпературных отжига на свойства GAGG: Ce^{3+} и нелегированных кристаллов группы $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, в частности оптические, практически не рассматривались [14, 21].

Принципиально важным является изучение поведения свойств материалов в условиях внешних воздействий [22, 23], в частности для GAGG: Ce^{3+} и нелегированных кристаллов группы $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ — влияние высокотемпературных изотермических отжига на оптические свойства и дефектную структуру. Термостабильность данных кристаллов или ее отсутствие также требует подтверждения. В данной работе оценено влияние высокотемпературного изотермического отжига в воздушной среде на степень окисления церия, проведены комплексные исследования влияния отжига на оптические свойства, элементный состав и дефектообразование в кристаллах GAGG: Ce^{3+} и группы $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x = 1, 2, 3$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Образцы в виде полированных с двух сторон пластин изготовлены из монокристаллических буль, выращенных методом Чохральского в компании АО «Фомос-Материалы». Составы по шихте для исследуемых кристаллов: нелегированных — $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x = 1, 2, 3$) и легированного церием (0.03 ат. %) — GAGG: Ce^{3+} . Все исследуемые кристаллы отожжены на воздухе при 1173 К в течение 8 часов. Для кристалла, легированного

церием, с целью оценки стабильности его свойств проведен дополнительный отжиг при более высокой температуре 1523 К в течение 10 часов.

Элементный состав выращенных кристаллов определен методом рентгенофлуоресцентного анализа в Центре коллективного пользования НИТУ МИСИС на спектрометре Lab Center XRF-1800. Использован источник рентгеновского излучения мощностью 1.5 кВт. Полученные результаты обработаны при использовании программного пакета Uniquant.

Оценка степени окисления церия в кристаллах в исходном состоянии и после отжига на воздухе при 1523 К проводилась методом анализа околопороговой тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения — XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) на станции «Ленгмюр» Курчатовского источника синхротронного излучения. Энергетическое разрешение составляло порядка 3 эВ. Низкая объемная концентрация церия в кристаллах не позволила произвести регистрацию спектров поглощения в режиме «на просвет». Измерения проводились во флуоресцентной моде, дающей большую чувствительность за счет высокой селективности наблюдаемого сигнала. Флуоресцентное излучение регистрировалось кремниевым дрейфовым детектором VORTEX EX-90 (под прямым углом к поверхности образца).

Исследование оптических свойств кристаллов проводилось в аккредитованной испытательной лаборатории «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ МИСИС с использованием аттестованных, зарегистрированных в виде стандартов предприятия, спектрофотометрических методик выполнения измерений на калиброванном спектрофотометре «Cary-5000» с универсальной измерительной приставкой UMA. Для кристаллов всех составов в исходном состоянии и после отжига на воздухе получены спектральные зависимости коэффициентов пропускания T неполяризованного света при нормальном падении в диапазоне длин волн 200—700 нм и коэффициентов отражения R при многоугловом падении p -поляризованного света для длин волн: 300, 440, 500, 589 и 650 нм. Используя экспериментальные результаты отражения, методом Брюстера [24] определены коэффициенты преломления всех исследуемых образцов в исходном состоянии и после отжига.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нелегированные кристаллы составов $\text{Gd}_3\text{Al}_1\text{Ga}_4\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ не имеют окраски в исходном состоянии, а GAGG:Ce имеет насыщенный лимонно-желтый цвет. Изотермические отжики на воздухе не выявили заметных изменений окраски для всех исследуемых кристаллов.

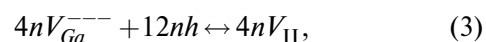
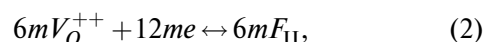
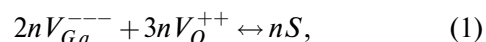
Принципиально важно знать степень окисления редкоземельных элементов, входящих в состав сцинтилляционных материалов, так как она может оказать существенное влияние на их свойства [25]. В случае

GAGG:Ce обсуждаемой является степень окисления церия [26—28]. В данной работе оценка влияния отжига на степень окисления церия в кристаллах GAGG:Ce проводилась методом XANES. Для анализа полученных результатов использовался метод «отпечатка пальца», заключающийся в сравнении формы спектров GAGG:Ce со спектрами эталонных образцов. В качестве эталонных образцов использовались $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и CeO_2 . На спектрах поглощения $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ наблюдается единственный пик поглощения с максимумом при 5730 эВ, который характерен для Ce^{3+} [29]. В то время как для CeO_2 наблюдается два пика поглощения с максимумами при 5735 эВ и 5740 эВ, которые характерны для Ce^{4+} [29].

Экспериментально полученные XANES-спектры вблизи L_3 — края поглощения Ce кристаллов $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$:Ce (как в исходном состоянии [26], так и после отжига на воздухе) имеют форму и соотношение интенсивностей, свойственные для Ce^{3+} . На спектрах рентгеновского поглощения кристаллов в исходном состоянии и после отжига наблюдается единственный пик с максимумом при 5730 эВ, спектр обладает характерной для Ce^{3+} формой. Особенности спектра, характерные для Ce^{4+} , не наблюдаются, что свидетельствует либо о его крайне малой концентрации в кристалле, либо о полном отсутствии (рис. 1). Установлено, что отжиг на воздухе при 1523 К не приводит к изменению степени окисления церия.

В работе методом рентгенофлуоресцентного анализа определялась концентрация основных элементов Gd, Al, Ga во всех исследуемых кристаллах как в исходном состоянии, так и после отжига на воздухе при 1173 К (табл. 1). Полученные результаты свидетельствуют об отклонении концентраций элементов в выращенных кристаллах от расчетных значений по шихте и подтверждают недостаток галлия во всех выращенных кристаллах.

Согласно предложенной нами модели [12, 13], в кристаллах $\text{Gd}_3\text{Al}_1\text{Ga}_4\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ и GAGG:Ce³⁺ в процессе роста образуются структурные точечные дефекты Шоттки (S), дефекты типа F -центров (F_{II}), V -центров (V_{II}) и их комплексов:



где n и m — количество улетучившихся компонентов Ga_2O и O_2 , соответственно ($m > n$); e и h — электроны и дырки, соответственно; V_{O}^{++} и V_{Ga}^{---} — вакансии кислорода и вакансии галлия, соответственно.

Поскольку $m > n$ ростовых структурных точечных дефектов типа F_{II} образуется больше, чем дефектов S и V_{II} . При легировании Ce^{3+} в кристаллах образуются дополнительные дефекты F_{II} в виде сложных

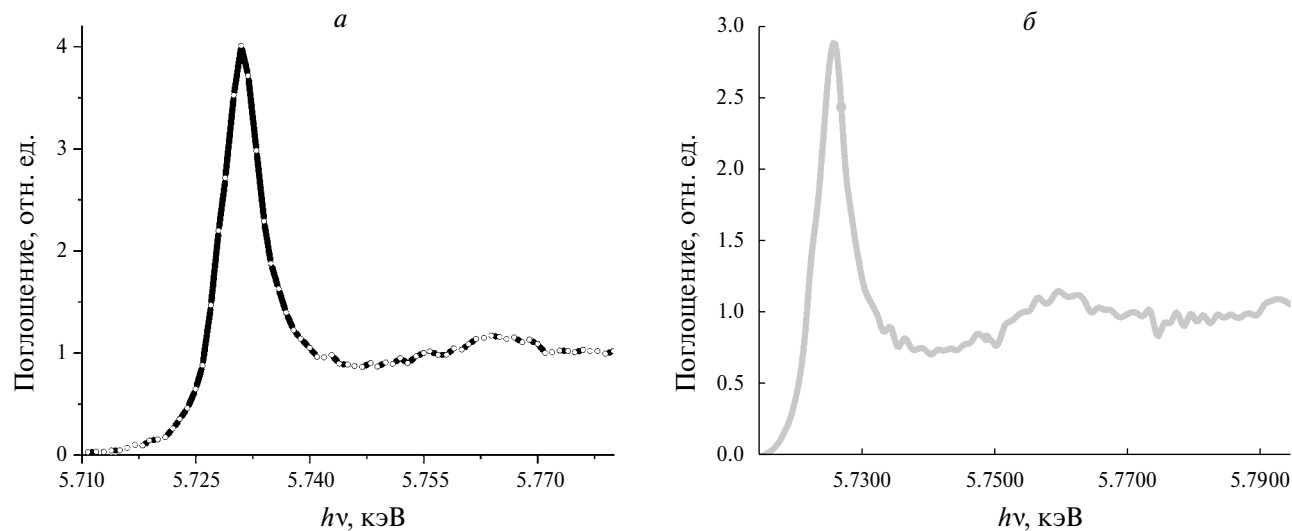


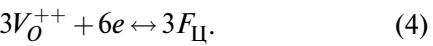
Рис. 1. XANES-спектры вблизи L_3 – края поглощения церия в GAGG: Ce^{3+} : исходное состояние (а), отжиг на воздухе (б).

Таблица 1. Результаты исследований элементного состава кристаллов гадолиний-алюминий-галлиевых гранатов, полученные методом рентгенофлуоресцентного анализа, в исходном состоянии и после высокотемпературного изотермического отжига на воздухе при 1173 К

Элемент	Концентрация основных элементов кристаллов, ат. %											
	$\text{Gd}_3\text{Al}_1\text{Ga}_4\text{O}_{12}$			$\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$			$\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$			GAGG: Ce^{3+}		
	Расчет по шихте*	Исх.	Отжиг	Расчет по шихте*	Исх.	Отжиг	Расчет по шихте*	Исх.	Отжиг	Расчет по шихте*	Исх.	Отжиг
Gd	15.00	15.15	15.06	15.00	15.86	15.00	15.00	13.95	14.65	14.85	14.78	15.77
Al	5.00	7.12	5.84	10.00	12.89	11.31	15.00	17.08	15.60	10.00	12.98	12.34
Ga	20.00	17.73	19.10	15.00	11.25	13.69	10.00	9.01	9.75	15.00	12.08	11.76

* — данные расчетов по шихте и результаты измерений концентраций в исходном состоянии опубликованы в [12, 13].

комплексов (4) [12, 13] за счет вытеснения галлия из октаэдрической позиции:



Структурные точечные дефекты $F_{\text{Ц}}$, S и $V_{\text{Ц}}$ характерны и для отожженных на воздухе кристаллов.

Оптические свойства кристаллов

Спектральные зависимости коэффициентов пропускания T кристаллов $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x = 1, 2, 3$) и GAGG: Ce^{3+} как в исходном состоянии, так и после отжига являются немонотонными, с максимумами полос поглощения при 275 нм и в диапазоне длин волн 300—310 нм. Эти полосы относятся к внутриконфигурационным переходам ($4f^7$ конфигурации) в Gd^{3+} [30]. Для кристаллов $\text{Gd}_3\text{Al}_1\text{Ga}_4\text{O}_{12}$ наблюдается сдвиг пиков поглощения на 1—2 нм относительно пиков полос поглощения на спектрах пропускания

кристаллов $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$. Высокотемпературный изотермический отжиг на воздухе при 1173 К приводит к очень слабому уменьшению интенсивности пропускания в диапазоне длин волн 200—500 нм для кристаллов $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x = 1, 2, 3$) (рис. 2а), однако гадолиниевые полосы поглощения кристалла $\text{Gd}_3\text{Al}_1\text{Ga}_4\text{O}_{12}$ сдвигаются и соответствуют расположению полос поглощения для $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (рис. 3).

Для кристалла GAGG: Ce^{3+} в диапазоне длин 200—500 нм наблюдаются дополнительные полосы поглощения с максимумами при 340 нм и 440 нм, которых нет у нелегированных кристаллов (рис. 2а, 2б). Согласно [12, 13], полоса с максимумом при 440 нм имеет двойную природу, связанную с межконфигурационными переходами $4f \rightarrow 5d$ в Ce^{3+} и образованием структурных точечных дефектов типа $F_{\text{Ц}}$ и их комплексов в соответствии с уравнением (4).

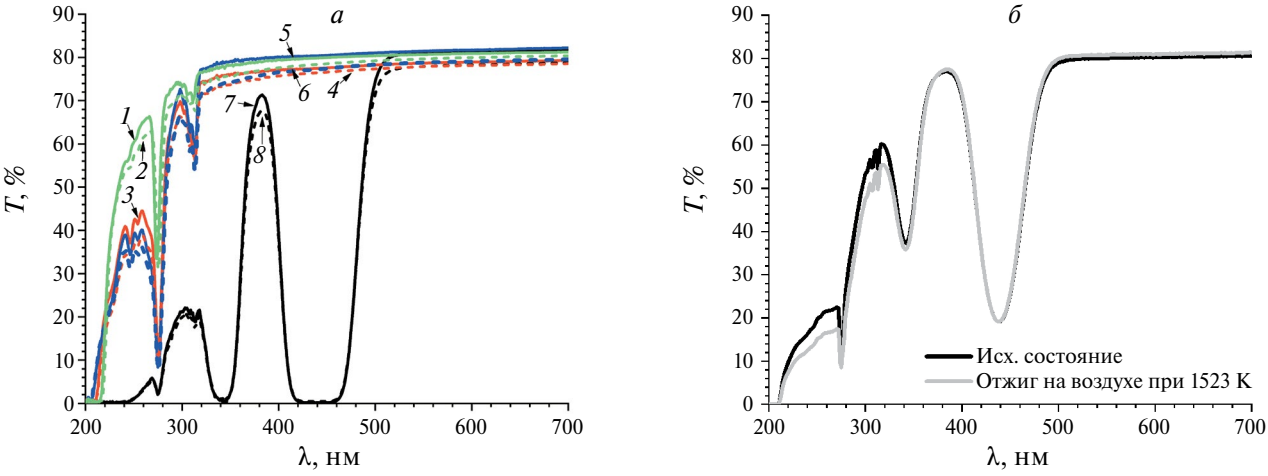


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания кристаллов $Gd_3Al_1Ga_4O_{12}$ (1,2), $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (3, 4), $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ (5, 6), $GAGG:Ce^{3+}$ (7, 8) в исходном состоянии (1, 3, 5, 7) и после отжига на воздухе при 1173 К (2, 4, 6, 8) (а) и при 1523 К для $GAGG:Ce^{3+}$ (б) в диапазоне длин волн 200—700 нм.

Таблица 2. Коэффициенты преломления кристаллов гадолиний-алюминий-галлиевых гранатов в исходном состоянии и после высокотемпературного изотермического отжига на воздухе при 1173 К

Длина волны λ , нм	Коэффициенты преломления кристаллов							
	$Gd_3Al_1Ga_4O_{12}$		$Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$		$Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$		$GAGG:Ce^{3+}$	
	Исх.	Отжиг	Исх.	Отжиг	Исх.	Отжиг	Исх.	Отжиг
300	2.164	2.064	1.983	2.091	1.906	2.064	2.074	2.086
440	1.966	1.947	1.919	1.941	1.826	1.925	1.908	1.938
500	1.929	1.913	1.908	1.923	1.817	1.904	1.898	1.901
589	1.920	1.903	1.896	1.915	1.803	1.892	1.889	1.885
650	1.917	1.902	1.890	1.906	1.800	1.887	1.888	1.885

Природа полосы с максимумом при 340 нм остается неустановленной.

Изотермические отжики на воздухе при 1173 К (рис. 2а) и 1523 К (рис. 2б) кристалла $GAGG:Ce^{3+}$ влияют на оптическое пропускание в диапазонах длин волн 380—410 нм и 500—700 нм. Однако на положение полос поглощения отжики кристаллов не оказывают никакого влияния.

Коэффициенты преломления определялись методом Брюстера [24]. Значения коэффициентов преломления N исследуемых кристаллов представлены в таблице 2. Наблюдается увеличение значений коэффициентов преломления N при уменьшении алюминия в катионной подрешетке. Легирование церием оказывает существенное влияние на величину коэффициента преломления в коротковолновой области в сравнении с N для нелегированного кристалла исходного состава $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$.

Изотермический отжиг на воздухе при 1173 К приводит к увеличению коэффициентов преломления N во всем исследуемом диапазоне длин волн для кристаллов $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$, $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}$ и $GAGG:Ce^{3+}$. Для кристалла $Gd_3Al_1Ga_4O_{12}$ тенденция

противоположная: при отжиге на воздухе значения коэффициентов преломления уменьшаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены комплексные исследования влияния высокотемпературного отжига в воздушной среде при 1173 К на оптические свойства $Gd_3Al_xGa_{5-x}O_{12}$ ($x = 1, 2, 3$) и $GAGG:Ce^{3+}$. Установлено, что во всех исследованных кристаллах, в том числе отожженных, наблюдается недостаток галлия.

Методом XANES-спектроскопии с применением эталонных образцов убедительно определена степень окисления церия в выращенных кристаллах $GAGG:Ce$, которая составляет 3+. Показано, что степень окисления церия в этих кристаллах даже после их высокотемпературного изотермического отжига на воздухе при 1523 К остается без изменения.

Впервые установлено, что высокотемпературные отжики на воздухе при температуре 1173 К не приводят к изменению окраски исследуемых кристаллов и оказывают незначительное влияние на их оптические свойства. Показано, что кристаллы группы

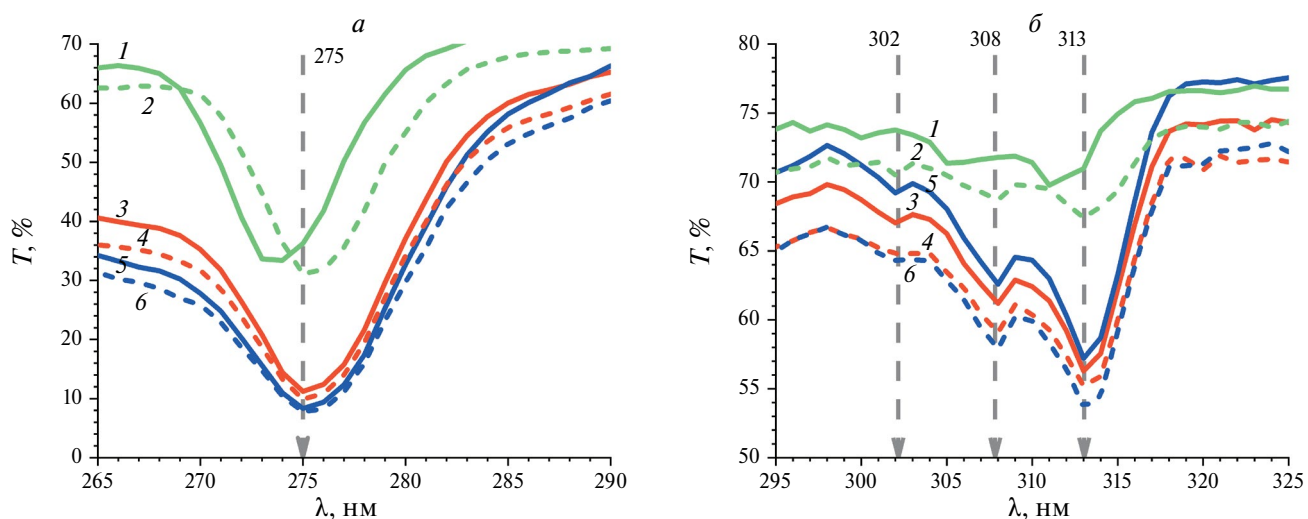


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания кристаллов $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ (1, 2), $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (3, 4), $\text{Gd}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$ (5, 6) в исходном состоянии (1, 3, 5) и после отжига на воздухе при 1173 К (2, 4, 6) в диапазоне длин волн 265–290 нм (а) и 295–325 нм (б).

$\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x = 1, 2, 3$) и $\text{GAGG}:\text{Ce}^{3+}$ являются термостабильными.

Исследования оптических свойств проводились в МУИЛ ППМИД «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ МИСИС при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания вузам FSME-2023-0003. Исследования элементного состава методом рентгенофлуоресцентного анализа выполнялись в ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ МИСИС при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-696).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lecoq P. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. A. 2016. V. 809. P. 130.
2. Korzhik M., Alenkov V., Buzanov O. et al. // Cryst. Res. Technol. 2019. V. 54. No. 4. Art. No. 1800172.
3. Alenkov V., Buzanov O., Dosovitskiy G. et al. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. A. 2019. V. 916. P. 226.
4. Dilillo G., Campana R., Zampa N. et al. // Int. Soc. Opt. Photon. 2020. V. 11444. Art. No. 1144493.
5. Dilillo G., Zampa N., Campana R. et al. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2022. V. 513. P. 33.
6. Tyagi M., Sarkar P.S., Singh A.K. et al. // Piscataway: IEEE Trans. Nucl. Sci. 2019. V. 66. No. 4. P. 724.
7. Lee C., Kim H.R. // J. Environ. Radioact. 2019. V. 204. P. 76.
8. Sekine M., Matsuki T., Suzuki S. et al. // Radiat. Meas. 2019. V. 124. P. 74.
9. Kawachi N., Yin Y.G., Suzui N. et al. // J. Environ. Radioact. 2016. V. 151. P. 461.
10. Liu S., Sun P., Liu Y. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 11. No. 2. P. 2130.
11. Tamagawa Y., Inukai Y., Ogawa I., Kobayashi M. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2015. V. 795. P. 192.
12. Касимова В.М. Оптические свойства и дефектообразование в кристаллах $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ и $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Москва: НИТУ МИСИС, 2022. 140 с.
13. Касимова В.М., Козлова Н.С., Забелина Е.В. и др. // Неорг. матер. 2023. Т. 59. № 8. С. 871.
14. Meng F. Development and improvement of cerium activated gadolinium gallium aluminum garnets scintillators for radiation detectors by codoping. PhD thesis. Knoxville, 2015. 159 p.
15. Spassky D., Spassky A., Lebedev V. et al. // Opt. Mater. 2023. V. 145. No. 114477.
16. Матковский А.О., Сугак Д.Ю., Улманис У.А., Савицкий В.Г. Центры окраски в редкоземельных галлиевых гранатах. Саласпилс: ЛАФИ, 1987. 42 с.
17. Dormenev V., Brinkmann K-T., Dosovitskiy G. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1162. No. 1. Art. No. 012021.
18. Yoneyama M., Kataoka J., Arimoto M. et al. // J. Instrum. 2018. V. 13. No. 02. Art. No. P02023.
19. Auffray E., Dosovitskiy G., Fedorov A. et al. // Radiat. Phys. Chem. 2019. V. 164. Art. No. 108365.
20. Касимова В.М., Козлова Н.С., Бузанов О.А. и др. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 12. С. 7; Kasimova V.M., Kozlova N.S., Zabelina E.V. et al. // J. Surf. Invest. X-Ray, Synchrotron. Neutron Techniq. 2021. V. 15. No. 6. P. 1259.
21. Кузьмичева Г.М., Козликин С.Н., Жаринов Е.В. и др. // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33. № 9. С. 2200.

22. Мусаханов Д.А., Тулегенова А.Т., Лисицын В.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 7. С. 969; Mussakhanov D.A., Lisitsyn V.M., Stepanov S.A. et al. // Bull. Rus. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 7. P. 799.
23. Козлова Н.С., Бузанов О.А., Забелина Е.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 1. С. 1500; Kozlova N.S., Zabelina E.V., Bykova M.B. et al. // Bull. Rus. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. No. 11. P. 1227.
24. Забелина Е.В., Козлова Н.С., Гореева Ж.А., Касимова В.М. // Изв. вузов. МЭТ. 2019. Т. 22. № 3. С. 168; Zabelina E.V., Kozlova N.S., Goreeva Zh.A., Kasimova V.M. // Russ. Microelectron. 2020. V. 49. No. 8. P. 617.
25. Мальчукова Е.В., Буазо Б., Трапезникова И.Н., Теруков Е.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 3. С. 334; Malchukova E.V., Boizot B., Terukov E.I. // Bull. Rus. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 3. P. 227.
26. Касимова В.М., Козлова Н.С., Бузанов О.А. и др. // Неорг. матер. 2022. Т. 58. № 3. С. 302; Kasimova V.M., Kozlova N.S., Buzanov O.A. et al. // Inorg. Mater. 2022. V. 58. P. 288.
27. Wu Y., Meng F., Li Q. et al. // Phys. Rev. Appl. 2014. V. 2. No. 4. Art. No. 044009.
28. Li M., Meng M., Chen J. // Phys. Stat. Sol. B. 2021. V. 258. Art. No. 2000603.
29. Norman A., Perrichon V., Bensaddik A. et al. // Top. Catal. 2001. V. 16. No. 1. P. 363.
30. Tyagi M., Meng F., Koschan M. et al. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2013. V. 46. No. 47. Art. No. 475302.

Effect of high temperature isothermal annealing on optical properties of $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x = 1-3$) and $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ crystals

V. M. Kasimova^{1,*}, N. S. Kozlova¹, E. V. Zabelina¹, O. A. Buzanov², A. S. Bykov¹,
A. V. Targonsky^{3,4}, A. V. Rogachev³

¹National University of Science and Technology MISIS, Moscow, 119049, Russia

²JSC "Fomos Materials", Moscow, 107023, Russia

³National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 123182, Russia

⁴Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333, Russia

*e-mail: kasimova.vm@misis.ru

Crystals of gadolinium-aluminum-gallium garnets with the following charge compositions: $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ ($x = 1-3$) and $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ were grown. The influence of high-temperature annealing in air on the optical properties of these crystals has been established. It was shown that annealing does not affect the oxidation state of cerium. Using X-ray fluorescence analysis, a gallium deficiency was established in all the studied crystals.

Keywords: garnet, oxidation state of cerium, F-center, Schottky defect, V-center, isothermal annealing

УДК 538.951

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ФТОРИДНОГО ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ВОЛЬФРАМА НА СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМОВЫХ САМОКОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОПИТКИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© 2024 г. Т. Н. Букатин^{1,*}, Д. Ю. Карпенков¹, В. В. Душик², Д. В. Тен¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук», Москва, Россия

* E-mail: bukatin.t@gmail.com

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Изучено влияние параметров процесса химической инфильтрации из газовой фазы порошка вольфрама на глубину его пропитки, механические свойства и плотность полученных заготовок. Обнаружено, что глубина пропитки зависит от скорости осаждения вольфрама из газовой фазы, а максимальная прочность на изгиб достигается на образце, полученном при температуре 450 °С и давлении газа 133 мбар. Метод химической пропитки из газовой фазы перспективен для разработки технологии аддитивного формирования деталей из вольфрама и композитов на его основе.

Ключевые слова: вольфрам, химическое осаждение из газовой фазы, химическая пропитка из газовой фазы

DOI: 10.31857/S0367676524050112, **EDN:** OWWIZF

ВВЕДЕНИЕ

В неустанном стремлении к прогрессу в будущих энергетических системах и оптимизации рентгеновского и лазерного оборудования на первый план научных исследований выходит необходимость в разработке технологий, направленных на производство необходимых для этого материалов [1]. Значительное место в этом поиске занимают методы получения материалов на базе тугоплавких систем, в частности на основе вольфрама, который обладает рядом уникальных характеристик, в том числе высокой температурой плавления и прочностью при высоких температурах [2]. Эти свойства определили его широкое применение в промышленности в качестве термостойкого и высокотемпературного защитного материала для электронных вакуумных устройств, высокотемпературных термопар, обращенных к плазме элементов в термоядерных реакторах и других применений в топливно-энергетическом комплексе [3–11].

При использовании вольфрама и материалов на его основе в качестве конструкционных компонентов к ним предъявляется ряд требований, в числе которых высокая теплопроводность, прочность и стабильность при высоких температурах, а также высокая температура рекристаллизации.

Оксидно-дисперсионное упрочнение, как метод упрочнения сплавов, позволяет снизить плотность материала по сравнению с чистым вольфрамом, повышая при этом его прочность. Однако следует отметить, что в некоторых случаях расположение частиц оксида вдоль границ зерен может сделать сплав более восприимчивым к охрупчиванию [12] и усилить межкристаллическое разрушение в вольфраме [13].

Получение композиционных материалов на основе вольфрама также является перспективным направлением повышения прочности вольфрамовых материалов. Горячее изостатическое прессование является одним из наиболее распространенных методов получения таких композитов на основе порошковых и волокнистых материалов. Применение высоких давлений позволяет достичь плотности композита близкой к теоретической, однако метод не пригоден для получения сложнопрофилированных изделий.

Процесс химической пропитки из газовой фазы (ХПГФ) порошка вольфрама вольфрамом, полученным химическим осаждением из газовой фазы (ХОГФ), также является перспективным методом для улучшения его внутренних характеристик [14]. В основе метода лежит технология химического осаждения из газовой фазы. Следует отметить, что

ХОГФ-вольфрам часто демонстрирует характерную столбчатую структуру зерен и шероховатую текстуру поверхности, что подтверждается предыдущими исследованиями [15–17]. Внутри этой структуры величина поперечного сечения зерен в верхнем слое обычно превышает 10 мкм, и эти особенности поверхности могут оказывать негативное влияние на механические свойства материала. Метод ХОГФ является важным инструментом для получения вольфрамовых слоев различных конфигураций, включая покрытия, листы и объемные изделия (тигли, трубки), а также обращенные к плазме элементы [18,19]. Несмотря на длительность процессов химического газозафазного осаждения вольфрама [20], материал, полученный данным методом, обладает теоретической плотностью или, иначе говоря, низкой пористостью, высокой теплопроводностью и химической чистотой.

Композиты на основе вольфрама, армированные вольфрамовыми волокнами, сочетают в себе высокую плотность и температуру плавления вольфрама с прочностью вольфрамовых волокон. В исследовании [21] представлен метод создания вольфрамовых композитов типа $W_{\text{волокно}}/W_{\text{ХОГФ}}$ на основе вольфрамового волокна и вторично осажденного из газовой фазы вольфрама, а также представлена теоретическая модель процесса получения этого материала. Таким образом, показана эффективность нового подхода к созданию композитов на основе вольфрама, что

открывает перспективы исследований в данном направлении. Настоящее исследование посвящено изучению процесса химической пропитки из газовой фазы вольфрамовых порошков вторичным вольфрамом, осаждаемым из газовой фазы, с целью получения композиционных материалов на основе вольфрама.

МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛЫ

В качестве объектов исследования выбраны образцы порошка вольфрама свободно насыпной плотности марки ПВТ, как материал более доступный на рынке, чем сфероидизированный порошок, предназначенный для селективного плавления. С целью контроля глубины засыпки порошки размещали в цилиндрических кюветах из меди марки М1 диаметром 25 мм и высотой 3 мм, в которых выточены глухие цилиндрические отверстия глубиной 200, 400 и 600 мкм.

Осаждение вольфрама проводилось методом химического осаждения из смеси газов гексафторида вольфрама и водорода на установке для химического газозафазного осаждения, схема которой представлена на рисунке 1. Химический процесс, лежащий в основе синтеза вольфрама из его фторида, может быть представлен следующей реакцией (1):

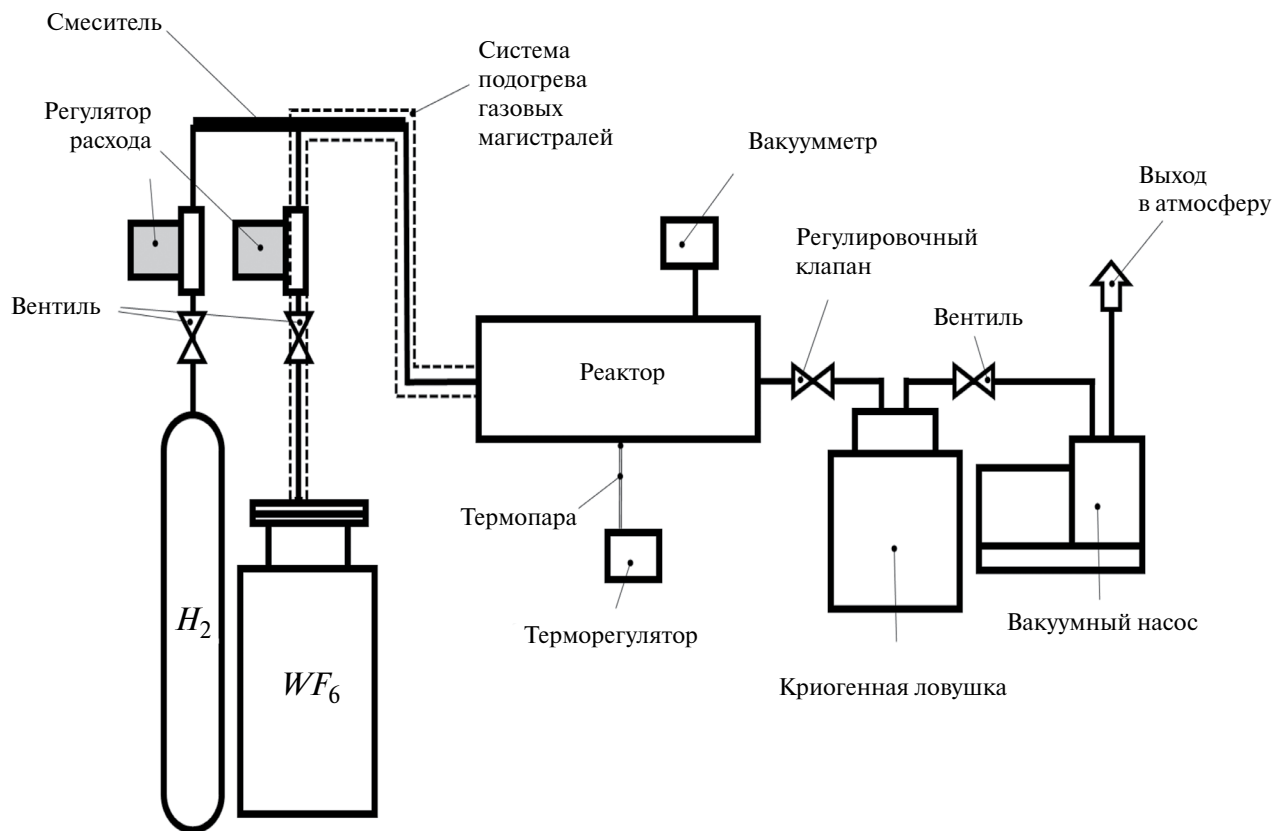
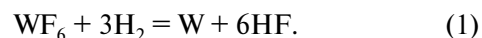


Рис. 1. Схема установки для химического газозафазного осаждения вольфрама.

В качестве источников реагентов использованы: баллон с водородом и термостатируемый баллон-испаритель с гексафторидом вольфрама. Контроль расхода газов осуществлялся посредством регуляторов расхода газа «Элточприбор РРГ-12». Компоненты в газовой фазе попадали в смеситель и доставлялись по газовой магистрали, оборудованной электроннагревом, в реактор, где внутри рабочей камеры протекал процесс осаждения покрытия. Наблюдение за температурным режимом реакционной камеры осуществлялось хромель-алюмелевой термопарой марки КТХАС/1-0001-1-ХА(К) и микропроцессорным регулятором температуры ОВЕН ТРМ10-Щ2-У-ИР, оснащенный термокомпенсацией холодного спая термопары. Нагрев зоны реактора проводился нагревателями электросопротивления. Далее продукты реакции отводились из реакционной зоны через контрольный вентиль и утилизировались в криогенной ловушке. Требуемое разрежение создавалось посредством форвакуумного насоса 2НВР-5ДМ производства «Вакма» (Казань) с выходом в систему вытяжной вентиляции.

Основными параметрами эксперимента по осаждению покрытия являются: температура, °С — температура в камере; расход WF_6 , л — расход гексафторида вольфрама, то есть объем газообразного гексафторида вольфрама, выраженный в литрах при нормальных условиях, прошедший через измерительный прибор за единицу времени; расход H_2 , л — расход водорода; давление, мбар — общее давление в реакционной камере; время, мин — время стадии осаждения покрытия без учета технологических операций нагрева и охлаждения.

Режимы осаждения вольфрама состояли из двух серий давления 0.13 мбар и 133 мбар (0.1 и 100 мм. рт. ст. соответственно). Каждая серия состояла из трех режимов температуры 450, 475 и 500 °С, расходов водорода и гексафторида вольфрама 1.5 и 5 л/ч соответственно, время осаждения — 240 мин.

Для исследования глубины и качества пропитки проб из полученных образцов изготовлены поперечные шлифы. Поверхность поперечного среза исследовалась на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega3. Механические свойства осажденного вольфрама оценивались с помощью трехточечных тестов на изгиб на универсальной испытательной машине Instron 5966 с расстоянием между опорами 10 мм. Для анализа механических характеристик полученных спеченных образцов они извлекались из медных кювет путем растворения меди в растворе азотной кислоты. В качестве материалов для сравнения характеристик полученных проб выбраны вольфрамовые образцы, полученные методом порошковой металлургии, селективного лазерного плавления и химического осаждения из газовой фазы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 представлен внешний вид поперечных шлифов двух серий образцов, полученных при температурах 450, 475 и 500 °С и давлениях внутри камеры 0.13 и 133 мбар. На микрофотографиях также приведена средняя скорость осаждения вольфрамового слоя, определенная по толщине вольфрамового слоя на образцах-свидетелях, покрытых в тех же условиях с учетом общего времени осаждения, и максимальная глубина пропитки, полученная за время проведения обработки. Установлено, что при давлении 0.13 мбар максимальная глубина пропитки достигается при температуре 500 °С и достигает полной глубины порошковой засыпки в 600 мкм. При температурах 450 и 475 °С глубина пропитки не превышает 15 мкм, что связано с низкой скоростью осаждения, а следовательно, и малым количеством осаждаемого вещества, которого недостаточно для проникновения вглубь засыпки. При давлении 133 мбар, напротив, максимальная глубина пропитки обнаружена на образце с наименьшей температурой осаждения вольфрама 450 °С. Результаты его осаждения при температурах 475 и 500 °С обусловлены образованием плотной корки вольфрамового осадка на поверхности засыпки, которая препятствует проникновению газовой среды вглубь образца. Таким образом, для достижения максимальной глубины пропитки должны учитываться два фактора: достаточное количество осажденного вещества и отсутствие образования изолирующих слоев на поверхности порошка. С учетом того, что глубина пропитки от 400 мкм достигается как при низком, так и при высоком давлении, основным параметром, учитывающим оба фактора, является средняя скорость осаждения, которая в рамках данного эксперимента должна быть не ниже 4 мкм/ч и не выше 10 мкм/ч.

Для механических испытаний выбраны образцы с максимальной глубиной пропитки, полученные при следующих параметрах: 0.13 мбар/500 °С, 133 мбар/450 °С. Сравнительный анализ механических свойств проводился с использованием дополнительных образцов вольфрама, полученных методами порошковой металлургии, селективного лазерного плавления и химического осаждения из газовой фазы. Результаты эксперимента показаны на рисунке 3. Видно, что наибольшую прочность имеет образец спеченного вольфрама, разрушение которого наступает при нагрузке свыше 1000 МПа. Образец вольфрама, полученный методом ХОГФ, разрушается при нагрузке порядка 400 МПа. Наименьшую прочность имеет образец самокомпозиата, полученный при давлении инфильтрации 0.13 мбар, предел прочности которого на изгиб не достигает 100 МПа. Следует отметить, что величина предела прочности на изгиб образцов, полученных методом химической пропитки из газовой фазы при давлении газа 133 мбар, оказалась сопоставимой с прочностью образца, полученного методом селективного лазерного плавления.

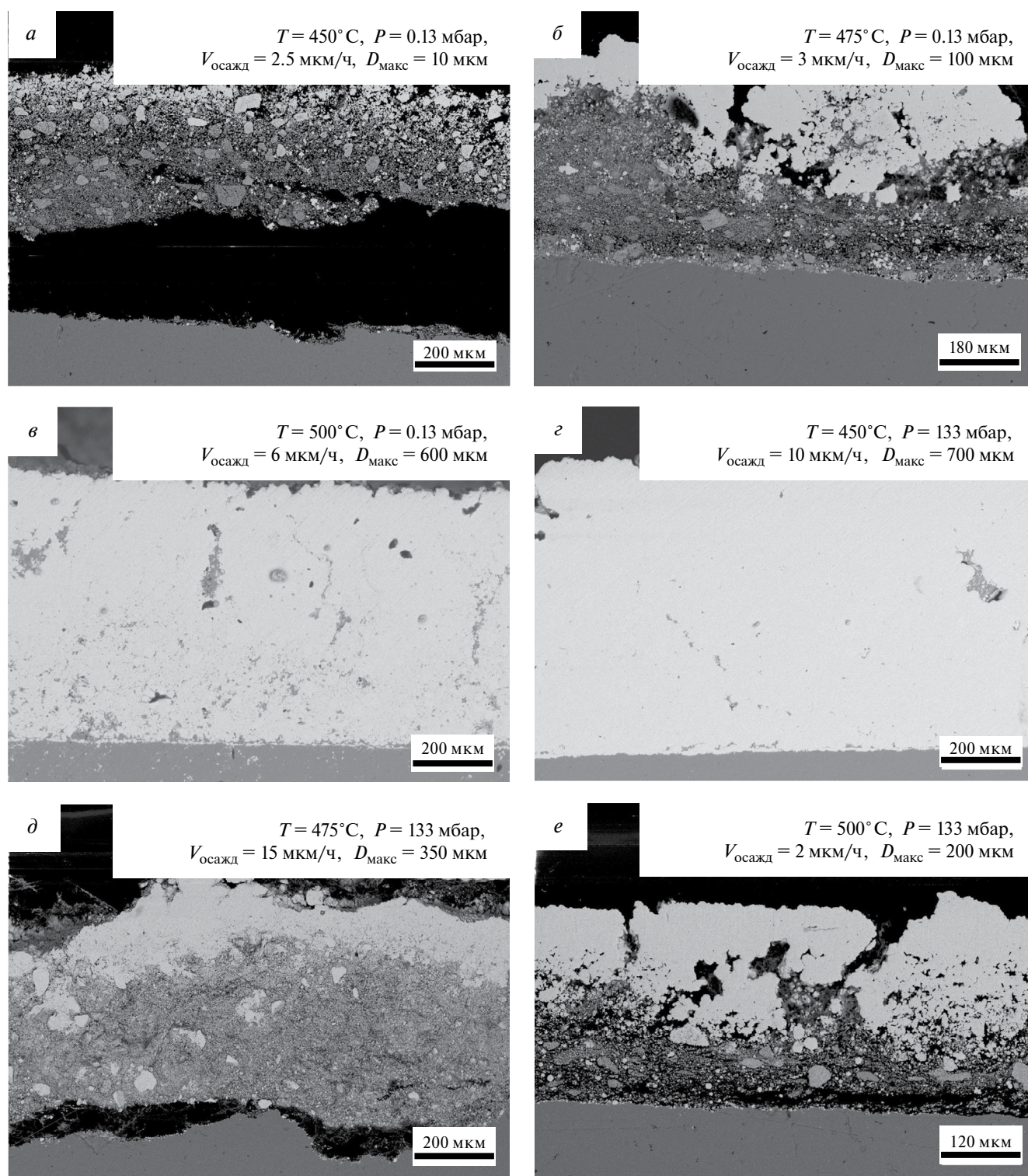


Рис. 2. СЭМ изображения поперечных шлифов изготовленных образцов самокомпозитов.

Для анализа полученных результатов по механическим испытаниям проведены исследования изломов всех образцов, микрофотографии представлены на рисунке 4. На изломах образца, полученного методом селективного лазерного плавления (рис. 4в),

наблюдаются поры размером до 10 мкм, слоистая структура, которая обусловлена образованием ванн расплава, характерных для данного метода производства. Низкий предел прочности на изгиб данных образцов обусловлен сетью микротрещин, которые

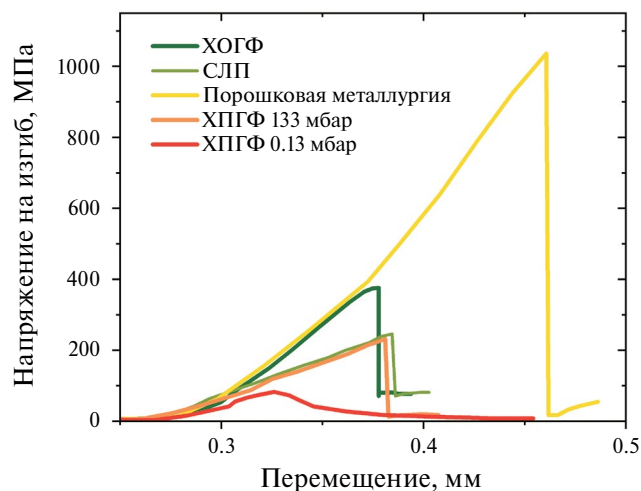


Рис. 3. Результаты испытаний образцов на трехточечный изгиб.

возникают из-за сильных локальных перегревов, необходимых для получения расплава.

В изломе образцов, полученных методами порошковой металлургии, наблюдается слоистая структура (рис. 4г). В изломе обнаружена разнотолщинность слоев от 2 до 8 мкм. Разрушение проходит по телу зерна, видны характерные ручьи на фасетках. На изломе образцов, полученных методом ХОГФ, обнаружена столбчатая структура (рис. 4д). При этом столбчатые зерна идут по толщине всего

образца. Разрушение образца происходит как по телу столбчатых зерен, так и по границам зерен.

Наконец, на изломах образцов, полученных методом химической пропитки из газовой фазы вольфрамового порошка при давлении газа 0.13 и 133 мбар, видны поры (рис. 4а и 4б). Разрушение образцов проходит по границам зерен. При этом для образца, изготовленного при давлении газа 0.13 мбар, наблюдаются многочисленные трещины по границам зерен, а количество пор превышает их содержание во втором

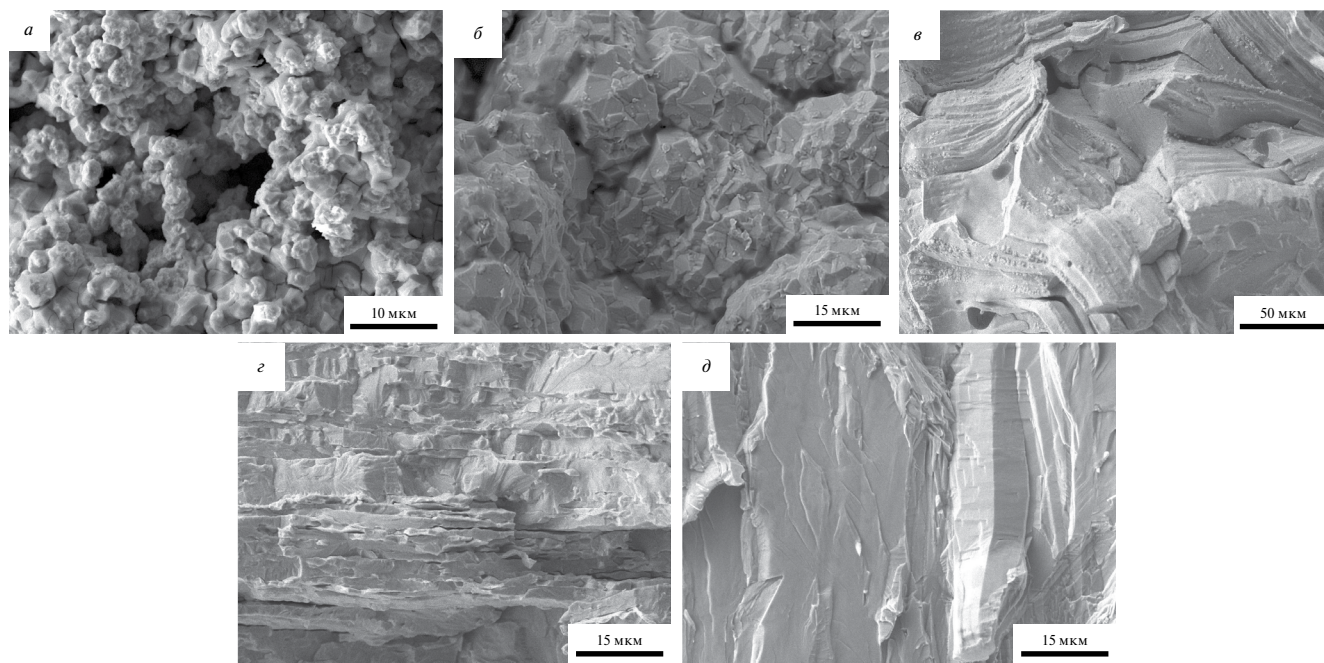


Рис. 4. Изображения изломов образцов после испытания на трехточечный изгиб: пропитанного порошка вольфрама при давлении смеси газов 0.13 мбар (а) и при давлении смеси газов 133 мбар (б); вольфрама, изготовленного методом селективного лазерного плавления (в); вольфрама, выполненного по технологии порошковой металлургии (г); вольфрама, полученного методом химического осаждения из газовой фазы (д).

образце из данной серии, что, в свою очередь, объясняет низкую прочность на изгиб данного образца.

Для определения пористости образцов путем измерения плотности проведены испытания методом гидростатического взвешивания. Исследования показали, что плотность спеченных образцов и образцов, полученных методом ХОГФ, примерно одинакова и составляет 19.2 г·см^{-3} , что близко к теоретической плотности вольфрама. Плотность образца, изготовленного методом селективного лазерного плавления ниже, и составляет 15.8 г·см^{-3} . Плотность образцов, полученных пропиткой порошка вольфрама, составляет 15.5 и 14.8 г·см^{-3} , при давлении газовой смеси 133 и 0.13 мбар соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование демонстрирует перспективность метода химической пропитки из газовой фазы порошка вольфрама для получения вольфрамовых самокомпозитов. Экспериментальные результаты показали, что глубина пропитки вольфрамового порошка зависит от температуры в камере и давления газа. При этом наибольшая равномерная глубина пропитки вольфрамового порошка в исследованных условиях достигается при скорости осаждения вторично осажденного вольфрама от 4 до 10 мкм . При большей скорости роста на поверхности порошка образуется газонепроницаемый слой вторично осажденного вольфрама, при меньшей скорости роста осажденного вольфрама недостаточно для пропитки всего объема порошка.

Механические свойства пропитанного порошка вольфрама также зависят от этих параметров. Максимальная прочность достигнута для образцов, пропитанных при температуре 500°C и давлении газа 133 мбар. Плотность инфильтрованного порошка вольфрама ниже, чем у спеченного вольфрама, и соотносится с аналогичной для образцов, полученных методом селективного лазерного плавления. Поскольку пористость материала оказывает прямое влияние на его механические характеристики, образец ХПГФ вольфрама, полученный при давлении газов 0.13 мбар, демонстрирует наименьшую прочность, так как данные параметры процесса осаждения вольфрама недостаточны для получения образца с близкой к теоретической плотности.

Следует отметить, что метод химической пропитки из газовой фазы порошка вольфрама перспективен для разработки на его основе технологии аддитивного формирования деталей из вольфрама и вольфрамовых композитов. Представленный подход получения вольфрамовых материалов позволяет уменьшить расход гексафторида вольфрама и на порядок увеличить скорость роста образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zohm H. // Fusion Eng. Des. 2013. V. 88. No. 6—8. P. 428.
2. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tungsten>.
3. Kim H., Lee H.J., Kim S.H., Jang C. // Fusion Eng. Des. A. 2016. V. 109—111. P. 590.
4. Gallardo J.A.G., Giménez M.A.N., Gervasoni J.L. // Ann. Nucl. Energy. 2020. V. 147. Art. No. 107739.
5. Xie J., Lu H., Lu J. et al. // Surf. Coat. Technol. 2021. V. 409. Art. No. 126884.
6. Pitts R.A., Bonnin X., Escourbiac F. et al. // Nucl. Mater. Energy. 2019. V. 20. Art. No. 100696.
7. Хорьков К.С., Абрамов В.Д., Кочуев Д.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 12. С. 1619; Khorkov K.S., Abramov V.D., Kochuev D.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 12. P. 1429.
8. Bachmann C., Arbeiter F., Boccaccini L.V. et al. // Fusion Eng. Des. 2016. V. 112. P. 527.
9. Harutyunyan Z., Ogorodnikova O., Gasparyan Y. et al. // J. Nucl. Mater. 2022. V. 567. No. 153811.
10. Marinelli G., Martina F., Lewtas H. et al. // J. Nucl. Mater. 2019. V. 522. P. 45.
11. Крам С.А., Фефелова Е.А., Пришвицын А.С. и др. // Изв. РАН Сер. физ. 2022. Т. 86. № 5. С. 627; Krat S.A., Fefelova E.A., Prishvitsyn A.S. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. P. 521.
12. Jasper B., Coenen J.W., Riesch J. et al. // Mater. Sci. Forum. 2015. V. 825. P. 125.
13. Dong Z., Ma Z., Yu L. et al. // Nature Commun. 2021. V. 12. P. 5052.
14. Rieth M., Dudarev S.L., De Vicente S.G. et al. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 432. No. 1—3. P. 482.
15. Puma G.L., Bono A., Krishnaiah D., Collin J.G. // J. Hazard. Mater. 2008. V. 157. No. 2—3. P. 209.
16. Fotovvati B., Namdari N., Dehghanhadikolaei A. // J. Manuf. Mater. Process. 2019. V. 3. No. 1. P. 28.
17. Tamura S., Tokunaga K., Yoshida N. // J. Nucl. Mater. 2002. V. 307. P. 735.
18. Song J., Yu Y., Zhuang Z. et al. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 442(1—3). P. S208.
19. Murphy J.D., Giannattasio A., Yao Z. et al. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 386. P. 583.
20. Angelescu D.E., Schroeder R.J. Технология изготовления металлических устройств со встроенными оптическими элементами, оптическими устройствами или оптическими и электрическими вводами. Патент США № 20100041155A1. 2008.
21. Raumann L., Coenen J.W., Riesch J. et al. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 381. Art. No. 124745.

The influence of the fluoride process of tungsten deposition parameters on the properties of tungsten self-composites obtained by chemical vapor infiltration

T. N. Bukatin^{1,*}, D. Yu. Karpenkov¹, V. V. Dushik², D. V. Ten¹

¹*The National University of Science and Technology MISIS, Moscow, 119049, Russia*

²*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071, Russia*

** e-mail: bukatin.t@gmail.com*

The influence of the parameters of the chemical vapor infiltration process of tungsten powder on the depth of its impregnation, mechanical properties and density of the obtained blanks is studied. It was found that the depth of infiltration depends on the rate of chemical vapor deposition of tungsten, and the maximum bend strength is achieved the sample, obtained at temperature of 450 °C and a gas pressure of 133 mbar. The method of chemical vapor infiltration is promising for the development of technology of additive manufacture of the items made of tungsten and composites based on it.

Keywords: tungsten, chemical vapor deposition, chemical vapor infiltration

УДК 538.91:544.77.022

ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ В БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ: АТОМИСТИЧЕСКОЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2024 г. В. М. Самсонов^{1,*}, А. А. Романов¹, И. В. Талызин¹, Д. В. Жигунов¹, В. В. Пуйтов¹

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тверской государственный университет», Тверь, Россия

* E-mail: samsonoff@inbox.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Представлены результаты молекулярно-динамического и термодинамического моделирования, которые свидетельствуют о том, что в бинарных наночастицах Pt-Pd к поверхности сегрегируют атомы Pd, а в наночастицах Ni-Cr — атомы Cr. Вместе с тем, молекулярно-динамические результаты предсказывают возможность инверсии сегрегации, т.е. перехода от поверхностной сегрегации Cr к поверхностной сегрегации Ni при малом содержании Cr в наночастицах Ni-Cr.

Ключевые слова: поверхностная сегрегация, наночастицы Pt-Pd и Ni-Cr, термодинамика, молекулярная динамика

DOI: 10.31857/S0367676524050125, EDN: QEURVU

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностная сегрегация, т. е. пространственное разделение компонентов, характерна для поверхностей объемных металлических сплавов [1], полупроводников и диэлектриков, включая сегнетоэлектрики [2], а также для границ зерен в поликристаллах [3]. На протяжении последнего десятилетия большой интерес проявляется к поверхностной сегрегации в бинарных и многокомпонентных наночастицах [4, 5]. В бинарной наночастице область, соответствующая преобладанию одного из компонентов, может занимать половину ее объема. Это, в частности, относится к наноструктурам ядро-оболочка и янус-структурам. В соответствии с концепцией, развитой нами в работах [6, 7], спонтанная поверхностная сегрегация компонента *B* в бинарных наночастицах *A-B* с исходным однородным распределением компонентов *A* и *B* может рассматриваться как фактор (критерий) более высокой стабильности наноструктур ядро-оболочка *A@B* по сравнению с наночастицами *B@A*. Здесь компонент, фигурирующий перед символом @, отвечает центральной области (ядру) наночастицы, а компонент, указанный после символа @, — ее оболочке. В частности, в наших молекулярно-динамических (МД) экспериментах [6] установлено, что в бинарных наночастицах Au-Co к поверхности сегрегируют атомы Au. Соответственно, более стабильными должны быть наноструктуры Co@Au, перспективные для применения в магнитно-ядерной

томографии. Более высокая стабильность наночастиц Co@Au по сравнению с наноструктурами Au@Co согласуется с экспериментальными результатами [8].

Противоположный пример негативной роли поверхностной сегрегации отвечает бинарным наночастицам Ni-Cr. Согласно [9], допирование наночастиц Ni атомами Cr позволяет существенно уменьшить температуру Кюри, сдвигая ее вплоть до температуры тела человека. Такой эффект может найти применение в магнитной гипертермической терапии онкологических заболеваний. Однако поверхностная сегрегация Cr выступает в роли негативного фактора, препятствующего управлению магнитными свойствами этого наносплава.

В данной работе в качестве объектов исследования выступают бинарные наночастицы Pt-Pd и Ni-Cr. Наночастицы Pt-Pd находят применение в качестве катализаторов (см. ссылки в работе [10]). Особое внимание в работе уделено размерной и температурной зависимостям сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd. Бинарные наночастицы Ni-Cr отвечают более сложному паттерну поверхностной сегрегации. Согласно данным экспериментальной работы [9], к поверхности наночастиц Ni-Cr сегрегируют атомы Cr, что согласуется с нашими результатами термодинамического моделирования. Однако наши МД результаты предсказывают инверсию поверхностной сегрегации, т. е. переход от поверхностной сегрегации Cr к поверхностной сегрегации Ni при некотором характерном значении $x_{Cr}^{(ch)}$ мольной доли Cr (x_{Cr}) в наночастицах.

ПОДХОДЫ К ПРОГНОЗИРОВАНИЮ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ

Для МД моделирования бинарных металлических наночастиц мы использовали известную открытую программу LAMMPS [11] и метод погруженного атома. При моделировании наночастиц Pt-Pd применялись параметризации потенциалов для Pt-Pt и Pd-Pd взаимодействий, предложенные и апробированные в нашей работе [12]. Перекрестная (Pt-Pd) параметризация находилась с использованием достаточно известного и широко применяемого алгоритма [13]. При моделировании наночастиц Ni-Cr использовалась параметризация потенциала Ni-Ni, опубликованная в работе [13], а для потенциала Cr-Cr — [14]. Термостатирование осуществлялось с использованием термостата Нозе—Гувера.

В качестве начальных конфигураций выступали бинарные наночастицы с исходным однородным распределением компонентов. Отрелаксированные начальные конфигурации нагревались от температуры T_0 до конечной температуры T_f , превышающей температуру плавления наночастиц данного размера. Затем наноклапpli равномерно охлаждались в течение 10 нс до исходной температуры T_0 и затем релаксировали (отжигались) при температуре T_0 в течение 100 нс. Такой прием, сочетающий последовательные процессы плавления, закалки и отжига наночастиц, нацелен на создание условий для термоиндуцированной поверхностной сегрегации с переходом моделируемой системы в состояние, близкое к термодинамическому равновесию. В частности, просто отжиг бинарных металлических наночастиц при низкой температуре, например при $T = 300$ К, не позволил бы выявить термодинамическую тенденцию к поверхностной сегрегации даже за время эволюции порядка 1 мкс, отвечающее по порядку величины предельному на сегодняшний день времени, доступному для воспроизведения в МД экспериментах с использованием параллельных вычислений. МД моделирование осуществлялось нами с использованием алгоритма скоростей Верле с временным шагом 1 фс.

Для термодинамического моделирования использовались два различных подхода, основывающихся на решениях уравнения Батлера и уравнения Ленгмюра-Маклина, соответственно. Уравнение Батлера

$$\sigma_i = \sigma_j \quad (1)$$

отвечает равенству удельных парциальных свободных поверхностных энергий σ , компонентов микро- или наночастицы. Применение этого уравнения к прогнозированию поверхностной и зернограничной сегрегации детально рассмотрено в работах Каптая [15, 16], а к бинарным наночастицам — в наших работах [6, 7]. Бинарная наночастица условно разделяется на центральную область (ядро, обозначаемое в дальнейшем индексом c) и поверхностный слой (оболочку, которая будет обозначаться индексом s).

В задачу термодинамического моделирования входит нахождение зависимости мольной доли сегрегирующего компонента $x_B^{(s)}$ в поверхностном слое как функции средней мольной доли x_B того же компонента B , характеризующей состав наночастицы. В рамках данного подхода к термодинамическому моделированию сегрегирующий к поверхности компонент бинарной наночастицы A - B определяется, прежде всего, величиной коэффициента сегрегации

$$K_A^{(s)} = \exp \left[\frac{\omega(\sigma_B^{(0)} - \sigma_A^{(0)})}{RT} \right], \quad (2)$$

где $\sigma_A^{(0)}$ и $\sigma_B^{(0)}$ — удельные свободные поверхностные энергии (поверхностные натяжения) компонентов A и B при рассматриваемой температуре T , R — универсальная газовая постоянная, $\omega = (\omega_A^{(0)} + \omega_B^{(0)})/2$ — среднее значение мольных площадей $\omega_A^{(0)}$ и $\omega_B^{(0)}$ компонентов. Компонент A должен сегрегировать к поверхности наночастицы при $\sigma_A^{(0)} < \sigma_B^{(0)}$, т. е. при $K_A^{(s)} > 1$. Случай $K_A^{(s)} = 0$ отвечает отсутствию сегрегации, а случай $0 < K_A^{(s)} < 1$ — сегрегации компонента B к поверхности наночастицы.

Альтернативный подход к термодинамическому моделированию основывается на решении уравнения Ленгмюра-Маклина. Применительно к сегрегации на поверхности макроскопического тела это уравнение можно записать в виде [17]

$$\frac{x_A^{(s)}}{(1-x_A^{(s)})} = \frac{x_A}{(1-x_A)} \exp(Q_A / RT), \quad (3)$$

где Q_A — молярная теплота (энергия) сегрегации. Удельная теплота сегрегации $q_A = Q_A / N_0$ (N_0 — число Авогадро) определяется как изменение энергии, отвечающее перестановке атома сорта A , первоначально находившегося на поверхности тела, и атома сорта B в его объемной фазе. Таким образом, $Q_A > 0$ означает, что сегрегация компонента A является энергетически выгодной. В данном случае верхний индекс (s) отвечает не оболочке наночастицы, а поверхности объемного сплава.

В работе [18] вполне резонно обосновывается вывод о том, что при переходе к наночастице мольную долю x_A компонента A , характеризующую состав сплава, следует заменить на мольную долю $x_A^{(c)}$ данного компонента в центральной области (ядре) наночастицы:

$$\frac{x_A^{(s)}}{(1-x_A^{(s)})} = \frac{x_A^{(c)}}{(1-x_A^{(c)})} \exp(Q_A / RT). \quad (4)$$

Допущение, что $x_A^{(c)} = x_A$ отвечает рассмотрению ядра частицы как неограниченного источника сегрегирующего компонента. Если использовать более адекватную для наночастиц модель ограниченного

источника, $x_A^{(c)} \neq x_A$, то применение уравнения Батлера (1) или уравнения (4) необходимо дополнить уравнением баланса массы

$$x_A^{(s)}\xi + x_A^{(c)}(1-\xi) = x_A, \quad (5)$$

где ξ — доля поверхностных атомов, т. е. атомов в оболочке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на большой интерес, проявляемый к сегрегации в наночастицах, включая металлические наночастицы, остается ряд открытых вопросов. Это, в частности, касается возможности инверсии поверхностной сегрегации в бинарных металлических наночастицах $A-B$, т. е. перехода от поверхностной сегрегации компонента A к поверхностной сегрегации компонента B . В работе [10] и в МД экспериментах, результаты которых представлены в данной работе, мы не наблюдали такого рода переход в наночастицах Pt-Pd, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными [19–22] и МД результатами других авторов [23, 24]. Вместе с тем, в [10] нами показана неадекватность теоретического подхода [18], предсказывающего существование некоторого характерного радиуса наночастиц Pt-Pd (порядка атомного размера), ниже которого поверхностная сегрегация Pd переключается на поверхностную сегрегацию Pt.

Дискуссионными являются также вопросы о размерной и температурной зависимостях поверхностной сегрегации в объемных сплавах и бинарных наночастицах. На рисунке 1 точками представлены результаты МД моделирования наночастиц Pt-Pd, состоящих из 140, 1480 и 10 000 атомов. Состав, характеризующийся значениями x_{Pd} , изменялся с шагом 0.1 в интервале от нуля до единицы. Результаты термодинамического моделирования представлены на этом же рисунке кривыми 1 ($N = 1480$) и 2 ($N = 10\,000$). Рисунок 1 отвечает температуре $T = 300$ К. Результаты термодинамического моделирования наночастиц Pt-Pd, состоящих из 140 атомов, на этом рисунке не представлены, поскольку для столь малых нанокластеров использованный нами метод термодинамического прогнозирования становится неприменимым (см. нашу работу [25]).

Из рисунка 1 видно, что оба метода моделирования предсказывают поверхностную сегрегацию Pd, т. е. отсутствие инверсии поверхностной сегрегации (поверхностной сегрегации Pt отвечали бы участки зависимости $x_{Pd}^{(s)}(x_{Pd})$, лежащие ниже штриховой прямой линии). Вместе с тем МД моделирование предсказывает более выраженную сегрегацию Pd к поверхности бинарных наночастиц Pt-Pd, чем результаты термодинамического моделирования. Следует также отметить, что как результаты термодинамического моделирования, представленные ранее

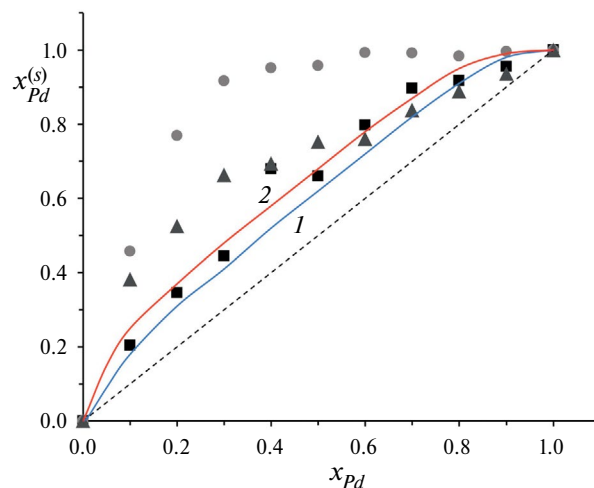


Рис. 1. Зависимости $x_{Pd}^{(s)}(x_{Pd})$ для наночастиц Pt-Pd различного размера, отвечающие температуре $T = 300$ К. Сплошными линиями представлены результаты термодинамического моделирования, основывающиеся на применении уравнения Батлера: кривая 1 отвечает $N = 1480$, кривая 2 — $N = 10\,000$. Точками представлены результаты МД моделирования наночастиц, содержащих 140 (■), 1480 (●) и 10 000 (▲) атомов. Штриховая прямая отвечает предельному случаю отсутствия поверхностной сегрегации.

в нашей работе [10], так и результаты данной работы вполне однозначно свидетельствуют об уменьшении поверхностной сегрегации, т. е. значений $x_{Pd}^{(s)}$ с уменьшением размера наночастиц. В соответствии с алгоритмом термодинамического моделирования, основной причиной этого является «эффект истощения» (depletion effect по терминологии, использованной в обзоре [4]). Имеется в виду истощение центральной области (ядра) частицы как источника сегрегирующего к поверхности компонента.

Что касается МД результатов по размерной зависимости поверхностной сегрегации, то они не столь однозначны. Согласно рисунку 1, наименьшая сегрегация характерна для наночастиц Pt-Pd наименьшего размера, содержащих 140 атомов, а наибольшая — для наночастиц из 1480 атомов, тогда как значению числа атомов $N = 10\,000$ отвечают промежуточные по величине значения $x_{Pd}^{(s)}(x_{Pd})$, которые характеризуются довольно большим разбросом. Очевидно, такое расхождение с результатами термодинамического прогнозирования объясняется тем, что последние относятся к равновесной поверхностной сегрегации. Как уже отмечалось в работах Каптая [15, 16] и в нашей работе [10], равновесная поверхностная сегрегация должна уменьшаться с ростом температуры и возрастать при ее уменьшении. Однако с уменьшением температуры существенно замедляется кинетика сегрегации, и этот эффект становится все более заметным с ростом размера наночастиц. Соответственно, даже закалки (релаксации) металлических наночастиц, содержащих 10 000 атомов, в течение 100 нс

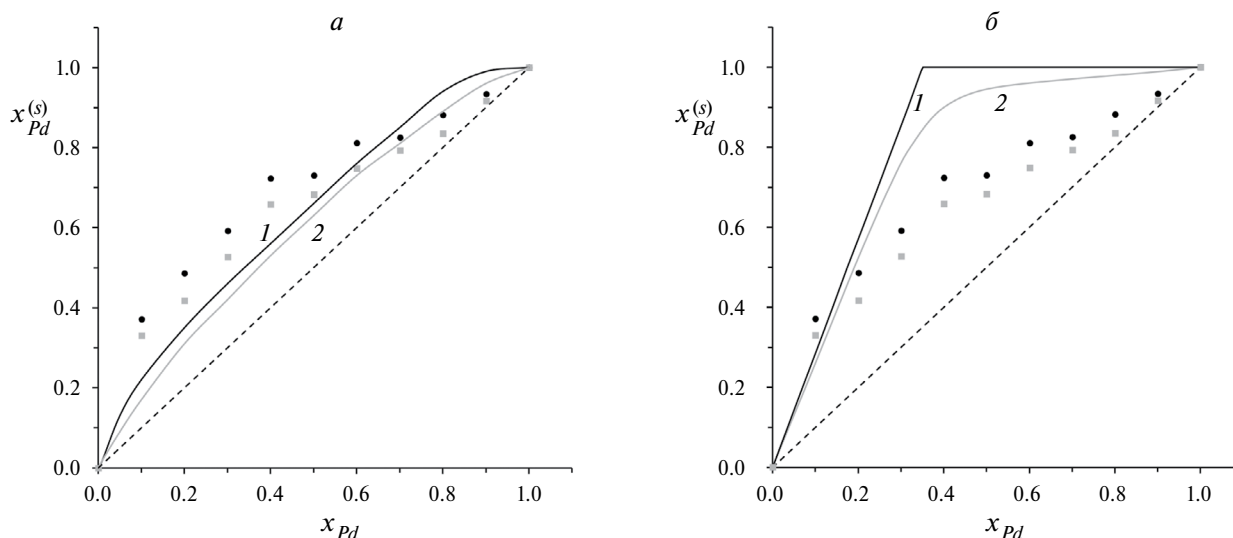


Рис. 2. Зависимости $x_{Pd}^{(s)}(x_{Pd})$, найденные для наночастиц Pt-Pd радиуса $r_0 = 1.0$ нм ($N = 500$) решением уравнения Батлера (а) и уравнения Ленгмюра — Маклина (б). Кривые 1 и точки • отвечают температуре $T = 300$ К, линии 2 и точки ■ — температуре $T = 1000$ К. Линиями представлены результаты термодинамического моделирования, точками — МД результаты.

недостаточно, чтобы в МД экспериментах достичь их равновесное или близкое к равновесному состояние при комнатной температуре. Как показано в нашей работе [26], даже отжиг модельных наночастиц в МД экспериментах в течение 2 мкс, достигаемый только с использованием вычислений на суперкомпьютере или специализированной графической видеокарте, может быть недостаточным для обеспечения равновесного состояния металлических наночастиц.

На рисунке 2 представлены зависимости $x_{Pd}^{(s)}(x_{Pd})$ для наночастиц Pd-Pt радиуса $r_0 = 1$ нм ($N = 500$), соответствующие двум различным температурам (300 и 1000 К). Панели а и б отвечают двум отмеченным выше подходам к термодинамическому моделированию. Видно, что результаты обоих термодинамических подходов и МД моделирования согласуются друг с другом и предсказывают поверхностную сегрегацию Pd, которая уменьшается с ростом температуры. Вместе с тем лучшее согласие с МД результатами демонстрирует термодинамическое моделирование, основывающееся на применении уравнения Батлера.

До недавнего времени, учитывая представленные выше результаты атомистического и термодинамического моделирования бинарных наночастиц Pt-Pd, мы предполагали, что все результаты, связанные с инверсией поверхностной сегрегации в металлических наночастицах, являются артефактами. Однако в ходе дальнейших исследований выяснилось, что бинарные наночастицы Ni-Cr следует рассматривать как более сложный паттерн поверхностной сегрегации, заставляющий пересмотреть некоторые сделанные нами ранее выводы. Магнитные и структурные характеристики наночастиц Ni-Cr размером порядка 1 нм изучались экспериментально в работе [9]. В частности, с использованием метода

спектроскопии потерь энергии электронов (electron energy loss spectroscopy) получены элементные карты конфигураций, наблюдавшихся методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии. По радиальным распределениям интенсивностей для Ni и Cr, представленным в работе [9], мы сами оценили значения $x_{Cr}^{(s)}(x_{Cr})$ для двух рассмотренных в [9] составов наночастиц: $x_{Cr} = 0.05$ (5% Cr) и $x_{Cr} = 0.15$ (15% Cr). Эти две экспериментальные точки и результаты нашего термодинамического моделирования представлены на рисунке 3. Как результаты

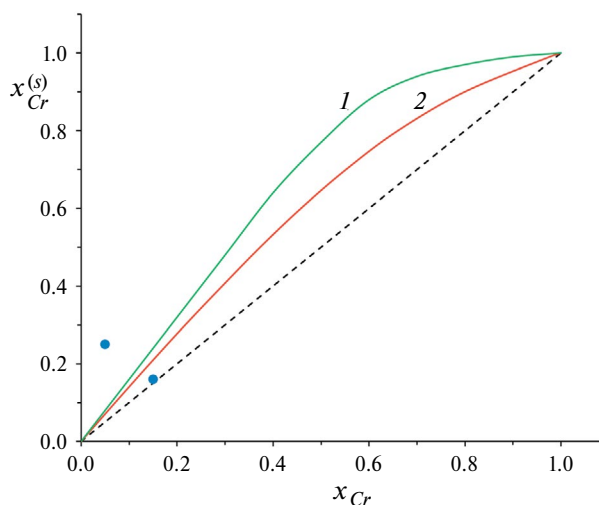


Рис. 3. Зависимости $x_{Cr}^{(s)}(x_{Cr})$, полученные в результате термодинамического моделирования наночастиц Ni-Cr радиуса $r_0 = 1.3$ нм ($N = 1000$): кривая 1 — уравнение Батлера, кривая 2 — уравнение Ленгмюра — Маклина. Две точки отвечают экспериментальным результатам [9].

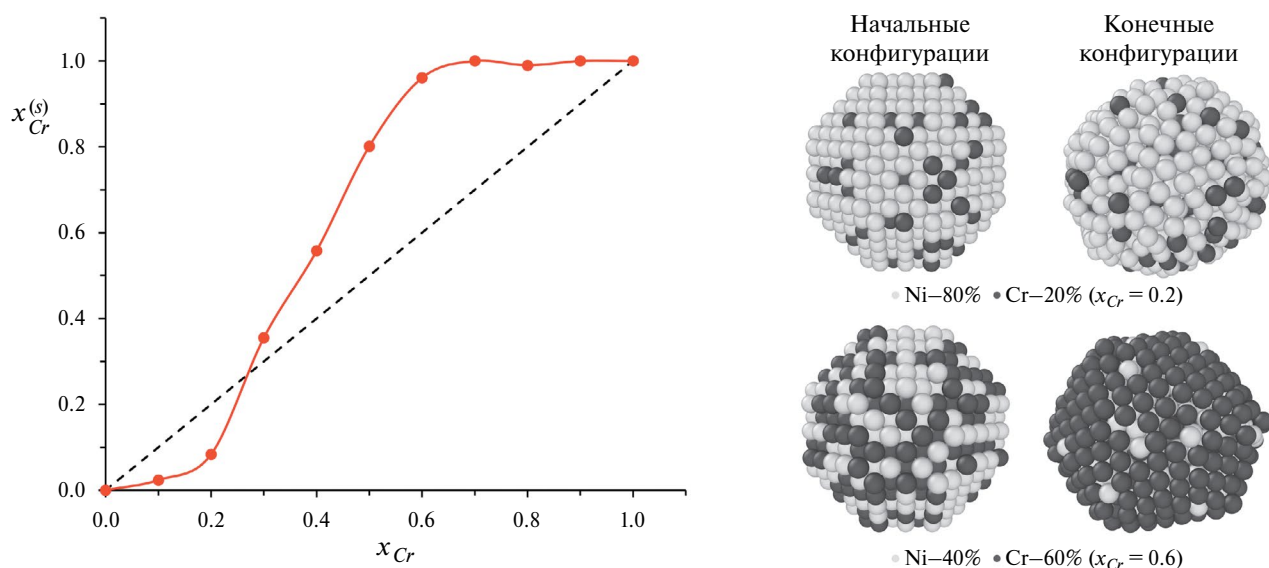


Рис. 4. Результаты МД моделирования для наночастиц Ni-Cr радиуса $r_0 = 1.3$ нм ($N = 1000$).

нашего термодинамического моделирования, так и экспериментальные значения $x_{Cr}^{(s)}(x_{Cr})$ свидетельствуют о поверхностной сегрегации Cr. Вместе с тем согласие между термодинамическими и экспериментальными результатами является только качественным. Действительно, оба термодинамических подхода предсказывают монотонный рост $x_{Cr}^{(s)}$ с ростом x_{Cr} , тогда как экспериментальные точки демонстрируют парадоксально высокое (примерно 0.25) значение $x_{Cr}^{(s)}$ при $x_{Cr} = 0.05$ и практически полное отсутствие сегрегации при $x_{Cr} = 0.15$ ($x_{Cr}^{(s)} = 0.16$). В еще большей степени неожиданными оказались наши МД результаты, представленные на рисунке 4. Этот рисунок демонстрирует инверсию поверхностной сегрегации при характерном (критическом) значении x_{Cr} , равном 0.27. Иными словами, при $x_{Cr} > 0.27$ предсказывается поверхностная сегрегация Cr, а при $x_{Cr} < 0.27$ — поверхностная сегрегация Ni. Пока достоверный вывод о причинах расхождения между нашими МД-результатами для наночастиц Ni-Cr с малым содержанием Cr и экспериментальными данными [9] сделать затруднительно. Возможно, определенную роль в [9] играло взаимодействие между наночастицами и подложкой, а также воздействие на наночастицы электронного пучка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием двух подходов к термодинамическому моделированию и атомистического (МД) моделирования нами было проведено сравнительное исследование поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd и Ni-Cr, которые можно рассматривать как два различных паттерна сегрегации.

Каждый из методов моделирования (термодинамический и атомистический) имеет как свои преимущества, так и определенные ограничения. В частности, результаты термодинамического моделирования относятся к равновесной сегрегации, и термодинамическое моделирование не имеет ограничений сверху на размер моделируемых объектов. Вместе с тем при малых размерах (порядка 1 нм) применение термодинамического моделирования становится менее обоснованным. Однако в [25] нами показано, что вплоть до размера наночастиц, равного 2 нм (радиус $r_0 = 1$ нм), подход, основывающийся на решении уравнения Батлера, может применяться без учета размерной зависимости удельных свободных поверхностных энергий компонентов.

МД отвечает моделированию в режиме реального времени и позволяет изучить закономерности сегрегации на атомном уровне. Однако для наночастиц, содержащих порядка 10 000 атомов, нет уверенности в том, что конечное состояние наночастиц (после отжига в течение 100 нс) является вполне равновесным. Тем не менее, результаты атомистического и термодинамического моделирования наночастиц Pt-Pd достаточно хорошо согласуются друг с другом. В частности, ни результаты термодинамического моделирования, ни МД-результаты не подтверждают для наночастиц Pt-Pd возможность эффекта инверсии, т. е. перехода от поверхностной сегрегации Pd к поверхностной сегрегации Pt. Имеющиеся экспериментальные данные также не подтверждают возможность инверсии поверхностной сегрегации в наночастицах Pt-Pd.

Наночастицы Ni-Cr, в которых первый компонент относится к ГЦК-металлам, а второй — к ОЦК-металлам, оказались более сложным паттерном сегрегации.

Термодинамическое моделирование предсказывает поверхностную сегрегацию Cr при любых значениях x_{Cr} ($0 < x_{Cr} < 1$), что качественно согласуется с двумя экспериментальными значениями $x_{Cr}^{(s)}$ [9], отвечающими $x_{Cr} = 0.05$ и $x_{Cr} = 0.15$. Однако МД результаты для наночастиц радиуса $r_0 = 1.3$ нм ($N = 1000$) демонстрируют инверсию поверхностной сегрегации: при $x_{Cr} > 0.27$ к поверхности сегрегировали атомы Cr, а при $x_{Cr} < 0.27$ — атомы Ni. Как видим, при малых содержаниях Cr в наночастицах результаты термодинамического и атомистического моделирования не согласуются друг с другом. Примечательно, что эксперимент [9] предсказывает при $x_{Cr} = 0.15$ почти полное отсутствие поверхностной сегрегации ($x_{Cr}^{(s)} = 0.16 \approx x_{Cr} = 0.15$), а наши МД-результаты — небольшую поверхностную сегрегацию Ni.

Разумеется, результат, связанный с предсказанием инверсии поверхностной сегрегации в наносплавах Ni-Cr, требует дополнительной верификации. Вместе с тем сам по себе результат, в соответствии с которым для некоторого многочастичного потенциала межатомного взаимодействия возможна инверсия поверхностной сегрегации, уже представляет научный интерес и должен стимулировать дальнейшие исследования в этом направлении.

Кроме того, полученные нами результаты показывают, что сегрегация в наночастицах очень чувствительна к температуре, размеру и составу. С одной стороны, это может приводить к нестабильности структуры наносплавов. С другой стороны, варьирование указанных параметров открывает возможности для управления сегрегацией в бинарных наносплавах.

Работа выполнена при поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (проект № 0817-2023-0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сергеев И.Н., Шебзухов А.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 11. С. 1632; *Sergeev I.N., Shebzukhov A.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2009. V. 73. No. 11. P. 1532.
2. *Watts B.E.* // Process. Appl. Ceram. 2009. V. 3. No. 1—2. P. 97.
3. *Ковалев А.И., Вайнштейн Д.Л., Рашковский А.Ю.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 10. С. 1402; *Kovalev A.I., Wainstein D.L., Rashkovskiy A.Y.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 10. P. 1253.
4. *Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 845.
5. *Васильев С.А., Дьякова Е.В., Картошкин А.Ю. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1310; *Vasilyev S.A., Dyakova E.V., Kartoshkin A.Y. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. V. 84. No. 9. P. 1116.
6. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu. et al.* // Appl. Nanosci. 2019. V. 9. No. 1. P. 119.
7. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu. et al.* // Comp. Mat. Sci. 2021. V. 199. P. 110710.
8. *Sato K., Matsushima Y., Konno T.J.* // AIP Advances. 2017. V. 7. Art. No. 065309.
9. *Bohra M., Alman V., Showry A. et al.* // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 32883.
10. *Samsonov V.M., Romanov A.A., Talyzin I.V. et al.* // Metals. 2023. V. 13. Art. No. 1269.
11. *Thompson A.P.* // Comput. Phys. Commun. 2022. V. 271. Art. No. 108171.
12. *Samsonov V.M., Romanov A.A., Kartoshkin A.Yu. et al.* // Appl. Phys. 2022. V. 128. No. 9. P. 826.
13. *Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. No. 14. P. 113.
14. *Lin Z., Johnson R.A., Zhigilei L.V.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 214108.
15. *Kaptay G.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 283. P. 102212.
16. *Kaptay G.* // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 1738.
17. *Tománek D., Mukherjee S., Kumar V. et al.* // Surf. Science. 1982. V. 114. P. 11.
18. *Mendoza-Pérez R., Guisbiers G.* // Nanotechnology. 2019. V. 30. P. 305702.
19. *Rousset J.L.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. No. 4. P. 2150.
20. *Fiermans L.* // J. Catalys. 2000. V. 193. P. 108.
21. *Bernardi F.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. No. 10. P. 3909.
22. *Rodríguez-Proenza C., Palomares-Báez J., Chávez-Rojas M.* // Materials. 2018. V. 11. P. 1882.
23. *Чепкасов И.В., Гафнер Ю.Я., Высотин М.А., Редель Л.В.* // ФТТ. 2017. Т. 59. № 10. С. 2050; *Chepkasov I.V., Gafner Y.Y., Vysotin M.A., Redel L.V.* // Phys. Solid State. 2017. V. 59. No. 10. P. 2076.
24. *Ramirez Caballero G.E., Balbuena P.B.* // Mol. Simulat. 2006. V. 32. P. 297.
25. *Самсонов В.М., Талызин И.В., Картошкин А.Ю., Самсонов М.В.* // Физ. металл. и металловед. 2019. Т. 120. № 6. С. 630; *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Samsonov M.V.* // Phys. Metal. Metallogr. 2019. V. 120. No. 6. P. 578.
26. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Puytov V.V. et al.* // J. Chem. Phys. 2022. V. 156. No. 21. P. 214302.

Surface segregation in binary metallic nanoparticles: atomistic and thermodynamic simulations

V. M. Samsonov^{1, *}, A. A. Romanov¹, I. V. Talyzin¹, D. V. Zhigunov¹, V. V. Puitov¹

¹ *Tver State University, Tver, 170100, Russia*

**e-mail: samsonoff@inbox.ru*

The results of molecular dynamics and atomistic simulations demonstrate segregation of Pd atoms to the surface of binary Pt-Pd nanoparticles and the surface segregation of Cr in Ni-Cr nanoparticles. At the same time, molecular dynamics results predict a transition from the surface segregation of Cr to the surface segregation of Ni at low Cr contents in Ni-Cr nanoparticles.

Keywords: surface segregation, Pt-Pd and Ni-Cr nanoparticles, thermodynamics, molecular dynamics

УДК 538.91:538.95:548.4

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАРГАНЕЦ-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

© 2024 г. В. С. Быстров^{1,*}, Е. В. Парамонова¹, Л. А. Авакян², С. В. Макарова³, Н. В. Булина³

¹Институт математических проблем биологии Российской академии наук — филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной математики имени М.В. Келдыша Российской академии наук», Пушкино, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», физический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Россия

* E-mail: vsbys@mail.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Представлены результаты расчетов замещений атомов кальция на марганец в гидроксиапатите методами теории функционала плотности. Изменение параметров и объема ячейки, энергетических зон и энергии образования замещений с ростом числа замещений в разных позициях кальция (типа 1 и 2) проанализированы в сравнении с экспериментальными данными. Показано, что замена катионов кальция на марганец происходит преимущественно в позиции кальция типа 2.

Ключевые слова: гидроксиапатит, замещения, марганец, моделирование, теория функционала плотности, параметры ячейки, энергии электронных уровней, энергия формирования замещений, ширина запрещенной зоны

DOI: 10.31857/S0367676524050133, EDN: QEORX

ВВЕДЕНИЕ

Гидроксиапатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП)), широко используемый многофункциональный биоматериал для различных медицинских применений [1–5], обладает естественной биосовместимостью с костными тканями организма человека. Кроме этого, ГАП применяют и в других областях: очистке окружающей среды, катализе, хроматографии [3–7]. Однако основные и наиболее важные его применения — это ортопедия, костная и стоматологическая хирургия, использование в качестве наполнителя и покрытия для костных имплантатов [1, 6–8]. Известно, что биологический костный ГАП отличается от синтетических соединений своим стехиометрическим дисбалансом и наличием большого числа примесных ионов и ионных групп [4–12]. Кристаллическая структура ГАП допускает широкий спектр замещений, которые влияют на все свойства материала, от механических до противомикробных [8–14]. Поэтому для достижения желаемых эффектов и лучшей биосовместимости важно правильно подобрать заместители. Среди различных ионов, влияющих на свойства ГАП, ионы марганца (Mn)

привлекли внимание благодаря положительному терапевтическому эффекту [14–18].

Марганец является одним из важнейших микроэлементов для здоровья человека, присутствующим в небольших количествах (около 50 ppm) в минеральной фазе костей. Он способствует нормальному росту костей, их метаболизму и ремоделированию. Наличие марганца в структуре ГАП, изменяющего адгезию костных клеток к материалу имплантата, способствует активизации и пролиферации остеобластов [13, 14]. Марганец может вызывать изменения структуры, физических свойств и растворимости ГАП, а также влиять на магнитные свойства вещества [19–21].

Включение Mn в кристаллическую структуру ГАП изучалось различными экспериментальными и теоретическими методами, в том числе исследовались возможные предпочтения позиций Са для замещения Mn [14–22]. Это является важным как для синтеза Mn-замещенного ГАП (ГАП-Mn), так и для его применения. Необходимо правильно понять механизмы включения Mn в структуру ГАП, возникающие при этом структурные изменения. Для решения таких задач применяются современные методы моделирования

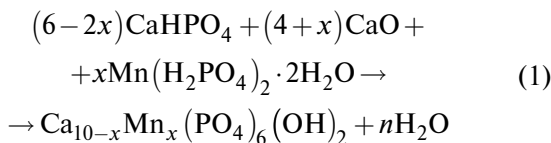
и расчетов из первых принципов, методы теории функционала плотности (ТФП) [23–29].

Целью данной работы является изучение влияния марганца на структурные особенности и свойства ГАП высокоточными методами ТФП с гибридными функционалами [30–34] в сочетании с механохимическим синтезом [35–38]. Полученные экспериментальные и теоретические данные сравниваются при различных концентрациях замещения катионов Са катионами Мп. Эти исследования очень важны для инженерии костной ткани.

ОСНОВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДЕЛИ И МЕТОДЫ

Синтез Мп-замещенного ГАП

Синтез образцов ГАП-Мп проводился с использованием механохимического метода в планетарной мельнице АГО-2 в стальных водоохлаждаемых барабанах со стальными шарами [35–38]. Исходными компонентами для синтеза ГАП-Мп были реагенты марки х. ч.: гидроортофосфат кальция безводный CaHPO_4 и свежeproкаленный дигидрофосфат марганца (II) $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Продолжительность обработки исходной смеси в мельнице составляла 30 мин. Исходные компоненты использовались в стехиометрическом соотношении, исходя из предположения, что катионы Са заменяются катионами Мп согласно реакции:



где $x = 0, 0.125, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$. Образцы маркируются как $x\text{Mn}$, где x соответствует количеству замещенных атомов кальция в химической формуле ГАП в 1-й элементарной ячейке ГАП.

Дифрактограммы полученных образцов регистрировали на дифрактометре Bruker D8 Advance в геометрии Брегга–Брентано с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Рентгенофазовый анализ соединений проводился с использованием базы данных порошковых рентгенограмм ICDD PDF-4 (2011 г.). Уточнение структурных характеристик фазы ГАП: параметров элементарной ячейки (a и c) и ее объема (V) проводилось по методу Ритвельда в программе Topas 4.2 (Bruker).

Вычислительная часть.

Детали и параметры расчетов

В данной работе применен разработанный нами ранее вычислительный подход, который позволяет получать результаты высокой точности, выполняя расчеты ТФП в 2 этапа. Этот подход был успешно апробирован и использован в работах [24, 25, 30–34] для расчетов ТФП на ГАП-модели одной элементарной ячейки и суперячейки (рис. 1). Он основан на функционале Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE)

в приближении обобщенного градиента (GGA) [39] в сочетании с гибридным обменно-корреляционным функционалом Heyd, Scuseria, Ernzerhof (HSE06) [40].

Электронная структура основного состояния рассматриваемых моделей рассчитана с использованием пакета QUANTUM ESPRESSO [41] в рамках подхода ТФП с указанными выше функционалами. Пороги кинетической энергии установлены на уровне 60 и 240 Ридберг (Ry , $1 \text{ Ry} \sim 13.6 \text{ эВ}$) для разложений волновых функций Хона — Шама и полулокального потенциала. Обменный оператор рассчитывался с отсечкой энергии на уровне 120 Ry . Поиск стабильной атомной конфигурации проводился с использованием итерационного метода численной оптимизации полной энергии, которая продолжалась до тех пор, пока любой компонент силы на любом атоме был выше $0.01 \text{ эВ/\text{Å}}$, а разность энергий составляла 10^{-4} эВ . Применение гибридных функционалов, типа HSE06, существенно улучшило вычисляемое значение ширины запрещенной зоны E_g диэлектрических материалов, включая ГАП [30].

Основные модели рассчитываемых ГАП-Мп структур

В данной работе мы рассматриваем замещения, связанные с ионами марганца Мп/Са. Для численных исследований использована суперячейка ГАП $2 \times 2 \times 2$, содержащая 8 элементарных ячеек, что соответствует 352 атомам. В суперячейке содержится 80 атомов Са, в том числе 32 катиона Са в позиции Са1 и 48 катионов Са в позиции Са2 (рис. 1). Для наглядности модель суперячейки представлена таким образом,

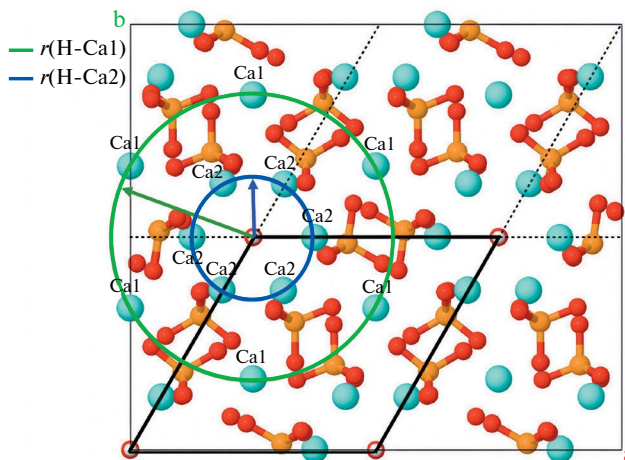


Рис. 1. Модель ромбической суперячейки ГАП (352 атома) и ее геометрическая связь с моделью гексагональной элементарной ячейки, содержащей 44 атома (отмечена черными толстыми линиями, черная пунктирная линия показывает ее периодическое повторение), в проекции на ось z . Позиции кальция Са1 (зеленая окружность радиуса $r(\text{H}-\text{Ca}1)$) и Са2 (синяя окружность радиуса $r(\text{O}-\text{Ca}2)$), расположены вокруг оси канала ОН-групп. Обозначения атомов: голубой — Са, красный — О, коричневый — Р, белый — Н (цитируется из статьи [25]).

чтобы два ОН-канала были в ее центре. Для модели незамещенного ГАП использованы следующие параметры ячейки (для суперячейки и в пересчете на одну элементарную ячейку) [24,30,31]: $a = b = 18.962 \text{ \AA}/2 = 9.481 \text{ \AA}$ и $c = 13.717 \text{ \AA}/2 = 6.8585 \text{ \AA}$.

Степень замещения определялась исходя из химической реакции (1) в элементарной ячейке ГАП в следующем виде: $\text{Ca}_{10-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Это означает, что при $x = 1$ в элементарной ячейке только 1 атом Са из 10 имеющихся атомов замещается атомом Мп. Для суперячейки $2 \times 2 \times 2$, состоящей из 8 элементарных ячеек, эти значения следует умножить на 8, тогда при $x = 1$ будут замещены 8 атомов кальция. Замещенная структура ГАП-Мп моделировалась путем замены атомов Са на атомы Мп в позициях Са1 и Са2 в разном их количестве n в суперячейке: $n\text{Mn}/\text{Ca1}$, $n\text{Mn}/\text{Ca2}$, где $n = 1, 2, 4, 6, 8$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты эксперимента

Полученные дифрактограммы образцов, синтезированных с добавкой марганца в разной концентрации согласно реакции (1), показывают, что все вещества имеют идентичный дифракционный профиль, содержащий рефлексы, характерные для фазы ГАП (PDF 01-76-0694). Следовательно, все исходные реагенты в процессе механической обработки прореагировали с образованием фазы Мп-замещенного ГАП.

Наличие катиона марганца в структуре ГАП подтверждается так же уменьшением параметров элементарной ячейки и ее объема с ростом концентрации марганца, введенного в реакционную среду (табл. 1). Наблюдаемая динамика согласуется с изменением ионных радиусов при рассматриваемом замещении: $r(\text{Ca}^{2+}) = 1.00 \text{ \AA}$, $r(\text{Mn}^{2+}) = 0.89 \text{ \AA}$.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки фазы ГАП в образцах, синтезированных с введением разной концентрации марганца.

Концентрация $x(\text{Mn})$	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
0	9.437(2)	6.894(1)	530.7(2)
0.25	9.434(2)	6.882(1)	530.5(2)
0.5	9.429(2)	6.871(1)	529.1(2)
1	9.420(2)	6.847(1)	526.1(2)

Результаты ТФП расчетов.

Изменение параметров ячейки

На рисунке 2 представлены результаты расчетов параметров и объема элементарной ячейки ГАП, в которой атомы в позициях Са1 и Са2 замещены разным количеством атомов марганца $x(\text{Mn})$, после релаксации структуры к ее равновесному состоянию при проведении ТФП оптимизации. Введение Мп в кристаллическую решетку ГАП вызывает уменьшение параметров элементарной ячейки (рис. 2а) и ее сжатие (рис. 2б), а также возникновение неравенства параметров ячейки a и b , что приводит к потере симметрии ГАП (группа $P6_3$), где $a = b$. Этот эффект аналогичен заменам Mg/Ca [25].

Более заметные различия между параметрами a и b наблюдаются при низких концентрациях ($x < 0.5$) для замен $\text{Mn}/\text{Ca1}$ и $\text{Mn}/\text{Ca2}$ (рис. 2а). В интервале концентраций $1.0 > x > 0.5$ происходит изменение поведения параметра c , он несколько увеличивается, и более заметное уменьшение параметров a и b , так что в результате объем ячейки уменьшается (рис. 2б). При этом увеличивается разница объемов для замен $\text{Mn}/\text{Ca1}$ и $\text{Mn}/\text{Ca2}$, так что объем ячейки для $\text{Mn}/\text{Ca1}$ становится меньше.

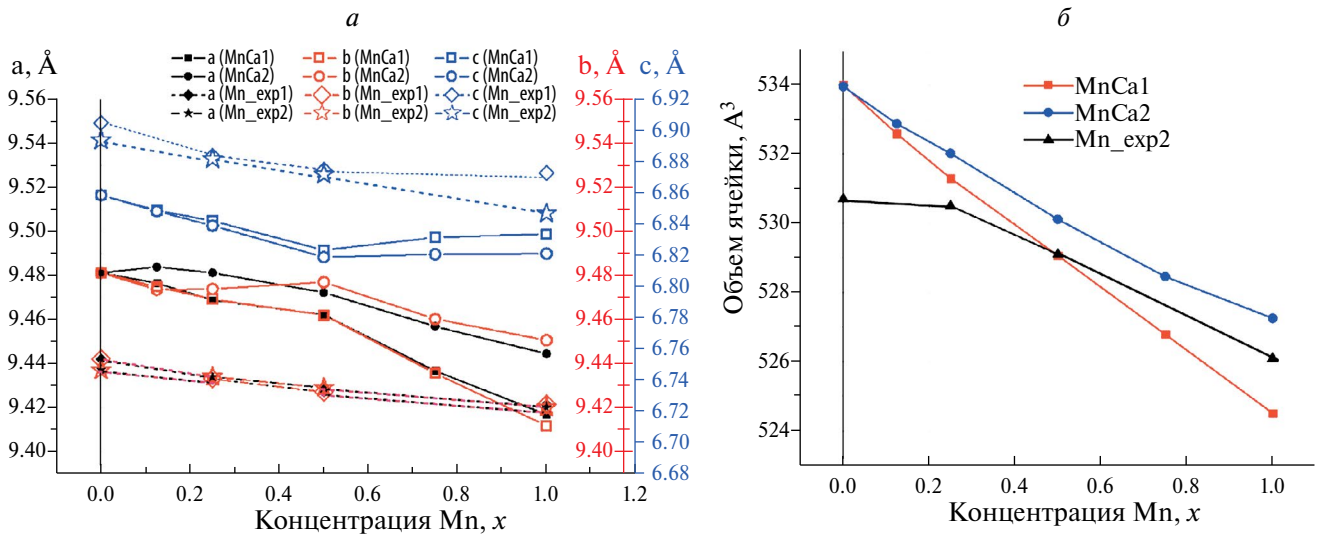


Рис. 2. Изменения параметров (а) и объема (б) гексагональной ячейки ГАП при различной концентрации $x(\text{Mn})$ замещения Mn/Ca в позициях Са1 и Са2 в сравнении с экспериментальными данными (Mn_exp1 — данные из работы [42]; Mn_exp2 — экспериментальные результаты данной работы).

В целом заметны все большие различия в расстояниях между атомами и нарушения симметрии, особенно для случая замещений Mn/Ca2 вблизи оси ОН-канала. Наблюдаемые здесь искажения аналогичны замещениям кальция на магний Mg/Ca2 в ГАП [25]. При этом для случая замещений Mn/Ca1 характерно развитие более сильных связей с ионами кислорода окружающих групп PO_4 и соответствующие сжатие в этих областях, как и в случаях замещений кальция магнием Mg/Ca [25]. Однако в случае замещения Mn/Ca возникает различие, связанное с появлением уровней энергии E_i в пределах исходной запрещенной зоны E_g , что изменяет всю систему уровней энергии зонной структуры ГАП.

Изменение уровней энергии электронных состояний

В случае замещений Mn/Ca в энергетических зонах ГАП происходят существенные изменения, так как возникают дополнительные локальные уровни энергии E_i электронных состояний внутри запрещенной зоны E_g [24,29–32]. Они возникают сразу, когда происходит замещение только одного иона Mn/Ca в ячейке ГАП. Затем с ростом $x(\text{Mn})$ нарастает число дополнительных уровней энергии, которые сдвигают всю систему энергетических уровней, изменяя оптические и люминесцентные свойства ГАП-Mn. Характерные изменения электронных уровней энергии для случая HSE расчета (после PBE оптимизации) показаны на рисунках 3а и 3б.

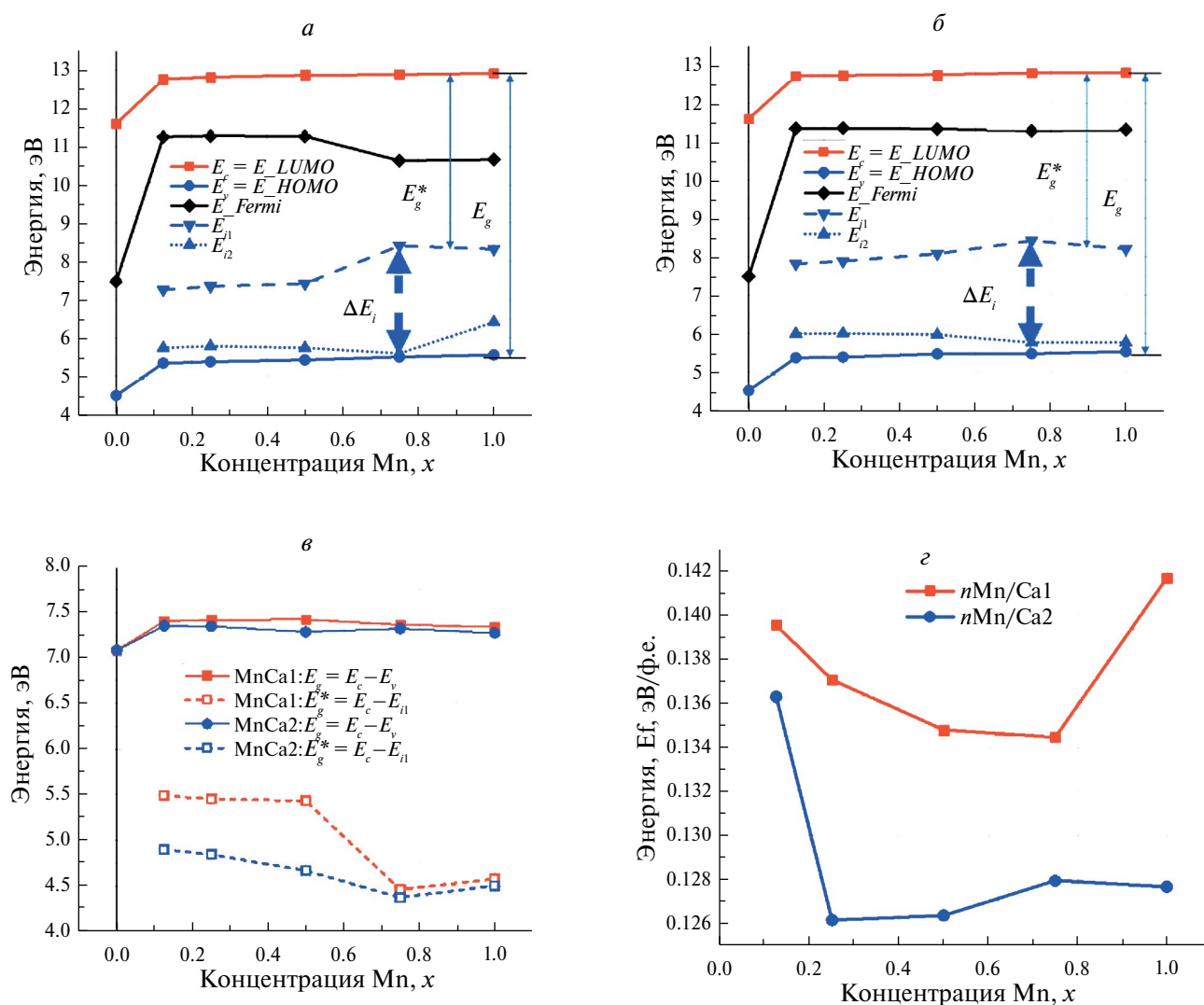


Рис. 3. Изменения электронных уровней энергии с ростом $x(\text{Mn})$ в ГАП при замещениях $n\text{Mn}/\text{Ca}1$ (а) и $n\text{Mn}/\text{Ca}2$ (б). Здесь $E_g = E_c - E_v$ — ширина запрещенной зоны безпримесного ГАП, E_c — дно зоны проводимости, E_v — потолок валентной зоны; $E_g^* = E_c - E_{i1}$ — энергия фото-возбуждения электронов или новая эффективная ширина запрещенной зоны ГАП-Mn, $\Delta E_i = E_{i1} - E_{i2}$ — полоса уровней энергии, возникающая внутри E_g и изменяющаяся с ростом x ; E_{i1} и E_{i2} — верхний и нижний края полосы ΔE_i ; E_{LUMO} и E_{HOMO} — энергии нижней незанятой и высшей занятой электронами молекулярной орбитали, соответственно. Зависимости ширины запрещенной зоны E_g и величины E_g^* (в), а также энергии образования замещения $E_f(r)$ от $x(\text{Mn})$ в ГАП-Mn.

Энергии фото-возбуждения уменьшаются с ростом $x(\text{Mn})$, причем в случае $n\text{Mn}/\text{Ca}2$ меньше, чем $n\text{Mn}/\text{Ca}1$.

Изменения фото-возбуждения и эффективной ширины запрещенной зоны E_g^* показаны рисунке 3в. Средние значения для замещений $n\text{Mn}/\text{Ca}2$ оказываются порядка $E_g^* \sim 4.8$ эВ (для исходно чистого незамещенного ГАП $E_g \sim 7.3$ эВ), тогда как для замещений $n\text{Mn}/\text{Ca}1$: $E_g^* \sim 5.4$ эВ (при $E_g \sim 7.4$ эВ). В обоих случаях при замещении одного иона Са на ион Мн в энергетической схеме возникает 5 новых дополнительных уровней энергии E_i , так что для рассчитанных (с помощью HSE функционала) замещений при $n = 8$ каждой суперячейке соответствует 40 уровней энергии E_i в полосах ΔE_i (рис. 3а и 3б).

Энергия формирования замещений Mn/Ca

Важным результатом является зависимость энергии формирования замещений в позициях Са1 и Са2 от концентрации $x(\text{Mn})$ (рис. 3г). Расчет энергии образования E_f замещения $n\text{Mn}/\text{Ca}$ для различных значений n количества Мн в разных позициях Са1 и Са2 соответствует следующей зависимости:

$$E_f = E_{\text{tot}} - E_{\text{HAP}} - n[\mu(\text{Mn}) - \mu(\text{Ca})], \quad (2)$$

где E_{HAP} — полная энергия начального ГАП, взятая для суперячейки $2 \times 2 \times 2 = 8$, E_{tot} — полная энергия ГАП-Мн, рассчитанная после релаксации суперячейки с заданным числом замен n атомов Са на атомы Мн (для различных выбранных позиций атомов Са); $\mu(\text{Mn})$ и $\mu(\text{Ca})$ — химические потенциалы ионов Мн и Са, рассчитанные для стандартных фаз марганца и кальция соответственно. Их значения: $\mu(\text{Mn}) = -2706.004$ эВ и $\mu(\text{Ca}) = -1003.756$ эВ, а разность рассчитанных значений $E_{\text{tot}} - E_{\text{HAP}}$ в формуле (1) для каждого n , получаем зависимость $E_f(n)$.

Для анализа и сравнения с литературными данными энергия образования E_f приведена к одной формульной единице (ф. е.) ГАП-Мн. Используемая модель суперячейки $2 \times 2 \times 2$ содержит 8 элементарных ячеек ГАП, каждая из которых включает 2 ф. е. Для получения значения энергии E_f для 1-й ф. е. необходимо разделить полученную в ТФП расчетах энергию $E_f(n)$ для суперячейки на количество всех ф. е., равное 16. На рисунке 3г и в таблице 2 показано такое расчетное поведение E_f (приведенное на 1 ф. е.) в зависимости от концентрации $x(\text{Mn})$ в разных позициях замещения Са1 и Са2. Эта зависимость демонстрирует неоднозначное изменение E_f при различных позициях замен. Однако практически везде и, особенно, в области низких концентраций марганца $x = 0.1 - 0.5$ значения энергий $E_f(\text{Ca}1) > E_f(\text{Ca}2)$. Таким образом, энергетически выгоднее замещение Са на Мн в позиции Са2. Этот результат уточняет экспериментальные данные [14—19] и согласуется с результатом, полученным по данным ЭПР метода [20, 21, 43, 44].

Таблица 2. Значения энергии формирования замещений Мн/Са в разных позициях Са1 и Са2 в зависимости от содержания ионов марганца в элементарной ячейке ГАП-Мн (в расчете на 1 формульную единицу (ф. е.) химического состава ГАП).

Содержание Mn		$E_f/(n\text{Mn}/\text{Ca}1)$, эВ/ф. е.	$E_f/(n\text{Mn}/\text{Ca}2)$, В/ф. е.
n	x		
0	0	0	0
1	0.125	0.140	0.136
2	0.25	0.137	0.126
4	0.5	0.135	0.126
6	0.75	0.134	0.128
8	1.0	0.142	0.128

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокоточные расчеты методами ТФП с использованием модели суперячейки, выполненные в сочетании с экспериментальными исследованиями замен Мн/Са в решетке ГАП, показали, что параметры и объемы элементарной ячейки ГАП постепенно уменьшаются с увеличением числа замен, что согласуется также с литературными данными [42]. Установлено, что энергии образования замещений имеют немонокотонное поведение, зависящее от положения замещаемого атома Са:Са1 или Са2. Результаты замены Мн/Са в разных положениях Са1 и Са2 оказываются разными и зависят от концентрации марганца. Показано, что замена катионов кальция на марганец в ГАП должна происходить преимущественно в позиции Са2, что согласуется с данными ЭПР [20, 44]. Важным результатом является установленная зависимость электронных уровней энергии, появляющихся в запрещенной зоне ГАП при внедрении ионов Мн, от его концентрации. Это изменяет фотоэлектронные свойства ГАП и работу выхода электронов, что влияет на поверхностный электрический потенциал ГАП, что имеет важное значение для биосовместимости материала ГАП-Мн. Полученная информация важна для понимания механизмов взаимодействия материала ГАП-Мн с живой костной тканью при его использовании в качестве покрытия костного имплантата и в других методах костной инженерии, хирургии и стоматологии.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-12-00251).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eppe M., Ganesan K., Heumann R. et al. // J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 18.
2. *Ducheyne P., Healy K., Huttmacher D.E. et al. Comprehensive biomaterials II. Seven-Volume Set.* Amsterdam: Elsevier, 2017.

3. Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E. *Biomaterials Science*. Oxford: Academic Press, 2013.
4. Баринов С.М., Комлев В.С. // Неорг. матер. 2016. Т. 52. № 4. С. 383; Barinov S.M., Komlev V.S. // Inorg. Mater. 2016. V. 52. P. 339.
5. Dorozhkin S.V. // Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl. 2015. V. 55. P. 272.
6. Dorozhkin S.V. // Coatings. 2022. V. 12. P. 1380.
7. Baltacis K., Bystrov V., Bystrova A. et al. // Materials. 2020. V. 13. P. 4575.
8. Ratnayake J.T.B., Mucalo M., Dias G.J. // J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater. 2017. V. 105. P. 1285.
9. Elliott J. C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Studies in inorganic chemistry. Amsterdam: Elsevier, 1994. 404 p.
10. Kay M.I., Young R.A., Posner A.S. // Nature. 1964. V. 204. P. 1050.
11. Hughes J.M., Cameron M., Crowley K.D. // Amer. Mineral. 1989. V. 74. P. 870.
12. Šupova M. // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 9203.
13. Tite T., Popa A.-C., Balescu L.M. et al. // Materials. 2018. V. 11 P. 2081.
14. Silva L.M.D., Tavares D.D.S., Santos E.A.D. // Mater. Res. 2020. V. 23. No. 2. Art. No. e20200083.
15. Li Y., Widodo J., Lim S., Ooi C. P. // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. P. 754.
16. Rau J.V., Fadeeva I.V., Fomin A.S. et al. // ACS Biomater. Sci. Eng. 2019. V. 5. P. 6632.
17. Fadeeva I., Kalita V., Komlev D. // Materials. 2020. V. 13. P. 4411.
18. Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринов С.М. и др. // Неорг. матер. 2020. Т. 56. № 7. С. 738; Fadeeva I.V., Fomin A.S., Barinov S.M. et al. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. No. 7. P. 700.
19. Liu H., Cui X., Lu X. et al. // Chem. Geol. 2021. V. 579. Art. No. 120354.
20. Shurtakova D.V., Grishin P.O., Gafurov M.R., Mamin G. V. // Crystals. 2021. V. 11. P. 1050.
21. Murzakhanov F., Gabbasov B., Iskhakova K. et al. // Magn. Reson. Solids. 2017. V. 19. Art. No. 17207.
22. Torres P.M.C., Vieira S.I., Cerqueira A.R. et al. // J. Inorg. Biochem. 2014. V. 136. P. 57.
23. Bystrov V.S. // Math. Biol. Bioinform. 2017. V. 12. P. 14.
24. Bystrov V., Paramonova E., Avakyan L. et al. // Nanomater. 2021. V. 11. P. 2752.
25. Bystrov V.S., Paramonova E.V., Avakyan L.A. et al. // Materials. 2023. V. 16. P. 5945.
26. Matsunaga K., Kuwabara A. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. Art. No. 014102.
27. Slepko A., Demkov A.A. // Phys. Rev. B. Cond. Matter Mater. Phys. 2011. V. 84. Art. No. 134108.
28. Sadetskaya A.V., Bobrysheva N.P., Osmolowsky M.G. et al. // Mater. Charact. 2021. V. 173. Art. No. 110911.
29. Bystrov V.S., Coutinho J., Bystrova A.V. et al. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2015. V. 48. Art. No. 195302.
30. Avakyan L.A., Paramonova E.V., Coutinho J. et al. // J. Chem. Phys. 2018. V. 148. P. 154706.
31. Bystrov V.S., Avakyan L.A., Paramonova E.V., Coutinho J. // J. Chem. Phys. C. 2019. V. 123. P. 4856.
32. Bystrov V.S., Piccirillo C., Tobaldi D.M. et al. // Appl. Catal. B. Environ. 2016. V. 196. P. 100.
33. Avakyan L., Paramonova E., Bystrov V. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 2978.
34. Bystrov V.S., Paramonova E.V., Bystrova A.V. et al. // Ferroelectrics. 2022. V. 590. P. 41.
35. Bulina N.V., Chaikina M.V., Andreev A.S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. V. 2014. P. 4810.
36. Булина Н.В., Чайкина М.В., Просанов И.Ю. // Неорг. матер. 2018. Т. 54. № 8. С. 866; Bulina N.V., Chaikina M.V., Prosanov I. Y. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. P. 820.
37. Bulina N.V., Makarova S.V., Prosanov I.Y. et al. // J. Solid State Chem. 2020. V. 282. P. 121076.
38. Bulina N.V., Avakyan L.A., Makarova S.V. et al. // Minerals. 2023. V. 13. P. 102.
39. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
40. Krukau A.V., Vydrov O.A., Izmaylov A.F., Scuseria G.E. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 224106.
41. <https://www.quantum-espresso.org/>.
42. Lala S., Ghosh M., Das P.K. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 20087.
43. Котов Л.В., Северин П.А., Власов В.С., Миронов В.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 422; Kotov L.N., Severin P.A., Vlasov V.S., Mironov V.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 367.
44. Шуртакова Д.В. Природа примесных центров в синтетических фосфатах кальция по данным электронного парамагнитного резонанса. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Казань: Казанский (Приволжский) фед. ун-т, 2023. 122 с.

Structure and properties of manganese-substituted hydroxyapatite

V. S. Bystrov^{1,*}, E. V. Paramonova¹, L. A. Avakyan², S. V. Makarova³, N. V. Bulina³

¹*Institute of Mathematical Problems of Biology of the Russian Academy of Sciences, Keldysh Institute of Applied Mathematics of the Russian Academy of Sciences, Pushchino, 142290, Russia*

²*Faculty of Physics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090, Russia*

³*Institute of Solid-State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090, Russia*

* e-mail: vsbys@mail.ru

The results of calculations of the substitution of calcium atoms for manganese in hydroxyapatite using functional theory methods are presented. Changes in the parameters and volume of the cell, energy bands and energy of substitution formation with increasing number of substitutions in different calcium positions (types 1 and 2) are analyzed in comparison with experimental data. It has been shown that the replacement of calcium cations with manganese occurs predominantly at the type 2 calcium position.

Keywords: hydroxyapatite, substitution, manganese, modeling, density functional theory, cell parameter, energy level, the formation energy of substitution, band gap

УДК 54.03

МИКРОТВЕРДОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛЛУРИТА

© 2024 г. С. В. Молчанов¹, С. А. Третьяков^{1,*}, И. А. Каплунов¹, А. И. Иванова¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тверской государственный университет», Тверь, Россия

* E-mail: Tretyakov.SA@tversu.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Измерены значения микротвердости образцов монокристаллического парателлурита, отличающихся друг от друга условиями роста и структурным качеством. Для плоскости (110) данные значения лежат в диапазоне — 300—470 кг·мм⁻². Установлено, что ростовые механические напряжения в кристаллах парателлурита могут приводить к значительным отклонениям величин микротвердости от средних значений.

Ключевые слова: парателлурит, микротвердость, поверхность, термомеханические напряжения, оптические аномалии

DOI: 10.31857/S0367676524050143, EDN: QEMLNC

ВВЕДЕНИЕ

Микротвердость материала существенным образом влияет на свойства поверхности, что необходимо учитывать в процессах ее подготовки при изготовлении оптических элементов из стекла, керамики, поли- и монокристаллов (при механической обработке из-за неоднородности свойств может происходить скалывание и растрескивание обрабатываемой поверхности) [1, 2]. Величина микротвердости во многом зависит от структуры материала (наличия дефектов и их плотности), механических напряжений в объеме материала (что прежде всего связано с условиями его получения). Неравномерное распределение дефектов по объему кристалла приводит к отклонению величин микротвердости и других характеристик от средних значений, что можно использовать при контроле однородности материала путем измерения микротвердости.

Монокристаллы парателлурита, применяемые в современной акустооптике в качестве светозвукопроводов [3, 4], в большинстве случаев выращиваются из расплава методом Чохральского [5—10]. В монокристаллах могут образовываться микро- и макродефекты структуры, такие как, дислокации, малоугловые границы, газовые пузыри [11]. Вероятность образования пузырьков и свилей может быть существенно снижена (в ряде случаев устранена) путем применения технологических решений для процесса выращивания монокристаллов. Задача получения низкодислокационных и, тем более, бездислокационных монокристаллов парателлурита далека от своего решения. Наличие и неоднородность распределения дислокаций и дислокационных дефектов могут

вносить существенный вклад в значения параметра микротвердости монокристаллов парателлурита.

ОБРАЗЦЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛЛУРИТА

Монокристаллы парателлурита выращивались из расплава методом Чохральского в направлении [110] без вращения тигля в ростовой установке «Редмет» с регулировкой параметров скоростей: вытяжки по штоку, снижения температуры в системе и вращения верхнего штока с затравкодержателем и кристаллом. Для контроля температурных условий процесса и измерения температур использовались термопары ТХА, размещенные в заданных точках теплового узла. При близких контролируемых параметрах процесса было получено два монокристалла, которые отличались по структурному совершенству. Газовые пузыри отсутствовали в обоих кристаллах. В первом кристалле (№ 1), диаметр которого в основной цилиндрической части составлял 67—69 мм, образовались свили небольших размеров в краевых областях. Свилы располагались в направлениях к боковой ростовой поверхности и местам формирования сингулярных граней {101}. Во втором кристалле (№ 2) диаметр в основной цилиндрической части составлял 53—72 мм, свилы не присутствовали. Величины плотности дислокаций для кристалла № 1 варьировались в диапазоне $8 \cdot 10^2$ — $1 \cdot 10^5$ см⁻²; максимальные значения наблюдались в областях свилей. Для кристалла № 2 плотность дислокаций находилась в диапазоне от $7 \cdot 10^2$ до $9 \cdot 10^3$ см⁻²; максимальные значения соответствовали областям,

в которых в кристалле № 1 формировались свили. Отличие в структуре материала вызвано разными значениями истинной скорости роста, которая связана со скоростью вытягивания и убылью расплава в тигле. Она определялась согласно следующей зависимости:

$$V_r = V_{sh} \frac{R^2 \rho_L}{R^2 \rho_L - r^2 \rho_S}, \quad (1)$$

где R и r — радиусы тигля и кристалла, ρ_L и ρ_S — плотности жидкой и твердой фаз, V_{sh} — скорость подъема штока, V_r — истинная скорость роста кристалла по вертикальной оси.

На рис. 1 представлены зависимости изменения диаметра цилиндрической части кристаллов (рис. 1а), истинной скорости роста (рис. 1б) и осевого градиента температуры в расплаве (рис. 1в) от времени технологического процесса выращивания монокристаллов. Различия

в геометрии слитков, скоростях роста и температурных градиентов в итоге привели к неодинаковым гидродинамическим условиям роста, что и сказалось на качестве формирования внутренней структуры монокристаллов.

При выращивании монокристаллов парателлурита следует учитывать такие гидродинамические параметры, как критерии подобия: Gr — критерий Грасгофа и Re — критерий Рейнольдса. Условие равенства естественной и вынужденной конвекции, при котором наблюдается плоский фронт кристаллизации и наименьшее количество дефектов записывается как

$$Gr = Re^2, \quad (2)$$

$$Re = \frac{\omega r^2}{\nu} \frac{H}{2(R-r)} \frac{\ln(1+2r/H)}{\ln(1+r/(R-r))}, \quad (3)$$

$$Gr = g\beta\Delta TH^{1.5} (D-d)^{1.5} / \nu^2, \quad (4)$$

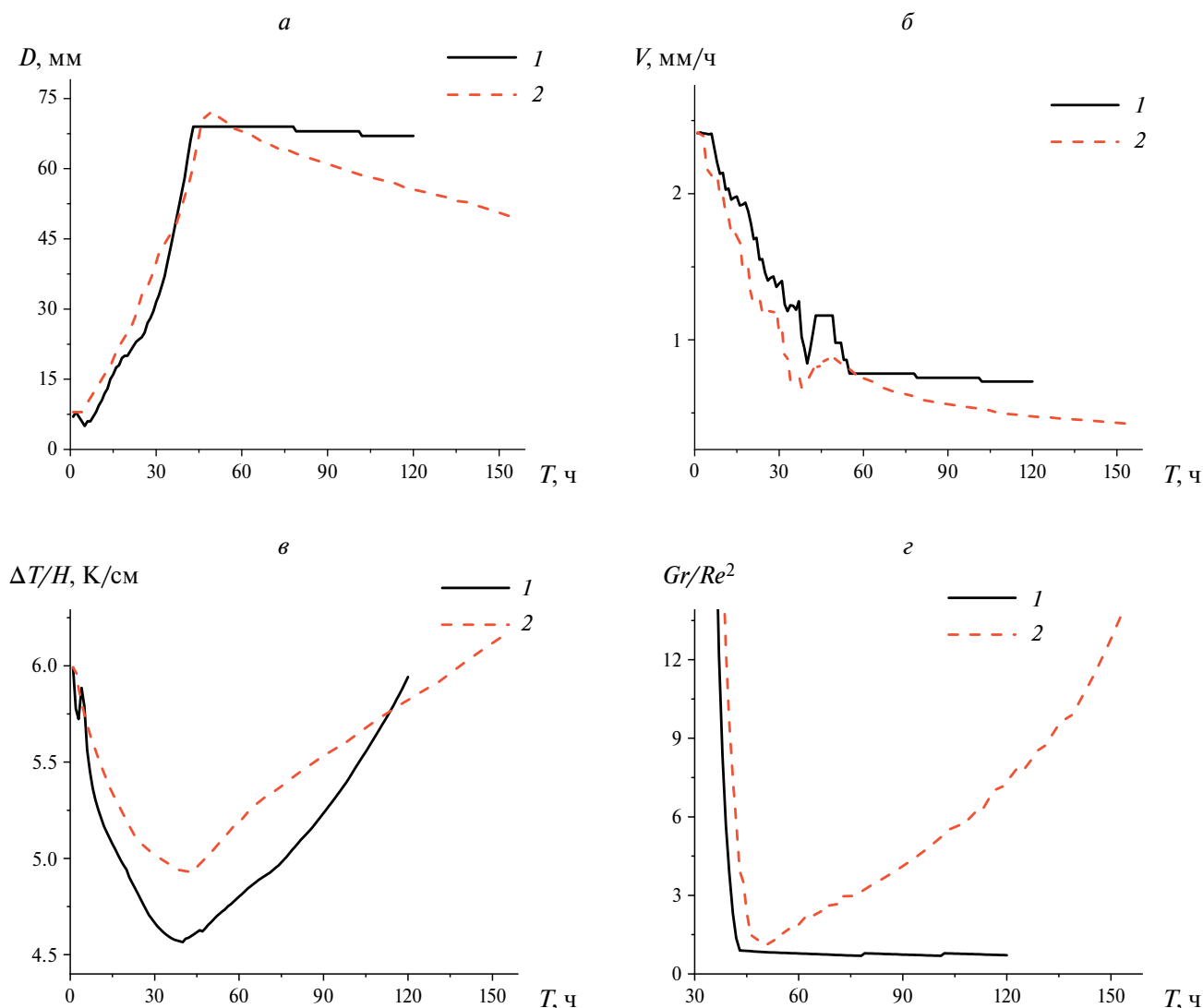


Рис. 1. Параметры роста монокристаллов парателлурита № 1 и № 2: временные зависимости диаметра кристаллов (а); б изменения скорости роста (б); изменения температурного градиента в расплаве (в); изменения соотношения критериев подобия (г).

где H — глубина расплава в тигле, D — диаметр тигля, d — диаметр кристалла, ω — скорость вращения кристалла, ΔT — разность температур на дне тигля и на поверхности расплава, g — ускорение свободного падения, β — коэффициент объемного расширения расплава, ν — кинематическая вязкость расплава.

Для обоих кристаллов построены временные зависимости соотношения критериев Gr/Re^2 в процессе роста их цилиндрических частей (рис. 1г). Анализ показал, что для кристалла № 1 наблюдались колебания геометрии фронта кристаллизации: выпуклый в расплав фронт кристаллизации неоднократно изменялся из-за превалирования вынужденной или естественной конвекций на различных этапах роста кристалла и в итоге принял вогнутую в кристалл форму. Существенное изменение геометрии фронта кристаллизации вызвало появление критических термоупругих напряжений и проявилось в повышенной генерации дислокаций и неоднородном их распределении, связанном, в том числе, с кристаллографическими особенностями материала. Для кристалла № 2 геометрия фронта была постоянной — вогнутой.

Из монокристаллов вырезаны шайбы перпендикулярно направлению $[110]$, соответственно с кристаллографически ориентированными плоскостями (110) . Шлифовка поверхностей производилась стандартными методами с поэтапным применением абразивных порошков M40, M28 и M10. Для исследований микротвердости образцов в процессе полировки было необходимо убрать приповерхностный трещиноватый слой, образованный вследствие механических воздействий при обработке. Его толщина оценивается в 5—6 величин глубины рельефного слоя (значение параметра S_z). При исследовании на оптическом профилометре NanoMap 1000WLI 3Д-профилей поверхности и на основе специализированного программного обеспечения Gwyddion рассчитаны значения параметров шероховатости (в качестве контрольного выступал параметр максимальной высоты трехмерного профиля $S_z = 4.4$ — 4.6 мкм). Это позволило определить глубину слоя, подлежащего удалению, которая составила 25 мкм.

В дальнейшем образцы полировались вручную на станке СД-3 при давлении на образец 0.7 — 0.8 кг·см $^{-2}$ стандартным методом в течение одного часа в одинаковых условиях на одном и том же смоляном полировальном диске при использовании полирующих суспензий. Суспензии изготовлены на основе алмазного микропорошка марки АМ 0.5/0 и дистиллированной воды. При визуальном (с помощью лупы 8 $\times$) контроле чистоты полированных плоскостей по ГОСТ 11141-84 установлено, что поверхности удовлетворяли четвертому классу чистоты (Р IV). Профилометрические исследования показали следующие значения параметров шероховатости: $S_z = 2.4$ — 5.9 нм и $S_a = 0.4$ — 0.6 нм (максимальная высота трехмерного профиля и средняя шероховатость трехмерного профиля, соответственно).

ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ

Измерения микротвердости проводились на приборе ПМТ-3 при нагрузке 20—25 г и выдержке 10 с. В качестве индентора использовался алмазный наконечник в форме четырехгранной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине 136°. Испытания на микротвердость проводились согласно ГОСТ 2999-75 и ГОСТ 9450-76. Число микротвердости H определяли по формуле

$$H = \frac{1.854 \cdot P}{d^2} \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2}, \quad (5)$$

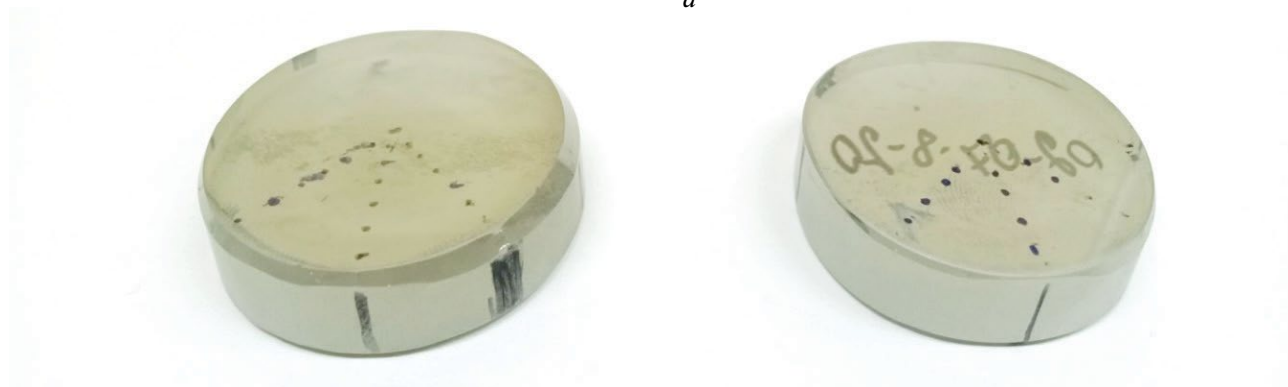
где P — нагрузка на пирамиду, кг; d — среднее арифметическое длины обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мм.

Измерения микротвердости образцов производилось вдоль радиусов, соответствующих кристаллографическим направлениям: проявления граней $\{101\}$, $[001]$ и $[110]$ (рис. 2а). Размеры отпечатков определялись с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6610LV (рис. 2б и 2в). Все отпечатки сопровождалось наличием трещин, что обусловлено хрупкостью монокристалла парателлуриата. Растрескивание для кристалла № 2 происходило строго по плоскости спайности (001) , отпечатки на кристалле № 1 содержали трещины в дополнительных направлениях близких к плоскости спайности. Хрупкость образца составила для кристалла № 1 — 3—4 балла, № 2 — 3 балла.

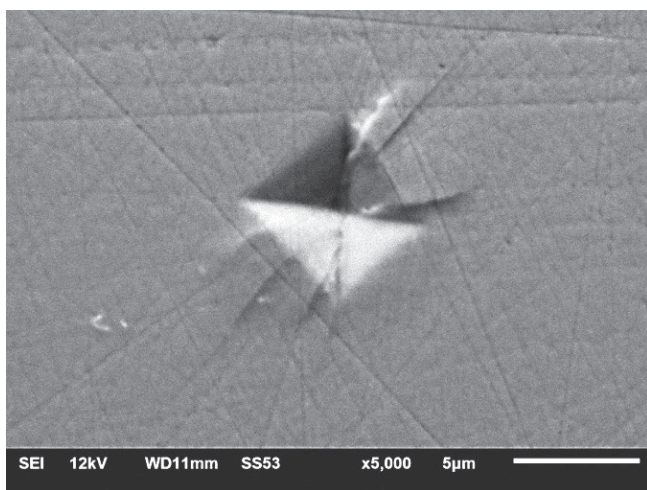
На рис. 2г и 2д представлены результаты измерений микротвердости по радиусу кристаллов. Для монокристалла № 2 происходит изменение микротвердости в диапазоне 300—450 кг·мм $^{-2}$. Величины микротвердости, радиальное распределение микротвердости в кристалле имеют близкие значения и похожий характер зависимостей для всех исследуемых кристаллографических направлений. Наличие без изменений вогнутого фронта кристаллизации на протяжении всего процесса свидетельствует об относительно равномерном распределении термомеханических напряжений внутри кристалла и устойчивости гидродинамических процессов в процессе роста. Все это позволяло выращивать монокристалл с относительно небольшой плотностью дефектов и без выраженных оптических аномалий.

Для монокристалла № 1 микротвердость определена в пределах 340—470 кг·мм $^{-2}$, при этом наблюдаются секторальные неоднородности в распределении микротвердости. Данная особенность определяется неравномерным распределением дефектов внутри кристалла и наличием тангенциальных механических напряжений, имеющих колебательный характер в связи с неустойчивостью гидродинамических процессов и геометрии фронта кристаллизации, т. к. из-за инерции процесса невозможно удержать условие равенства конвекций и в уравнении (2) знак равенства меняется либо на знак больше, либо на знак меньше в течение всего процесса. Радиальная зависимость так же обусловлена изменением геометрии фронта кристаллизации кристалла во время роста.

а



б



в

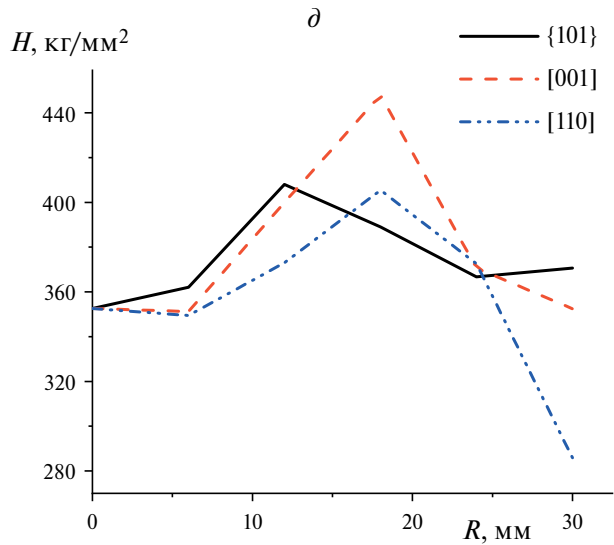
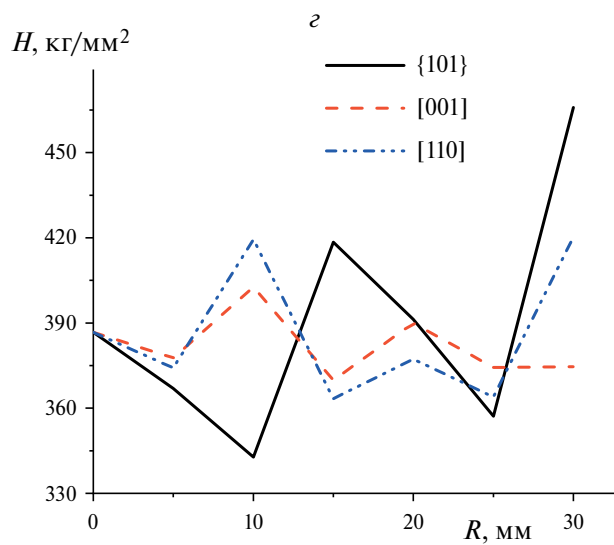
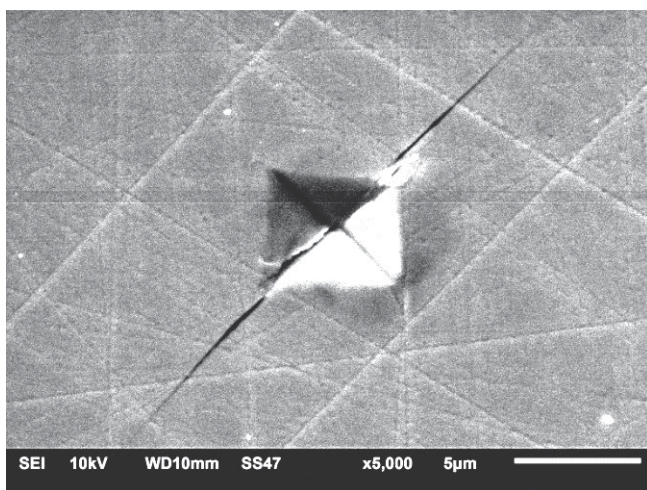


Рис. 2. Образцы монокристаллического парателлурифта для измерений (а). Ямки от индентора на образце № 1 (б) и № 2 (в). Микротвердость, измеренная вдоль радиусов по соответствующим направлениям на образце № 1 (г) и № 2 (д).

Повышение величин микротвердости в направлениях, соответствующих проявлению граней {101}, а также высокое значение среднего отклонения микротвердости от среднего значения по поверхности свидетельствуют об образовании конгломератов дефектов, в совокупности приводящих к образованию таких оптических аномалий, как свили.

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

На образцах парателлурита проведены коноскопические исследования объемов монокристалла, соответствующих областям, в которых измерялась микротвердость (рис. 3).

Анализ полученных изображений производился с использованием математического аппарата, описывающего геометрию изохром коноскопических картин (6), позволяющего рассчитать изменение коэффициентов преломления и связать эти изменения со значениями механических напряжений — σ (7):

$$\sigma \sim 2(\Delta n / n) / n^2 p s, \quad (7)$$

где N_o и N_e главные коэффициенты преломления; λ — длина волны света; m — порядок максимума; $m\lambda$ — разность хода между обыкновенным и необыкновенным лучами; h — толщина кристалла; f — параметр оптической системы, характеризующий оптический путь от фокуса до экрана, на котором наблюдаются коноскопические картины; X и Y — координаты точек в системе координат, связанной с экраном; p и s — действующие значения фотопругих констант и констант упругой податливости, соответственно.

Для кристалла № 1 наблюдались искажения на расстоянии 15—20 мм от центра кристалла, соответствующие тангенциальным механическим напряжениям $\sim 2 \cdot 10^7$ Па; в областях вблизи боковой поверхности в направлении [110] присутствуют свили и значения механических напряжений возрастают до $3.5 \cdot 10^7$ Па. Вблизи боковой поверхности

$$\begin{aligned} & \left(N_o^2 - N_e^2 \right) \left[\frac{Y \sin \psi}{\frac{m\lambda \sqrt{X^2 + Y^2 + f^2}}{h} + \sqrt{N_o^2 (X^2 + Y^2 + f^2) - X^2 - Y^2}} + \cos \psi \right]^2 = \\ & = N_o^2 \left[\frac{X^2 + Y^2 - N_e^2 (X^2 + Y^2 + f^2)}{\left(\frac{m\lambda \sqrt{X^2 + Y^2 + f^2}}{h} + \sqrt{N_o^2 (X^2 + Y^2 + f^2) - X^2 - Y^2} \right)^2} + 1 \right], \end{aligned} \quad (6)$$

а

б

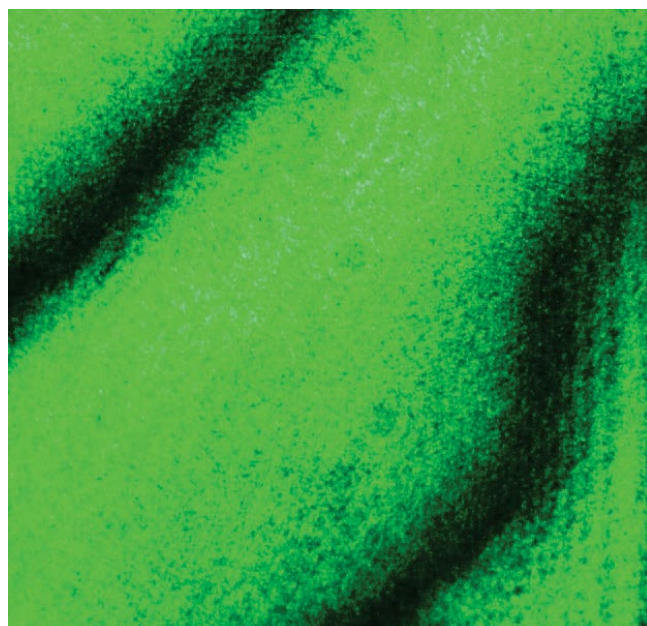
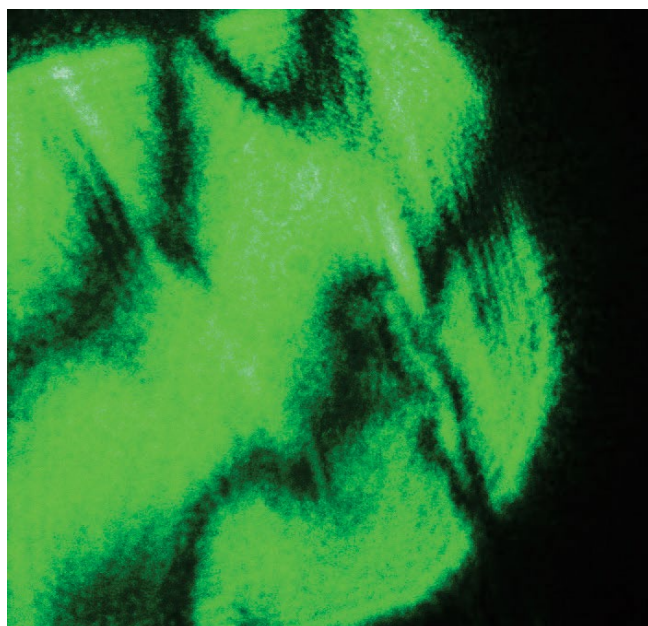


Рис. 3. Коноскопические картины монокристаллов парателлурита в области максимальных механических напряжений: а — образец № 1; б — образец № 2.

в направлении, соответствующем проявлению граней {101}, механические напряжения достигают значений $(6-8) \cdot 10^7$ Па и фиксируется высокая неоднородность в поле напряжений, соответствующая конгломератам дефектов размерами до 50 мкм.

Для кристалла № 2 тангенциальных напряжений не наблюдалось, радиальные механические напряжения согласно расчетам определены в диапазоне от $0.3 \cdot 10^7$ Па до $1.8 \cdot 10^7$ Па в областях, соответствующих выходам граней {101}.

С помощью полупроводникового лазера (длина волны 532 нм) измерено оптическое пропускание света образцами (мощность прошедшего излучения определялась измерителем мощности излучения NOVA II OPHIR) в различных участках, соответствующих ранее выполненным измерениям микротвердости, и построены зависимости радиального изменения пропускания излучения (рис. 4). Установлено, что уменьшение пропускания связано с рассеянием света на оптических аномалиях; результаты измерений согласуются с неоднородностями, обнаруженными ранее другими методами.

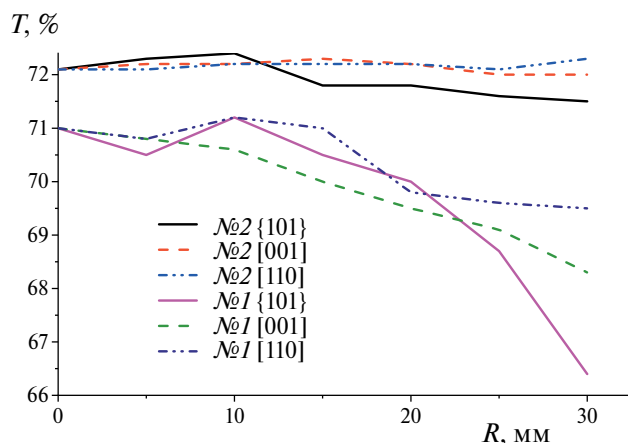


Рис. 4. Коэффициенты пропускания, полученные на образцах парателлурита вдоль радиусов по соответствующим направлениям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определена микротвердость монокристаллов парателлурита в областях, соответствующих наличию оптических аномалий и дислокационных дефектов структуры; установлено, что для плоскости (110) значения микротвердости лежат в диапазоне 300—470 кг·мм⁻². Механические напряжения,

возникающие в кристаллах в процессе роста (что возможно оценить и спрогнозировать на основе соотношений гидродинамических параметров), могут вызывать отклонения величин микротвердости на локальных участках от среднего значения в пределах 10—15%. Микротвердость парателлурита зависит не только от кристаллографической ориентации исследуемой поверхности, но и от направлений, вдоль которых производится измерение. По динамике изменений определяемой величины микротвердости можно производить качественную оценку материала и выявлять оптические аномалии.

Работа выполнена в рамках государственного задания по научной деятельности № 0817-2023-0006 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Окатов М.А. Справочник технолога-оптика. СПб: Политехника, 2004. 679 с.
- Рубан И.В. Повышение эффективности финишной обработки металлических зеркал. Дисс. ... канд. техн. наук. Москва: МГОУ им. В.С. Черномырдина, 2015. 176 с.
- Goutzoulis A.P., Pape D.R. Design and fabrication of acousto-optic devices. New York: Marcel Dekker, 1994. 520 p.
- Молчанов В.Я., Китаев Ю.И., Колесников А.И. и др. Теория и практика современной акустооптики. Москва: МИСиС, 2015. 459 с.
- Виноградов А.В., Ломонов В.А., Першин Ю.А., Сузова Н.Л. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 6. С. 1105; Vinogradov A.V., Lomonov V.A., Pershin Ya.A., Sizova N.L. // Crystallogr. Rep. 2002. V. 47. No. 6. P. 1036.
- Kokh A.E., Shevchenko V.S., Vlezko V.A., Kokh K.A. // J. Crystal Growth. 2013. V. 384. P. 1.
- Veber P., Mangin J., Strimer P. et al. // J. Crystal Growth. 2004. V. 270. No. 1. P. 77.
- Kolesnikov A.I., Kaplunov I.A., Ilyashenko S.E. et al. // Crystallogr. Rep. 2012. V. 57. P. 909.
- Kumaragurubaran S., Krishnamurthy D., Subramanian C., Ramasamy P. // J. Crystal Growth. 2000. V. 211. No. 1-4. P. 276.
- Chu Ya., Li Ya., Ge Z. et al. // J. Crystal Growth. 2006. V. 295. No. 2. P. 158.
- Колесников А.И., Каплунов И.А., Терентьев И.А. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 2. С. 229; Kolesnikov A.I., Kaplunov I.A., Terent'ev I.A. // Crystallogr. Rep. 2004. V. 49. No. 2. P. 180.

Microhardness of single crystals of paratellurite**S. V. Molchanov¹, S. A. Tretyakov^{1, *}, I. A. Kaplunov¹, A. I. Ivanova¹**¹ *Tver State University, Tver, 170100, Russia*** e-mail: Tretyakov.SA@tversu.ru*

The values of microhardness of samples of single crystals of paratellurite differing from each other in growth conditions and structural quality were measured. For the plane (110), these values lie in the range — 300—470 kG/mm². It has been determined that mechanical stresses in paratellurite can lead to significant deviations of values of microhardness from average values.

Keywords: paratellurite, microhardness, surface, optical anomaly, thermoelastic stress

УДК 53.098

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ

© 2024 г. К. А. Мариничева¹, А. И. Иванова^{1,*}, И. А. Каплунов¹, К. А. Егорова¹, С. А. Третьяков¹, Е. В. Барабанова¹, П. А. Ракунов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет», Тверь, Россия

* E-mail: Ivanova.AI@tversu.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Представлены результаты экспериментальных исследований структуры, параметров поверхности и оптических свойств монокристаллов германия, подвергнутых воздействию знакопеременного магнитного поля. Обнаружены изменения рельефа и параметров шероховатости поверхности кристаллов, а также снижение их коэффициентов оптического пропускания в диапазоне 1.8–23 мкм после обработки магнитным полем.

Ключевые слова: монокристаллы германия, знакопеременное магнитное поле, профиль поверхности, оптическое пропускание

DOI: 10.31857/S0367676524050155, EDN: QEMEFJ

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время развивается направление исследований, связанное с изучением влияния постоянных (ПМП) и импульсных магнитных полей (ИМП) различной индукции на структуру и свойства магнитно-неупорядоченных материалов. Обнаруживаются общие закономерности, а именно — магнитное поле (МП) вызывает переход материала в новое состояние (изменение физических свойств), за которым следуют процессы релаксации этих свойств после отключения поля. В работах [1, 2] авторами описан магнитопластический эффект, исследования [3, 4] отражают изменения сегнетоэлектрических и диэлектрических характеристик сегнетоэлектрических кристаллов при обработке постоянным МП. Автором [5] проведен анализ кратковременного воздействия слабого (< 0.5 Тл) импульсного МП на кристаллы кремния, выращенного методом Чохральского. При этом обнаружены долговременные процессы (сотни часов при комнатной температуре), сопровождающиеся существенным смещением спектров поглощения и отражения излучения. Особый интерес представляют полупроводниковые кристаллы, на свойства которых влияет воздействие ИМП и ПМП. В работе [6] описаны эффекты магнитоиндуцированного изменения твердости и шероховатости поверхности кристаллов CdTe(Cl) и CdTe(Cl, Fe), вызванные воздействием ИМП. Значительное количество исследований посвящено влиянию импульсных магнитных полей на механические свойства и процессы образования

дефектных кластеров в объеме и на поверхности кристаллов кремния [7–9]. Результаты экспериментов по обработке кристаллов германия в импульсном магнитном поле с индукцией $B = 0.12$ Тл представлены в [10]: наблюдалось изменение топологии поверхности, а также микротвердости исследуемых кристаллов. Данные исследования демонстрируют возможность модифицирования поверхности и свойств диамагнитных материалов постоянными импульсными магнитными полями.

Монокристаллический германий (Ge) активно применяется в наукоемких и высокотехнологичных промышленных отраслях, в частности, таких, как оптика и электроника [11, 12]. Применимость материала обусловлена его характеристиками: электрофизическими, оптическими свойствами, внутренней структурой, параметрами поверхности, легирующей примесью [13]. Поверхность оказывает влияние на их эксплуатационные параметры и работоспособность изделия в целом, в частности, на оптические свойства монокристаллов германия, прозрачных в инфракрасной области спектра. В настоящей работе представлены исследования влияния силовых полей, а конкретно, магнитного поля, на поверхность и свойства монокристаллического германия.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Монокристаллы выращены способом Чохральского в вакууме в кристаллографическом направлении

[111]. Образцы вырезались из выращенных монокристаллов и затем обрабатывались по оптической технологии: шлифовка порошками корунда различной зернистости (М40, М28, М10) и затем полировка поверхности на кремниевой подложке с использованием суспензий алмазных порошков АСМ 3/0, АСМ 1/0. Легирование кристаллов сурьмой при выращивании позволило получить образцы электронного типа проводимости с различным удельным электросопротивлением (ρ): 47, 16, 17 и 0.5 Ом·см. Готовые образцы имели форму одинаковых плоскопараллельных пластин с размерами 10 × 10 мм, толщина образцов составляла 5 мм.

Магнитное поле создавалось системой постоянных магнитов NdFeB, состоящей из двух concentрически расположенных магнитных цилиндров, (каждый из которых построен по принципу дипольной Хальбах-структуры) и позволяющей создать сильное магнитное поле с высокой однородностью. За один оборот (360°) поле менялось дважды; время оборота составляло 15 секунд. Магнитное поле в рабочей области менялось от -1.85 до $+1.85$ Тл, время воздействия поля на кристалл составляло 3 мин.

Качество поверхности оптических элементов определяется, в том числе, шероховатостью поверхностного слоя. Для анализа профиля поверхности и определения шероховатости поверхности были использованы методы бесконтактной оптической профилометрии и сканирующей зондовой микроскопии. Обработка данных проводилась с помощью модульной программы анализа данных сканирующей зондовой микроскопии и профилометрии Gwyddion. Исследование оптического пропускания полированных образцов германия проводилось на фурье-спектрометре Tensor-27, позволяющем регистрировать инфракрасные спектры пропускания и отражения веществ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

До и после воздействия магнитного поля на образцы были последовательно исследованы параметры поверхности монокристаллов германия с удельным электросопротивлением 17, 47 и 0.5 Ом·см. Обнаружена общая тенденция для всех кристаллов: сразу после воздействия знакопеременного магнитного поля (ЗМП) наблюдались изменения профиля поверхности, уменьшение параметров шероховатости, а также образование сколов на поверхности, размеры которых варьировались от 20 нм до 1 мкм. Тепловое воздействие на кристаллы во время обработки магнитным полем исключалось, любые тепловые колебания в измерительной системе отсутствовали, что подтверждалось контролем температуры в течение всего измерительного цикла. Дальнейшее изменение профиля поверхности фиксировалось через 24, 48, 168, 336 и 720 ч. Во всех исследуемых кристаллах с течением времени наблюдалось постепенное увеличение параметров шероховатости до исходных значений и до значений, превышающих исходные величины.

На рисунках 1а и 1б представлены линейные профили поверхности монокристалла германия ($\rho = 17$ Ом·см) до воздействия знакопеременного магнитного поля и спустя 48 ч. Измерения, проводимые через 24–48 ч, показали уменьшение параметров шероховатости поверхности и изменение формы профиля. Наблюдались изменения волнистости поверхности, характеризующейся неровностями, имеющими значительно больший шаг, чем неровности, образующие шероховатость. Спустя 168–336 ч наблюдались новые изменения параметров профиля, которые приблизились к исходным значениям. Необходимо отметить, что профилометрические измерения проводились в одном и том же поле зрения.

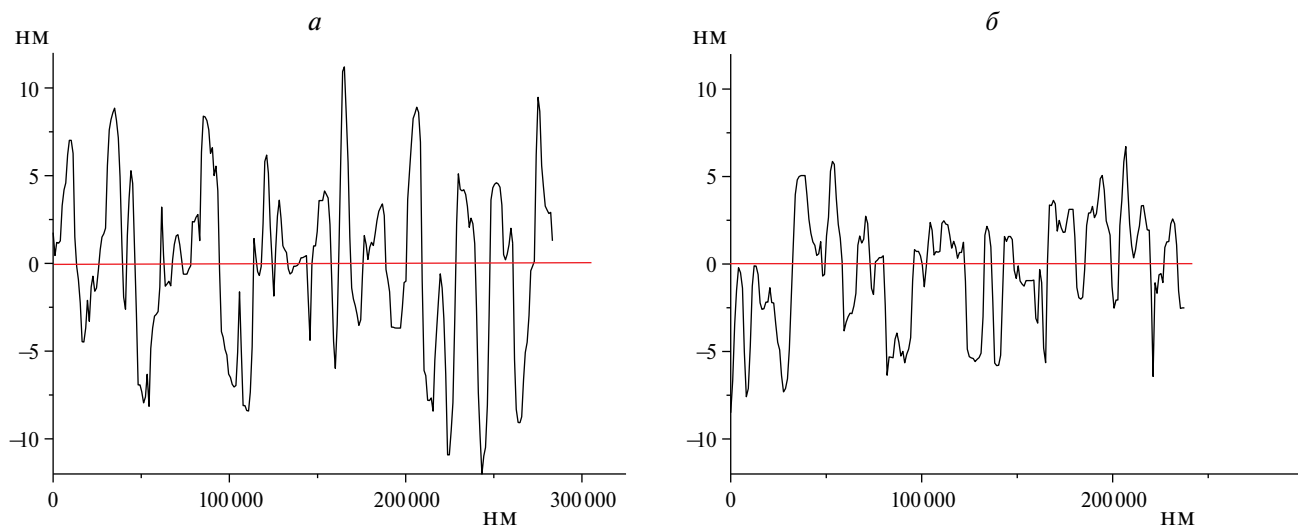


Рис. 1. Профилограммы поверхности германия ($\rho = 17$ Ом·см) до воздействия (а) и после воздействия знакопеременного магнитного поля (через 48 ч) (б).

Таблица 1. Параметры шероховатости поверхности монокристалла германия до и после воздействия знакопеременного магнитного поля

	S_a , нм	S_z , нм	S_p , нм	S_v , нм	S_q , нм
Ge 17 Ом·см до поля	2.31	11.02	4.65	6.37	2.66
Ge 17 Ом·см после 48 ч	0.82	6.35	2.87	3.38	1.02
Ge 17 Ом·см после 336 ч	2.46	18.36	10.04	9.32	3.67
Ge 47 Ом·см до поля	3.11	18.02	10.05	10.37	3.84
Ge 47 Ом·см после 48 ч	1.95	15.00	9.17	8.20	2.50
Ge 47 Ом·см после 336 ч	3.80	30.01	20.04	15.32	4.67
Ge 0.5 Ом·см до поля	3.45	16.28	13.42	10.80	4.25
Ge 0.5 Ом·см после 48 ч	2.04	13.14	10.15	6.76	2.88
Ge 0.5 Ом·см после 336 ч	5.69	25.31	24.89	16.37	6.18

В таблице 1 представлены значения параметров шероховатости исследуемых монокристаллов германия: S_a — средняя шероховатость, S_z — максимальная высота поверхности, S_p — максимальная высота пика, S_v — максимальная глубина впадины, S_q — среднеквадратичная шероховатость). Поверхность монокристаллов германия была исследована на сканирующем зондовом микроскопе NanoEducator полуконтактным методом, что обеспечивает минимальное время воздействия зонда на поверхность, при этом измеряемые сигналы достаточны для детектирования.

На рисунках 2а–г представлены 3D-профили поверхности монокристалла германия ($\rho = 17$ Ом·см), полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа. Изначально поверхность образца имеет мелкозернистую структуру, которая обусловлена особенностями обработки кристаллов абразивными порошками. Воздействие знакопеременного магнитного поля приводит к изменению топологии поверхности: сначала наблюдается разрыхление поверхности (48 ч), зернистость сглаживается, уменьшается высота профиля. После 168 ч отчетливо визуализируется ориентированная деформация зернистой структуры, с течением времени поверхность приближается к исходной, но с большей высотой профиля.

Подобные изменения топологии поверхности в кристаллах кремния и арсенида галлия, подвергнутых воздействию импульсного магнитного поля, описаны в работах [7, 9]. Предполагается, что реконструкция поверхности кристалла обусловлена образованием новых дефектных комплексов под воздействием ИМП. Известно, что в процессе роста полупроводников, в частности кремния и германия, в кристаллы попадают электрически нейтральные примеси, такие как кислород, углерод и другие, атомы которых преимущественно занимают междоузельные позиции в решетке. В результате воздействия ИМП возможно образование

кислородно-вакансионных центров, обладающих высокой подвижностью. Такие процессы, как образование дефектных комплексов в приповерхностных слоях, диффузия новых вакансий вглубь кристалла, поток собственных атомов кристалла к поверхности, могут приводить к изменению структуры и топологии поверхности. Подобные кластеры обнаружены методом плазмохимического травления и визуализированы в кристаллах германия, подвергнутых воздействию ИМП [10]. В работе [14] путем исследования рассеяния лазерного излучения исследовалась концентрация и размеры микродефектов в полупроводниках. Сделан вывод, что примесные скопления (примесные «облака») в кремнии и германии инициированы кислородом. При этом происходит изменение примесного состава электрически активных примесей (примесная неоднородность) около такого микродефекта. Микродефект действует как сток для примесей и приводит к локальному изменению концентрации примеси. При низких (близких к комнатной) температурах картину дополняет процесс взаимодействия кислорода с быстродиффундирующими примесями, что приводит к образованию электрически активных комплексов.

Изменение структуры поверхности сопровождается изменением оптического пропускания материала. На рисунке 3 представлены спектры оптического пропускания образца монокристалла германия ($\rho = 47$ Ом·см), подвергнутого воздействию знакопеременного магнитного поля. После воздействия магнитного поля коэффициент оптического пропускания уменьшился, затем с течением времени наблюдалось некоторое его увеличение. Кристаллы германия с удельным сопротивлением 17 и 0.5 Ом·см демонстрируют схожую динамику изменения коэффициента пропускания T : сначала наблюдается уменьшение коэффициентов пропускания по сравнению с исходными значениями, затем значения T идут вверх (табл. 2).

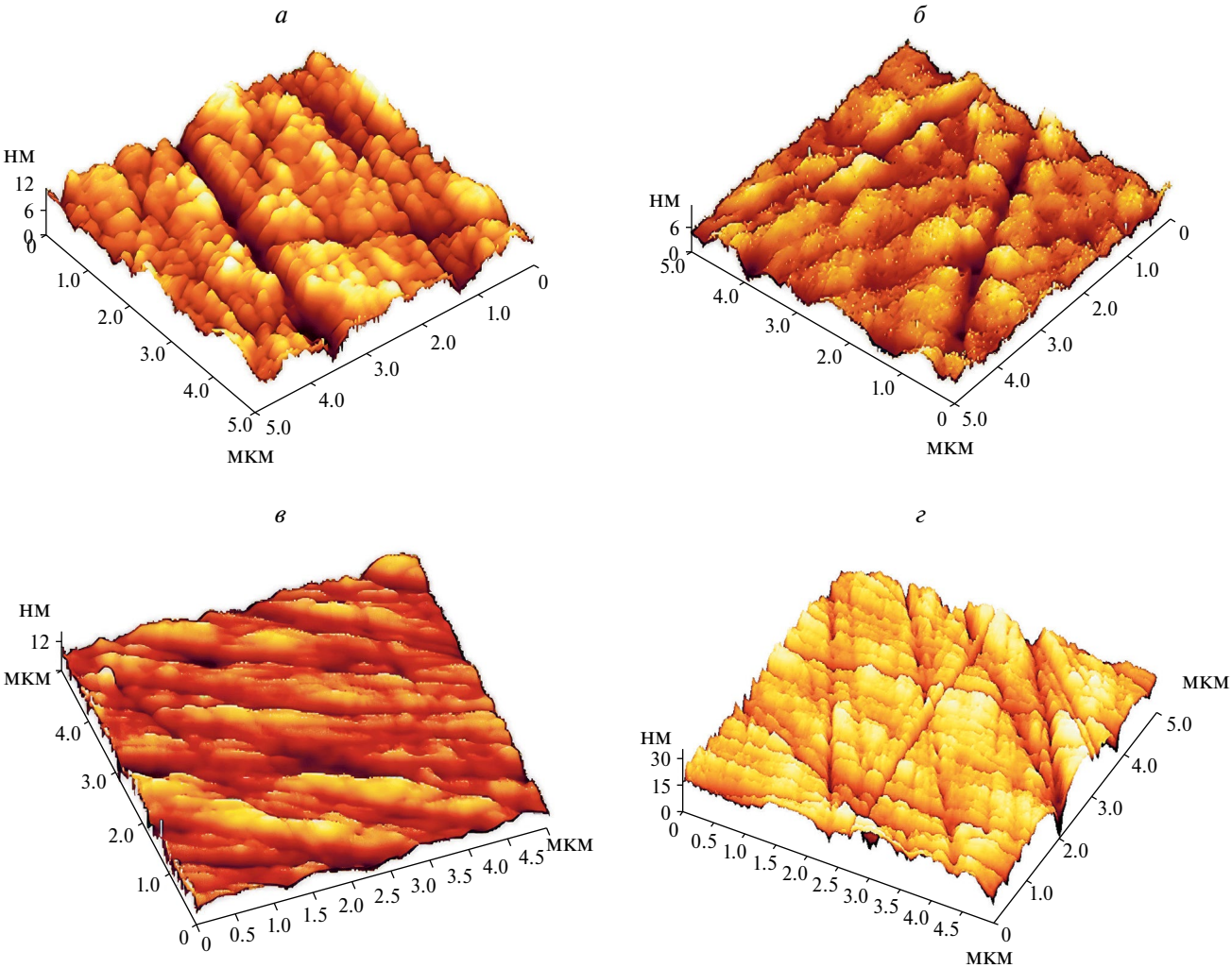


Рис. 2. 3D профили поверхности монокристалла германия: (а) — до воздействия поля; (б) — через 48; (в) — через 168; (г) — через 720 ч после воздействия поля. Размер изображения 5×5 мкм.

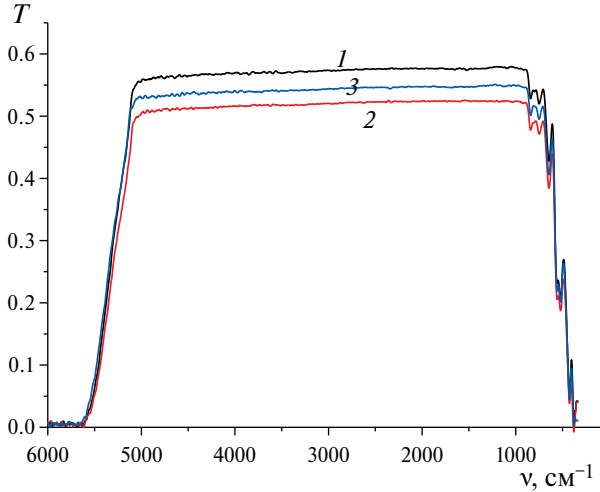


Рис. 3. Спектры пропускания монокристалла Ge ($\rho = 47 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) до и после воздействия магнитного поля: 1 — исходный, 2 — через 48 ч, 3 — через 336 ч после воздействия поля.

Таблица 2. Значения коэффициентов оптического пропускания монокристаллов на длине волны $\lambda = 10.6 \text{ мкм}$

	$T, (\%)$ исходный	$T, (\%)$ 48 ч после ЗМП	$T, (\%)$ 336 ч после ЗМП
Ge (17 Ом·см)	57.8	55.2	56
Ge (47 Ом·см)	57.3	52.2	54.8
Ge (0.5 Ом·см)	52.3	49.5	50.8

Полученные результаты свидетельствуют о том, что причиной уменьшения оптического пропускания является изменение рельефа поверхности и появление сколов в областях образца с повышенными упругими напряжениями. Указанный процесс вызван образованием примесно-дефектных кластеров (преимущественно кислородных) как в поверхностных слоях, так и в объеме кристалла. Как показано

авторами статьи [6], с течением времени размеры и количество примесно-дефектных кластеров уменьшаются, что приводит к релаксации параметров поверхности. Наблюдения за изменениями топологии поверхности всех исследуемых кристаллов показали, что с течением времени происходит уменьшение размеров сколов на 60—80%. Это позитивно отражается на оптическом пропускании кристаллов германия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что в результате воздействия знакопеременного магнитного поля с максимальной индукцией 1.85 Тл на монокристаллический германий, происходит немонотонное изменение шероховатости оптической поверхности: в течение первых 48 часов после воздействия магнитного поля параметры шероховатости поверхности кристалла уменьшаются; затем наблюдается постепенное увеличение параметров шероховатости до исходных значений. Визуализированы изменения структуры поверхности кристаллов после обработки в магнитном поле: наблюдается ориентированная деформация зернистой структуры поверхности кристалла, которая со временем (> 500 часов) релаксирует до исходного состояния. Обнаружено влияние магнитного поля на оптическое пропускание монокристаллов германия, связанное с изменением структуры поверхности. Предполагается, что реконструкция поверхности обусловлена изменением исходной дефектной структуры и подвижностью дефектов, стимулированными воздействием знакопеременного магнитного поля.

Работа выполнена в рамках государственного задания по научной деятельности № 0817-2023-0006 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alshits V.I., Darinskaya E.V., Koldaev M.V., Petrzhik E.A.* // Dislocations in Solids. V. 14. Amsterdam: Elsevier, 2008. P. 333.
2. *Югова Т.Г., Белов А.Г., Князев С.Н.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 1. С. 11; *Yugova T.G., Belov A.G., Knyazev S.N.* // Crystallogr. Rep. 2020. V. 65. No. 1. P. 7.
3. *Левин М.Н., Постников В.В., Палагин М.Ю., Косцов А.М.* // ФТТ. 2003. Т. 45. № 3. С. 513; *Levin M.N., Postnikov V.V., Palagin M.Y., Kostsov A.M.* // Phys. Solid State. 2003. V. 45. No. 3. P. 542.
4. *Гриднев С.А., Дрождин К.С., Шмыков В.В.* // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 6. С. 1135; *Gridnev S.A., Drozhdin K.S., Shmykov V.V.* // Crystallogr. Rep. 1997. V. 42. No. 6. P. 1058.
5. *Постников В.В.* Фазовые и структурные превращения в диамагнитных материалах после воздействия слабых магнитных полей. Дисс. ... доктора физ.-мат. наук. Воронеж: Воронежский гос. ун-т, 2004. 338 с.
6. *Волчков И.С., Ополченцев А.М., Павлюк М.Д., Каневский В.М.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 5. С. 746; *Volchikov I.S., Opolchentsev A.M., Pavlyuk M.D., Kanevsky V.M.* // Crystallogr. Rep. 2018. V. 63. No. 5. P. 765.
7. *Левин М.Н., Татаринцев А.В., Косцова О.А., Косцов А.М.* // Журн. технич. физики. 2003. Т. 73. № 10. С. 85; *Levin M.N., Tatarintsev A.V., Kostsova O.A., Kostsov A.M.* // Tech. Phys. 2003. V. 48. No. 10. P. 1304.
8. *Макара В.А., Васильев М.А., Стебленко Л.П. и др.* // Физ. и техн. полупроводн. 2008. Т. 42. № 9. С. 1061; *Makara V.A., Vasiliev M.A., Steblenko L.P.* // Semiconductors. 2008. V. 42. P. 1044.
9. *Левин М.Н., Зон Б.А.* // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. № 4. С. 1373; *Levin M.N., Zon B.A.* // JETP. 1997. V. 84. P. 760.
10. *Гречкина М.В., Бормонтов Е.Н.* // Конден. среды и межфаз. границы. 2017. Т. 19. № 1. С. 133.
11. *Иванова А.И., Свешников П.А., Мариничева К.А. и др.* // Физ.-хим. асп. изуч. кластер. нанострукт. и наноматер. 2022. № 14. С. 120.
12. *Каплунов И.А., Рогалин В.Е.* // Фотоника. 2019. Т. 13. № 1. С. 88.
13. *Мальшикина О.В., Каплунов И.А., Гавалян М.Ю.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 8. С. 1104; *Malyshkina O.V., Kaplunov I.A., Ghavalyan M.Y.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 8. P. 1013.
14. *Калинушкин В.П.* // Труды ИОФ РАН. 1986. Т. 4. С. 3.

Influence of magnetic field on the surface structure and properties of germanium single crystals

**K. A. Marinicheva¹, A. I. Ivanova^{1,*}, I. A. Kaplunov¹, K. A. Egorova¹, S. A. Tretiakov¹,
E. V. Barabanova¹, P. A. Rakunov¹**

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

**e-mail: Ivanova.AI@tversu.ru*

The results of experimental studies using optical profilometry and scanning probe microscopy of the structure and surface parameters of germanium single crystals exposed to an alternating magnetic field are presented. The change in parameters of surface roughness and relief of single crystals after treatment by magnetic field was found. Using optical spectroscopy, a decrease in transmittance in the range of 1.8—23 μm was established, due to the influence of an alternating magnetic field, leading to a change in the surface topography.

Keywords: germanium single-crystal, alternating magnetic field, surface profile, optical transmission

УДК 53.06

СКАНИРУЮЩАЯ ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ ВЫСОКОЧАСТОТНЫМИ ИМПУЛЬСНЫМИ ЛАЗЕРАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АКУСТООПТИЧЕСКИХ ДЕФЛЕКТОРОВ

© 2024 г. А. С. Гук^{1,2}, В. Е. Рогалин¹, С. А. Филин¹, И. А. Каплунов^{3,*}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики и электроэнергетики Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

²Публичное акционерное общество «Красногорский завод имени С.А. Зверева», Красногорск, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет», Тверь, Россия

* E-mail: kaplunov.ia@tversu.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Разработана новая схема управления положением и интенсивностью неполяризованного лазерного излучения, в том числе на нескольких длинах волн. Особенностью оптической схемы является использование двухкоординатных акустооптических дефлекторов, каждый из которых работает с линейно поляризованным излучением — горизонтальным и вертикальным. Приведены оценки оптических потерь при использовании акустооптических систем.

Ключевые слова: акустооптические системы, двухкоординатный акустооптический дефлектор, неполяризованное излучение, оптические потери, лазерные источники, импульсное лазерное излучение, импульсное излучение частотой до 50 кГц, парателлуриит, импульсное воздействие на поверхность, поимпульсная обработка материала

DOI: 10.31857/S0367676524050165, EDN: QEIUDC

ВВЕДЕНИЕ

Несомненно, что одним из важнейших изобретений прошлого века является создание лазеров [1]. Бурное развитие лазерной техники привело к появлению разнообразных типов лазеров. Основные типы лазерных источников — это непрерывные, импульсные и частотно-импульсные излучатели. Они активно используются в различных областях науки и техники, но особенно широкое применение лазеры нашли в разнообразных технологических процессах [2–7].

Интересным направлением лазерной технологии является наномодификация поверхности металлов и полупроводников излучением лазеров, в том числе наносекундного диапазона [8–15]. Одним из практических применений является подготовка поверхности металлов перед диффузионной сваркой. При сварке деталей удается добиться увеличения прочности шва при снижении температуры процесса [12]. Это крайне важно при сварке материалов, испытывающих температурный фазовый переход.

Для проведения этих работ оказалось достаточным использование излучения наносекундных лазеров миллиджоулевого диапазона, сфокусированного в пятно

размером 100–200 мкм. В работах [8–12] использовался источник, работающий с частотой повторения импульсов 100 Гц, что удобно при проведении исследований, требующих регистрации параметров каждого воздействующего импульса. Однако это совершенно недостаточно для практического применения.

В данной работе рассматривается вариант технологического использования частотно-импульсных лазеров, излучающих импульсы наносекундного диапазона при высокой частоте их следования (до 50 кГц) [16]. Важной практической задачей при использовании таких лазеров является быстрое сканирование лазерным излучением обрабатываемых материалов или их областей таким образом, чтобы на данный участок поверхности материала одномоментно попадал только один лазерный импульс либо заранее заданное число импульсов. В настоящее время рассматриваются разные варианты комбинации таких источников излучения и систем сканирования [17–21].

Цель данной работы — исследовать возможность создания технологической установки для сканирования лазерным излучением наносекундного диапазона с высокой частотой повторения импульсов, способного обеспечить наномодификацию металлов

и полупроводников в режиме поимпульсного воздействия на поверхность, для минимизации термодеформаций обрабатываемой детали.

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ УСТРОЙСТВ ОТКЛОНЕНИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В настоящее время одними из наиболее популярных устройств отклонения лазерного излучения в пространстве являются электромеханические сканирующие устройства, управляющие оптическими клиньями или зеркалами. Современные приводы, используемые для быстрого и точного перемещения луча, обеспечивают полосу пропускания не менее 100—150 Гц. Данное быстроедействие может быть получено за счет использования безредукторного привода, содержащего электродинамический двигатель, ротор которого жестко связан непосредственно с отклоняющим оптическим элементом — нагрузкой привода; встроенный датчик угла поворота нагрузки; электронный блок управления привода и собственно отклоняющий оптический элемент (зеркало), ось вращения которого параллельна отражающей поверхности [22—24].

В зависимости от решаемой задачи могут быть разработаны и поставлены приводы на оптические апертуры 10...100 мм и более при максимальном угле поворота зеркала до ± 10 угл. град. Причем диапазон обрабатываемых следящим приводом частот (полоса пропускания) составляет до 1200 Гц для апертур до 20 мм и до 200 Гц для апертур порядка 100 мм [25].

В ряде задач требуется устройство управления импульсным лазерным излучением, быстроедействие которого составляет 20—50 кГц, с энергией в импульсе порядка нескольких мДж. Это является рабочей частотой, например, таких лазеров как ИЛИ-1-50 (YLPN — 1-100-50-M) фирмы ИРЭ «Полос», ЛМП-50 фирмы ООО «Квантрон-Медиа», RL10QG ООО НПП «Элс-94» и их многочисленных аналогов [26, 27]. Для работы с такими частотами можно воспользоваться акустооптическими дефлекторами на основе акустооптического кристалла из парателлурита (TeO_2) с типовым быстроедействием до 15 мкс [28].

В основе акустооптических устройств лежат физические принципы дифракции света на бегущей акустической волне. При выполнении определенных условий практически вся энергия падающего излучения переходит в один дифракционный порядок (режим брэгговской дифракции) [29]. Угловое положение этого порядка зависит от периода фазовой решетки и может меняться при изменении частоты ультразвуковой волны. Интенсивность управляемого порядка зависит от амплитуды изменений показателя преломления и определяется мощностью звуковой волны и угла падения лазерного излучения на звуковую волну интенсивность лазерного излучения в управляемом порядке может достигать 95% от падающего излучения [30].

Для пространственного сканирования (координаты X и Y) в дефлекторе последовательно располагаются 2 ортогональные акустооптические ячейки. Каждая ячейка состоит из светопровода из акустооптического материала с просветленными оптическими гранями, пьезоэлектрического преобразователя для возбуждения ультразвуковой волны и акустического поглотителя. Ультразвуковая волна, образующая дифракционную решетку, с которой взаимодействует лазерное излучение, создается в акустооптическом кристалле пьезоэлектрическим преобразователем. На противоположной стороне кристалла наносится специальное покрытие — поглотитель УЗ, необходимый для поглощения ультразвуковой волны. Сканирование лазерным пучком осуществляется путем программного управления частотой генерации. Синтезатор имеет также канал программного управления амплитудой выходных сигналов для выравнивания зависимости эффективности дифракции в рабочей полосе частот. Персональный компьютер (ПК) задает алгоритм управления [31]. Схематически состав однокоординатной акустооптической системы показан на рисунке 1. Условно показаны горизонтальные линии равного показателя преломления в акустооптическом материале, отстоящие друг от друга на длину акустической волны. В состав двухкоординатной акустооптической системы входят два ортогональных акустооптических дефлектора, драйвер на каждый акустооптический дефлектор и ПК.

Благодаря своим уникальным свойствам акустооптические системы в настоящее время находят применение в различных приборах и устройствах, использующих лазеры: локаторах, дальномерах, гравировальных установках, проекционных установках [32, 33], хирургических инструментах [34] и других устройствах [35].

К числу несомненных достоинств акустооптических устройств относятся отсутствие подвижных элементов, малое энергопотребление, простота конструкции, компактность, надежность и, что очень важно для дефлекторов, чрезвычайно высокое быстроедействие, измеряемое в микросекундах. Принципиально новым фактором является независимость от угловой величины времени переброса лазерного луча из одной точки

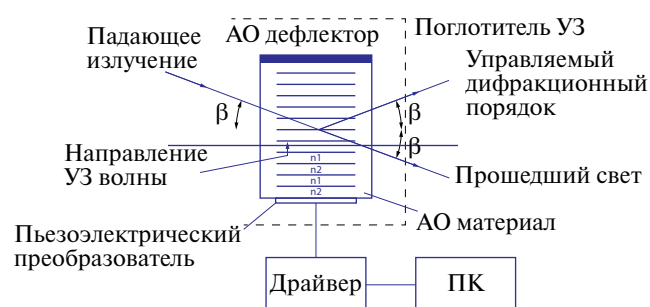


Рис. 1. Схема работы однокоординатной акустооптической системы.

в другую, что позволяет осуществлять отклонение лазерного излучения по любому заданному алгоритму без прохождения промежуточных положений. Другим важным фактом является возможность с высоким быстродействием (десятки микросекунд) управлять расходимостью лазерного пучка, что может быть полезно при обработке поверхности со сложным рельефом или в подборе плотности мощности (энергии) лазерного луча, падающего на поверхность. Однако у акустооптического дефлектора есть недостатки такие, как сравнительно небольшой угол сканирования (как правило, не более $3^{\circ} \times 3^{\circ}$), требование линейной поляризации лазерного излучения, потери порядка 20% при использовании двухкоординатного дефлектора и температурная зависимость свойств элементов его конструкции [36].

Для случая применения в акустооптических системах линейно поляризованного излучения достаточно подробно описаны схемы поляризационно-нечувствительных двухкоординатных акустооптических дефлекторов [37—39]. В данной работе предлагается пойти другим путем и использовать возможность применения мощных лазеров с произвольной поляризацией излучения, использующих системы сканирования с двумя двухкоординатными акустооптическими дефлекторами, каждый из которых работает либо с горизонтальной, либо с вертикальной поляризацией. В схеме используют специальную оптику, которая до дефлекторов разделяет лазерное излучение на два поляризованных пучка (горизонтально и вертикально), а на выходе из дефлекторов их суммирует.

Далее подробно рассмотрены примеры использования акустооптических двухкоординатных дефлекторов с применением различных высокочастотных лазерных источников. Случай применения лазера с линейной поляризацией и акустооптическим двухкоординатным дефлектором приведен на рисунке 2. Значками показан тип поляризации. При прохождении через акустооптическую ячейку анизотропного акустооптического дефлектора поляризация меняется (например, с горизонтальной на вертикальную), а при прохождении второй ячейки возвращается в прежнее положение (меняется с вертикальной на горизонтальную). На рисунке 3 представлен пример оптической схемы для неполяризованного варианта лазера ИЛИ-1—50 с использованием схемы с двумя двухкоординатными дефлекторами для горизонтального и вертикального направлений.

В широко используемых лазерах на парах меди (ЛПМ) имеется характерная особенность. Они одновременно дают излучение двух длин волн: $\lambda = 510.6$ (70%) и 578.2 (30%) нм. Их длительность импульса обычно составляет 10—30 нс, а частота повторения — десятки кГц. Для технологических применений эти лазеры представляют значительный интерес благодаря тому, что их излучение хорошо проходит в воде, что позволяет их эффективно использовать в водной среде [40]. Основные технические характеристики лазера ЛПМ-50 приведены в таблице 1. Такие параметры

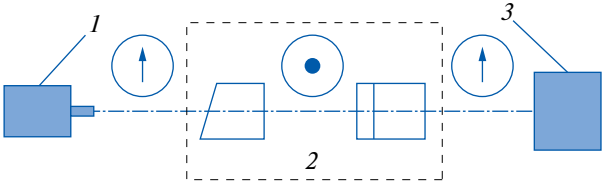


Рис. 2. Схема лазера с линейной поляризацией и акустооптическим двухкоординатным дефлектором: лазерный модуль RL10QG (1), двухкоординатный акустооптический дефлектор (2), электромеханический сканер или оптическая система фокусировки (3) в зависимости от задачи.

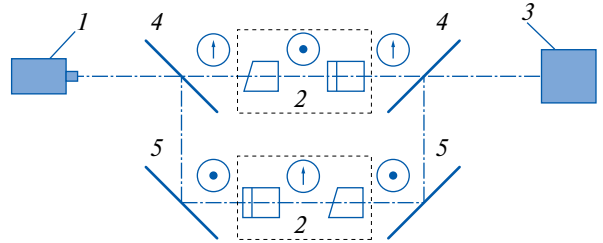


Рис. 3. Оптическая схема для неполяризованного варианта лазера ИЛИ-1—50: лазерный модуль ИЛИ-1—50 (1), делительная пластина по типу поляризации горизонтальной и вертикальной (2), отражающие зеркала (3), двухкоординатный дефлектор (4), электромеханический сканер или оптическая система фокусировки (5) в зависимости от задачи.

делают его перспективным для применения в научных целях, резке, сверлении, маркировке, исправлении дефектов полупроводниковых структур, для создания изображений в стекле. Кроме того, лазеры ЛМП-50 широко применяются в рекламно-информационном и медицинском оборудовании.

Для применения быстродействующих систем сканирования при работе с лазером ЛМП-50 разработана схема, приведенная на рисунке 4. Лазерное излучение

Таблица 1. Основные характеристики лазера ЛМП-50

№	Наименование параметра	Значение
1	Средняя мощность, Вт	50
2	Частота следования импульсов, Гц	10 000
3	Длительность импульса, нс	20
4	Длины волн, нм	510.6 и 578.2
5	Расходимость, мрад	0.3
6	Диаметр пучка, мм, не более	14
7	Энергия в импульсе, мДж	5
8	Потребляемая мощность, кВт	9
9	Габаритные размеры, мм	1200×420×800
10	Вес, кг	100

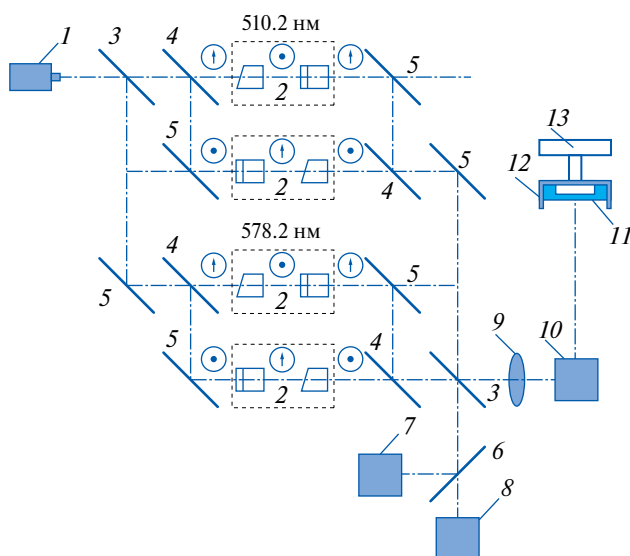


Рис. 4. Оптическая схема для работы с лазером ЛМП-50: лазерный модуль с двумя длинами волн 510.2 и 578.2 нм (1), делительная пластина для пропускания 510.2 нм и отражения 578.2 нм (3), делительная пластина по типу поляризации горизонтальной и вертикальной (4) и сложения двух волн по типу поляризации, отражающие зеркала (5), двухкоординатный дефлектор (2), делительная пластина для пропускания и отражения половины падающего излучения (6), система для проверки дефлектора по позиционированию развертки сканирования (7), измеритель импульсного излучения (8), оптическая система фокусировки (9), электромеханический сканер или система зеркал (10), обрабатываемый образец (11), емкость с водой (12), специально оборудованный механизм перемещения образца в емкости с водой (13).

от источника ЛМП-50 (1) попадает на дихроичное зеркало (3), разделяющее исходное лазерное излучение на монохроматические лучи с длинами волн 510.6 и 578.2 нм.

Каждый канал монохроматического излучения попадает на систему управления мощностью пучка и направлением распространения излучения по координатам X , Y , подобную приведенной на рисунке 3. Здесь неполяризованное лазерное излучение падает на поляризационную пластину 4, разделяющую лазерное излучение данной длины волны на горизонтально поляризованное и вертикально поляризованное. Вертикально поляризованное излучение падает на двухкоординатный акустооптический дефлектор 2 в зависимости от длины волны, а горизонтально поляризованное излучение — на оптическое поворотное зеркало 5 и потом на повернутый на 90° акустооптический дефлектор 2. Вертикально поляризованное излучение при прохождении акустооптической ячейки меняет свою поляризацию, как показано на рис. 3. При этом поляризация на входе и выходе из двухкоординатного дефлектора сохраняется. Лазерное излучение попадает на сформированную в акустооптических ячейках дифракционную решетку и отклоняется

в заданное положение, как показано на рис. 1. После прохождения лазерного излучения через двухкоординатный акустооптический дефлектор 2 вертикально поляризованное излучение падает на оптическое поворотное зеркало 5 и затем с горизонтально поляризованным излучением — на поляризационную пластину 4, и на выходе получается неполяризованное управляемое лазерное излучение.

В схеме для уравнивания оптического пути каждого канала введены оптические поворотные зеркала 5; лазерное излучение каждого канала суммируется на дихроичном зеркале 3. Далее основная часть излучения направляется на оптическую систему 9 и через систему отклонения лазерного излучения 10 на обрабатываемую поверхность. Она находится в специальном резервуаре с водой 12. Позиционирование объекта осуществляется с помощью подвижек специального трехкоординатного предметного столика 13. Его перемещение синхронизируется с частотой следования импульсов лазера по заданной программе, управляемой ПК.

Часть лазерного излучения после дихроичного зеркала 3 поступает в побочный канал и на светоделительную пластину 6, после чего ориентировочно половина лазерного излучения попадает на систему для проверки дефлектора по позиционированию развертки сканирования 7 и измеритель энергии 8. Система проверки позиционирования развертки сканирования лазерного излучения позволяет проверить взаимное положение каждого дефлектора по отдельности при условии формирования звуковой волны последовательно только в одном двухкоординатном дефлекторе. С помощью измерителя энергии 8 можно контролировать уровень энергии. При реализации данной схемы оценочные потери лазерного излучения могут составить $\sim 50\%$, при условии, что потери на двухкоординатном акустооптическом дефлекторе составляют $\sim 20\%$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод отклонения лазерного луча в пространстве на основе акустооптических дефлекторов и дано описание технологической установки для различных задач воздействия лазерным излучением с высокой частотой повторения импульсов на материалы, например для термообработки. Разработанная схема позволяет производить поимпульсную обработку материалов с высокой скоростью, с целью повышения экономической эффективности процесса.

Рассмотрены упрощенные оптические схемы построения отклоняющих систем на основе акустооптических дефлекторов при использовании линейно поляризованного излучения, неполяризованного излучения, неполяризованного излучения на двух длинах волн и приведены оценки потерь при оптимизации таких схем. В случае реализации предложенной схемы оценочные потери лазерного излучения могут составить $\sim 50\%$ при условии, что потери на двухкоординатном акустооптическом дефлекторе составят $\sim 20\%$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоусова И.М. // Научн.-техн. вестн. инф. технол. механ. и опт. 2014. № 2(90). С. 1.
2. Григорьянц А.Г. Основы лазерной обработки материалов. М.: Машиностроение, 1989. 304 с.
3. Абрамов П.И., Кузнецов Е.В., Скворцов Л.А., Скворцова М.И. // ЖПС. 2019. Т. 86. № 1. С. 5; Abramov P.I., Kuznetsov E.V., Skvortsov L.A., Skvortsov M.I. // J. Appl. Spectrosc. 2019. V. 86. No. 1. P. 1.
4. Martin V., Brito J.P., Escribano C. et al. // EPJ Quant. Technol. 2021. V. 8. Art. No. 19.
5. Голубенко Ю.В., Богданов А.В., Иванов Ю.В., Третьяков Р.С. Волоконные технологические лазеры. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2010. 50 с.
6. Фомин В.М., Голышев А.А., Маликов А.Г., Оришич А.М., Шулятьев В.Б. // Прикл. механ. и техн. физ. 2015. Т. 56. № 4. С. 215; Fomin V.M., Golyshhev A.A., Malikov A.G., Orishich A.M., Shulyat'ev V.B. // J. Appl. Mech. Tech. Phys. 2015. V. 56. P. 726.
7. Конюшин А., Бережной К., Пентегов С. // Фотоника. 2016. Т. 57. № 3. С. 64.
8. Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Рогалин В.Е. и др. // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. № 16. С. 51; Malinskiy T.V., Mikolutskiy S.I., Rogalin V.E. et al. // Tech. Phys. Lett. 2020. 46. No. 8. P. 831.
9. Малинский Т.В., Рогалин В.Е., Ямищиков В.А. // Физ. металл. и металловед. 2022. Т. 123. № 2. С. 192; Malinskii T.V., Rogalin V.E., Yamshchikov V.A. // Phys. Metal. Metallogr. 2022. V. 123. No. 2. P. 178.
10. Малинский Т.В., Рогалин В.Е., Шур В.Я., Кузнецов Д.К. // Физ. металл. и металловед. 2023. Т. 124. № 7. С. 1; Malinskii T.V., Rogalin V.E., Shur V.Ya., Kuznetsov D.K. // Phys. Metal Metallogr. 2023. V. 124. No. 7. P. 728.
11. Железнов В.Ю., Малинский Т.В., Рогалин В.Е. и др. // Изв. вузов. Матер. электрон. техн. 2023. Т. 26. № 2. С. 89; Zheleznov V.Yu., Malinskii T.V., Rogalin V.E. et al. // Rus. Microelectron. 2023. V. 52. No. 8. P. 1.
12. Khomich Yu.V., Mikolutskiy S.I. // Acta Astronaut. 2022. V. 194. P. 442.
13. Кочуев Д.А., Чкалов Р.В., Прокошев В.Г., Хорьков К.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 3. С. 443; Kochuev D.A., Chkalov R.V., Prokoshev V.G., Khorkov K.S. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 3. P. 343.
14. Харьковская А.В., Вознесенская А.А., Кочуев Д.А., Хорьков К.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 6. С. 864; Kharkova A.V., Voznesenskaya A.A., Kochuev D.A., Khorkov K.S. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 6. P. 726.
15. Чкалов Р.В., Чкалова Д.Г., Кочуев Д.А., Хорьков К.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 6. С. 869; Chkalov R.V., Chkalova D.G., Kochuev D.A., Khorkov K.S. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 6. P. 730.
16. Елохин В.А., Жданов И.Г. // Научн. приборостр. 2003. Т. 3. № 3. С. 46.
17. Гликин Л.С. Способ и устройство для лазерной резки материалов. Патент РФ № 2634338. 2017.
18. Атаманюк В.М., Володин О.В., Дяченко И.В. и др. Взаимодействие лазерного излучения с материалами оптико-электронной техники. Сергиев Посад: ЦФТИ МО РФ, 2004. 176 с.
19. Казарян М.А., Лябин Н.А. Лазерная прецизионная микрообработка материалов. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2017. 416 с.
20. Зарубин П.В. Лазерное оружие — миф или реальность? Мощные лазеры в СССР и в мире. Владимир: ООО «Транзит-Икс», 2009. 325 с.
21. Вейко В.П., Смирнов В.Н., Чирков А.М., Шахно Е.А. Лазерная очистка в машиностроении и приборостроении. СПб: НИУ ИТМО, 2013. 103 с.
22. Безбородов А.И., Кондрашов В.П., Шацкий А.В. Устройство для отклонения светового пучка. Патент РФ № 2153693. 2000.
23. Жиган И.П., Кузнецов Е.В., Тигин Д.С., Шацкий А.В. Устройство для наведения лазерного пучка. Патент РФ № 2787968. 2023.
24. Горобинский А.В., Жиган И.П., Кузнецов Е.В., Шацкий А.В. Способ наведения лазерного луча на объект. Патент РФ № 2788943. 2023.
25. Афонин А.А., Гук А.С., Никитин В.Н. и др. Наведение лазерных пучков: Автоматические системы и устройства наведения. М.: URSS, 2023. 312 с.
26. Скворцов А.М., Вейко В.П., Ту Хуинь Конг // Научн.-техн. вестн. инф. технол. механ. и опт. 2012. № 5(81). С. 128.
27. www.ipgphotonics.com.
28. Пустовойт В.И., Пожар В.Э. // Вестн. МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. приборостр. 2011. С. 6.
29. Балакиев В.И., Парыгин В.Н., Чирков Л.Е. Физические основы акустооптики. М.: Радио и связь, 1985. 280 с.
30. Антонов С.Н. // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 10. С. 155; Antonov S.N. // Tech. Phys. 2016. V. 61. P. 1597.
31. Молчанов В.Я., Китаев Ю.И., Колесников А.И. и др. Теория и практика современной акустооптики. М.: МИСИС, 2015. 459 с.
32. Котов В.М. Акустооптика. Брэгговская дифракция многоцветного излучения. М.: Янус-К, 2016. 285 с.
33. Гуляев Ю.В., Казарян М.А., Мокрушин Ю.М., Шакин О.В. Акустооптические лазерные системы формирования телевизионных изображений. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2016. 240 с.
34. Пичугина Ю.В., Мачихин А.С. // Фотоника. 2020. Т. 14. № 3. С. 254.
35. Молчанов В.Я., Макаров О.Ю., Колесников А.И., Смирнов Ю.М. // Вестн. ТвГУ. Сер. физ. 2004. № 4(6). С. 88.

36. Гук А.С., Гуляев Ю.В., Евстигнеев В.Л. и др. Температурные эффекты в акустооптических дефлекторах на парателлурите. М.: РАН, 2017. 10 с.
37. Антонов С.Н., Реззов Ю.Г. // Акуст. журн. 2021. Т. 67. № 2. С. 138; *Antonov S.N., Rezvov Y.G.* // *Acoust. Phys.* 2021. V. 67. No. 2. P. 128.
38. Магдич Л.Н., Молчанов В.Я. Способ управления оптическим излучением. Патент СССР № 1329419. 1992.
39. Антонов С.Н., Вайнер А.В., Никурий Э.Я. Повышение эффективности акустооптического модулятора с двулучевой диаграммой направленности методом коррекции двухчастотного электрического сигнала. Патент РФ № 1329419. 2009.
40. Бункин Ф.В., Трибельский М.И. // УФН. Т. 130. № 2. 1980. С. 193; *Bunkin F.V., Tribelsky M.I.* // *Phys. Usp.* 1980. V. 23. No. 2. P. 105.

Scanning processing of materials with high-frequency pulsed lasers using acousto-optic deflectors

A. S. Guk^{1,2}, V. E. Rogalin¹, S. A. Filin¹, I. A. Kaplunov^{3, *}

¹*Institute of Electrophysics and Electric Power of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 191186, Russia*

²*Krasnogorsky Zavod, Krasnogorsk, 143403, Russia*

³*Tver State University, Tver, 170100, Russia*

* *e-mail: kaplunov.ia@tversu.ru*

A new scheme for controlling the position and intensity of unpolarized radiation, including at several wavelengths, has been developed. A feature of the optical scheme is the use of two—coordinate acousto-optic deflectors, each of which works with linearly polarized radiation — horizontal and vertical. A polarizing plate is used to separate the initial unpolarized laser radiation. Estimates of optical losses when using acousto-optic systems are given.

Keywords: acousto-optic two-coordinate deflector, acousto-optic cell, unpolarized radiation, laser, optical losses, laser source, pulsed laser radiation, pulse repetition rate 50 kHz, paratellurite

УДК 666.651:666.3/.7

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО ПИРОХЛОРА

© 2024 г. М. А. Мараховский^{1,*}, М. В. Таланов²

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

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет)», Москва, Россия

* E-mail: marmisha@mail.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Впервые методом искрового плазменного спекания получена керамика системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ (кубический пироксид), обладающая однородной микроструктурой, высокой плотностью и диэлектрическими параметрами (больше на 30% в сравнении с аналогичными для традиционных керамических технологий). Изучены механизмы формирования керамического каркаса и оптимизированы технологические режимы спекания.

Ключевые слова: кубическая фаза пироксидов, искровое плазменное спекание, температура спекания

DOI: 10.31857/S0367676524050175, **EDN:** QEENYQ

ВВЕДЕНИЕ

Пироксидные системы на основе висмута вызвали значительный интерес в связи с перспективами их применения в низкотемпературных керамических устройствах совместного обжига (LTCC) [1–3]. Особое внимание уделено системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ [4]. Существуют две основные фазы с многообещающими диэлектрическими свойствами: кубического пироксидов ($\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ (BZN) с диэлектрической проницаемостью (ϵ/ϵ_0) $\sim 140\text{—}150$, отрицательным температурным коэффициентом емкости и цирконолитоподобная моноклинная $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7$ с $\epsilon/\epsilon_0 \sim 80$ и положительным температурным коэффициентом емкости [5–7]. Высокие диэлектрические свойства и низкие температуры спекания, а также возможность регулирования температурного коэффициента емкости путем изменения содержания фаз сделали эти системы востребованными для создания устройств LTCC [3], в том числе с практически нулевым температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости. Особые диэлектрические свойства пироксидной фазы обусловлены спецификой кристаллической структуры, в частности, беспорядочным перемещением ионов Bi^{3+} , которые генерируют многослойный потенциал для перескакивания атомов и усиления процесса диэлектрической релаксации (ступенчатой частотно-зависимой аномалии диэлектрической проницаемости) [8–12]. В то время как цирконолитоподобная фаза имеет

упорядоченную структуру и не проявляет диэлектрической релаксации [13].

BZN положил начало большому семейству висмут-содержащих сегнетоэлектрических материалов с различными схемами химического замещения и легирования, которое включает в себя $(\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_{0.5})_2(\text{Mg}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_{1.56}\text{Fe}_{1.09}\text{Nb}_{1.15}\text{O}_7$, $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})_2(\text{Zn}_{0.5}\text{Ta}_{1.5})_2\text{O}_7$ и многие другие соединения [14–18]. Кроме того, BZN изготавливается как в виде керамики, так и в виде тонких пленок, демонстрируя высокие диэлектрические свойства в обоих случаях [9, 19]. Тем не менее улучшение функциональных характеристик керамики на основе BZN, снижение температуры спекания и общей стоимости изготовления (в первую очередь временных затрат) остаются актуальными направлениями исследований. Искровое плазменное спекание (SPS) — один из методов, который позволяет решить эти задачи. Он используется при спекании широкого круга керамических материалов, включая сегнетоэлектрики [20–27], но до сих пор не было информации о применении его для BZN. Здесь мы впервые сообщаем о результатах использования SPS для изготовления керамики BZN с улучшенными диэлектрическими свойствами, уделяя особое внимание эволюции микроструктуры керамики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамика $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ изготовлена обычным твердофазным методом с использованием

следующих исходных реагентов: Bi_2O_3 (чистота 99.5%), ZnO (чистота 99.5%) и Nb_2O_5 (чистота 99.7%). Размер исходных частиц оксидных порошков составлял 0.1–0.5 мкм. Смешивание исходных реагентов осуществлялось с помощью планетарной мельницы Fritsch Pulverisette 6. Продолжительность перемешивания составляла 2 ч при скорости измельчения 400 об/мин. Измельченная масса обезвоживалась в сушильном шкафу (95 °С). Синтез соединения проводился при температуре 850 °С в камерной печи Nabertherm L5/13/P330 ($T = 4$ ч). Синтезированное соединение измельчали в водной среде, после чего его обезвоживали по технологии, описанной выше.

В этой работе мы использовали два основных метода спекания:

1. ATM — традиционное спекание в камерной печи Nabertherm L5/13/P330 при атмосферном давлении и $T_{\text{спек}} = 1000$ °С;

2. SPS — искровое плазменное спекание на установке SPS515S (Fuji Electronic) в вакууме с одноосным давлением и импульсами постоянного тока при $T_{\text{спек}} = 850$ –950 °С.

Полнота процесса спекания оценивалась по результатам рентгенофазового анализа, выполненного на дифрактометре ARL X'TRA, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), проведенной на микроскопе JEOL JSM-6390LA, и значениям плотности спеченных образцов, полученным методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на аналитических весах AND GH-300.

Для измерения диэлектрических характеристик изготовлены образцы керамики в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Формирование токопроводящих электродов на торцах экспериментальных образцов проводилось путем нанесения серебряносодержащей пасты с последующим вжиганием при $T = 850$ °С. Диэлектрические параметры полученных образцов: относительная диэлектрическая проницаемость (ϵ/ϵ_0) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) определяли с помощью измерителя LCR-819 (GW INSTEK) на частоте 50 Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа, представленные на рисунке 1, подтверждают образование фазы с кубической структурой пироклора без следов каких-либо примесных фаз. На рисунке 2 представлены СЭМ-изображения микроstructures керамики BZN, спеченной с помощью методов SPS и ATM. Спекания керамик методом SPS проводились в диапазоне температур 850–950 °С. На рисунках 2а и 2б хорошо видно, что керамика, спеченная при температурах 850 и 870 °С, имела неоднородную микроstructure со средним размером зерен менее 2 мкм. Микроstructure этой керамики характеризовалась наличием множества межкристаллитных пор, что указывает на незавершенный процесс спекания и подтверждается низкими значениями экспериментальной плотности, а также высокими диэлектрическими потерями, представленными в таблице 1. Такая микроstructure образуется из-за высокой скорости нагрева и малой длительности процесса, что существенно замедляет рост зерен. Пористость структуры объясняется низкой температурой спекания, недостаточной для залечивания остаточных пор. На рисунке 2в показано, что повышение температуры спекания до 900 °С приводит к уменьшению

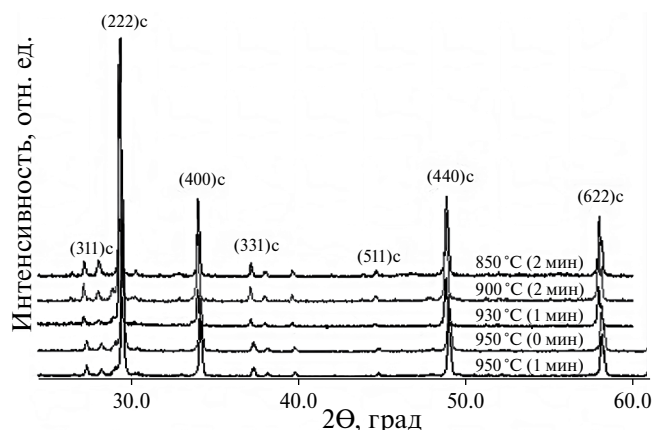


Рис. 1. Порошковые рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов, полученных различными методами спекания.

Таблица 1. Режимы спекания, относительная плотность и диэлектрические параметры керамики BZN

Метод спекания	Температура спекания, °С	Изотермическая выдержка, мин	$\text{tg}\delta$, %	ϵ/ϵ_0	Относительная плотность, %
SPS	930	0	0.4	112	97.1
SPS	930	1	0.5	120	97.1
SPS	950	0	0.8	133	95.0
SPS	950	0.5	0.4	170	95.1
SPS	950	1	0.7	180	96.0
ATM	1000	120	0.3	140	93.2

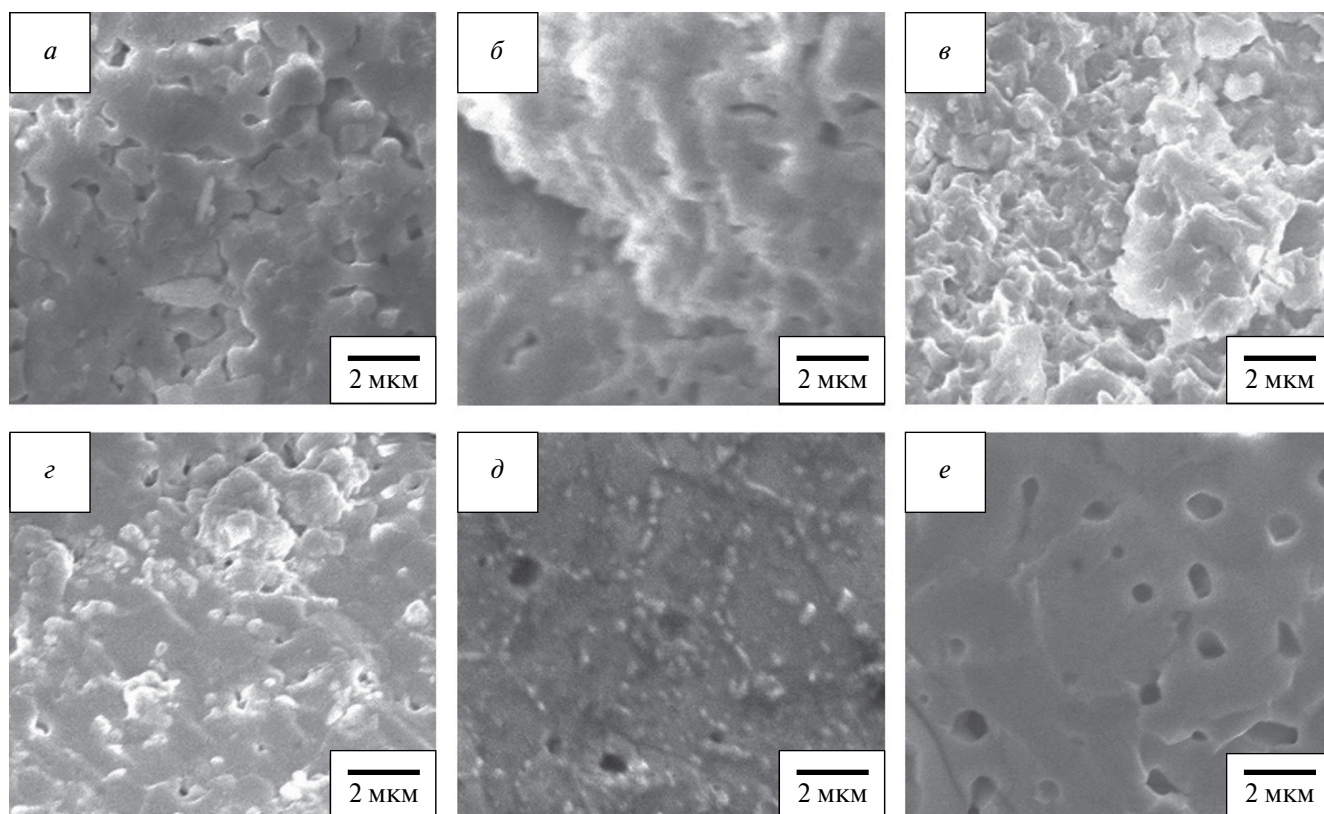


Рис. 2. Изображения микроструктуры керамических образцов, спекаемых различными методами: SPS при $T_{\text{спек.}} = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а), $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б), $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в), $930\text{ }^{\circ}\text{C}$ (г) и $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ (д) и АТМ при $T_{\text{спек.}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (е).

пористости, но грани приобретают неоднородную чешуйчатую форму со множеством межкристаллитных дефектов в виде мелких трещин. Керамические образцы подвержены механическому разрушению, что связано с незавершенностью процесса формирования зерен и их хрупкими границами.

На рисунке 2г представлены СЭМ-изображения образцов, спеченных при температуре $930\text{ }^{\circ}\text{C}$, которые имели подплавленные границы зерен и конгломераты размером до $3\text{ }\mu\text{м}$. Увеличение размера зерен происходит наряду с увеличением относительной плотности керамики до 98% и снижением значений $\text{tg}\delta$. Однако неоднородность и межкристаллитные поры все еще присутствуют в керамике. Образцы склонны к растрескиванию, что затрудняет их дальнейшее изучение. Повышение температуры спекания приводит к увеличению среднего размера зерен. На рисунке 2д изображена керамика, спеченная методом SPS при температуре $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, которая имеет наиболее однородную микроструктуру с четко очерченными границами и крупные зерна размером $5\text{--}7\text{ }\mu\text{м}$, с высокой относительной плотностью 96%. Вблизи границ зерен образуются скопления частиц размером около $0.1\text{--}0.3\text{ }\mu\text{м}$, что указывает на испарение летучего Bi_2O_3 во время спекания [28]. Снимки микроструктуры демонстрируют крупные поры диаметром до $1\text{ }\mu\text{м}$, которые также могут быть вызваны потерями Bi_2O_3 из-за его низкой температуры плавления [29].

На рисунке 2е представлено СЭМ-изображение керамики BZN, спеченной методом АТМ при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Размер зерен керамики составляет $5\text{--}7\text{ }\mu\text{м}$, подобно керамике, спеченной методом SPS при $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однако в случае спекания АТМ на границах зерен не наблюдается скопления мелких частиц, но существуют многочисленные поры диаметром до $1\text{ }\mu\text{м}$. Также следует обратить внимание на наличие как межзеренных, так и внутрикристаллических типов пор. Образование внутрикристаллических пор происходит преимущественно на стадии роста зерна за счет слияния мелких зерен. Высокое содержание закрытых пор в микроструктуре керамики приводит к снижению относительной плотности до 93%.

На рисунке 3 показаны СЭМ-изображения микроструктуры керамики BZN, спеченной методом SPS при температуре $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ с различным временем изотермической выдержки ($0\text{--}0.5\text{--}1\text{ мин}$). По мере увеличения времени выдержки наблюдается четкая тенденция к увеличению среднего размера зерен, что согласуется с принципами спекания SPS [30, 31]. Образцы керамики, полученные без изотермического воздействия (рис. 3а), имеют средние размеры зерен $0.5\text{--}0.8\text{ }\mu\text{м}$, а также включения в виде мелких остаточных пор, что объясняется незавершенностью технологического процесса. Относительная плотность керамических образцов составляет 95%. На рисунке 3б представлена керамика BZN, полученная при

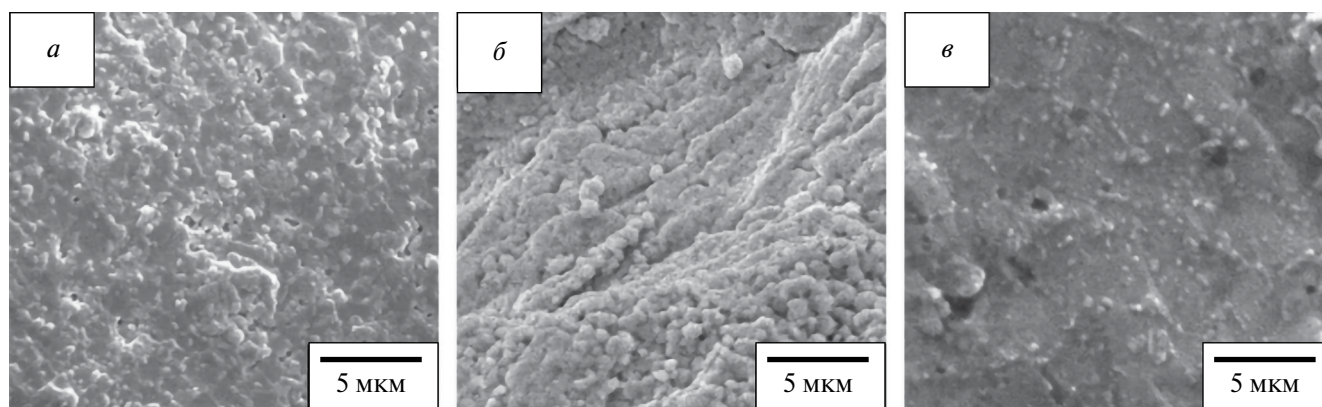


Рис. 3. Изображения микроструктуры керамических образцов, спеченных методом SPS при температуре 950 °C с различной изотермической выдержкой: 0 мин (а), 0.5 мин (б), 1 мин (в).

изотермической выдержке 0.5 мин, со средними размерами зерен увеличенными до 0.9—2 мкм, а также с высоким содержанием остаточных пор. Относительная плотность керамики составляет 95.1%. Керамические образцы, полученные при изотермической выдержке в течение 1 мин (рис. 3в), имеют более плотную упаковку зерен с увеличенными значениями относительной плотности на 96% и средним размером зерен 5—7 мкм. Рост зерен во время спекания сопровождается уплотнением керамической структуры и уменьшением количества остаточных пор. Увеличение продолжительности изотермической выдержки при спекании приводит к увеличению значений относительной диэлектрической проницаемости керамики, а также к снижению диэлектрических потерь, что указано в таблице 1.

Таким образом, в результате оптимизации режимов SPS для керамики BZN удастся добиться увеличения диэлектрической проницаемости керамики почти на 30% (по сравнению с аналогичной для АТМ) при сохранении небольших диэлектрических потерь (менее 1%). Это позволяет заявить о высокой эффективности использования метода SPS при изготовлении конденсаторных керамических элементов на основе широко используемой композиции BZN.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые для изготовления керамики BZN применены методы SPS. Установлено, что в результате оптимизации условий спекания, керамика полученная при температурах 930—950 °C, обладает высокой плотностью и однородной микроструктурой, а также наилучшими значениями диэлектрических характеристик. Использование SPS позволяет увеличить значение ϵ/ϵ_0 почти на 30%, по сравнению с аналогичной для обычной керамической технологии (АТМ), при сохранении значений тангенса угла диэлектрических потерь (менее 1%) и температурного коэффициента диэлектрической проницаемости $TKE = -(251-416) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Кроме того,

продолжительность процесса спекания методом SPS составляет всего 20—30 мин, что в 25 раз меньше, чем спекание методом АТМ. Эти преимущества метода SPS имеют важный экономический аспект при промышленном производстве керамических изделий из материала системы BZN.

Исследования проводились на оборудовании ЦКП «Высокие технологии». Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-72-10022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Du H., Yao X. // Mater. Res. Bull. 2005. V. 40. No. 9. P. 1527.
2. Cann D.P., Randall C.A., Shrout T.R. // Solid State Commun. 1996. V. 100. No. 7. P. 529.
3. Baker A., Lanagan M., Randall C. et al. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2005. V. 2. No. 6. P. 514.
4. Nino J.C. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. No. 8. P. 4512.
5. Levin I., Amos T.G., Nino J.C. et al. // J. Solid State Chem. 2002. V. 168. No. 1. P. 69.
6. Liu D., Liu Yi., Huang Sh.Q. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 1993. V. 76. P. 2129.
7. Wang X., Wang H., Yao X. // J. Amer. Ceram. Soc. 1997. V. 80. P. 2745.
8. Melot B., Rodriguez E., Proffen Th. et al. // Mater. Res. Bull. 2006. V. 41. No. 5. P. 961.
9. Kamba S., Porokhonskyy V., Pashkin A. et al. // Phys. Rev. B, 2002. V. 66. No. 5. P. 054106.
10. Radosavljevic I., Evans J., Sleight A. // J. Solid State Chem. 1998. V. 136. No. 1. P. 63.
11. Bush A.A., Talanov M.V., Stash A.I. et al. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. No. 2. P. 824.
12. Liu Y., Withers R.L., Nguyen H.B. et al. // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. No. 10. P. 2748.
13. Nino J.C., Lanagan M.T., Randall C.A. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. Art. No. 4512.

14. *Liang K., Gao L., Fang Z. et al.* // J. Eur. Ceram. 2021. V. 41. P. 3425.
15. *Youn H.-J., Sogabe T., Randall C.A. et al.* // J. Amer. Ceram. Soc. 2001. V. 84. No. 11. P. 2557.
16. *Talanov M.V.* // In: Pyrochlore ceramics: properties, processing, and applications. Elsevier Series on Advanced Ceramic Materials. 2022. P. 295.
17. *Valant M., Davies P.K.* // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. No. 5437.
18. *Chen Y., Qi J., Zhang M. et al.* // J. Adv. Ceram. 2022. V. 11. No. 7. P. 1179.
19. *Tagantsev A.K., Lu J., Stemmer S.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. No. 3. Art. No. 032901.
20. *Wang R., Xie R., Sekiya T., Shimojo Y.* // Mater. Res. Bull. 2004. V. 39. No. 11. P. 1709.
21. *Han B., Zhao C., Zhu Z.-X. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. No. 39. P. 34078.
22. *Marakhovsky M.A., Panich A.A., Talanov M.V. et al.* // Ferroelectrics. 2021. V. 575. No. 1. P. 43.
23. *Marakhovsky M.A., Panich A.A., Talanov M.V., Marakhovsky V.A.* // Ferroelectrics. 2020. V. 560. No. 1. P. 1.
24. *Niemiec P., Bochenek D., Brzezinska D.* // Ceram. Int. 2023. V.49. No. 22. P. 35687.
25. *Wang T., Zhang H., Cheng L. et al.* // Ceram. Int. 2022. V. 48. No. 9. P. 12800.
26. *Мараховский М.А., Таланов М.В., Панич А.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 9. С. 1279; *Marakhovskiy M.A., Talanov M.V., Panich A.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 9. P. 1317.
27. *Мараховский М.А., Панич А.А., Таланов М.В., Мараховский В.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 11. С. 1667; *Marakhovsky M.A., Panich A.A., Talanov M.V., Marakhovsky V.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 11. P. 1419.
28. *Valant M., Davies P.K.* // J. Amer. Ceram. Soc. 2000. V. 83. No. 1. P. 147.
29. *Fruth V., Ianculescu A., Berger D. et al.* // J. Eur. Ceram. 2006. V. 26. No. 14. P. 3011.
30. *Cavaliere P., Sadeghi B., Shabani A.* // In: Spark plasma sintering of materials. Advances in processing and applications. Cham: Springer, 2019. P. 3.
31. *Zhang Z.H., Wang F.C., Wang L. et al.* // Mater. Charact. 2008. V. 59. No. 3. P. 329.

Technological methods for reducing the sintering temperature of ceramics based on the BZN cubic pyrochlore system

M. A. Marakhovskiy^{1,*}, M. V. Talanov²

¹*Institute of High Technologies and Piezotechnics, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090, Russia*

²*Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Moscow, 141701, Russia*

*e-mail: marmisha@mail.ru

For the first time, ceramics of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ system with high density, homogeneous microstructure and high dielectric parameters (higher by 30% in comparison with traditional ceramic technologies) were obtained by spark plasma sintering. The mechanisms of ceramic frame formation have been studied and technological modes of sintering have been optimized.

Keywords: cubic phase of pyrochlore, spark plasma sintering, sintering temperature

УДК 543.424

СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВАНИИ ИХ УГЛОВЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

© 2024 г. Е. В. Головкина¹, С. Н. Крылова¹, А. Н. Втюрин^{1,2}, А. С. Крылов^{1,*}

¹Институт физики имени Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр» Сибирского отделения Российской академии наук, Россия

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

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

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Предложена методика восстановления тензора комбинационного рассеяния света из анализа угловых зависимостей интенсивностей линий спектра неориентированных микрокристаллов. Корректность методики подтверждена на хорошо изученных кристаллах каломели Hg_2Cl_2 . Для кристаллов DUT-8(Ni) показано, что линии индикаторы фаз с открытыми и закрытыми порами имеют разный тип симметрии. Методика применима для восстановления тензора комбинационного рассеяния любых неориентированных кристаллических образцов.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние, угловая зависимость, кристаллы, металло-органические каркасные соединения

DOI: 10.31857/S0367676524050186, EDN: QDWCMР

ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) при исследовании поляризованных спектров может дать очень много информации о структуре исследуемого вещества, однако для этого необходимо правильно ориентировать кристаллические образцы по кристаллографическим осям. При исследовании микроскопических образцов, размеры которых составляют несколько микрон, выполнить точную ориентацию практически невозможно. Поэтому расположение кристалла с правильной ориентацией кристаллографических осей для измерения поляризованных спектров под микроскопом является трудной задачей.

Одним из примеров трудных для ориентации микрокристаллов являются представители металлоорганических каркасных соединений. Металлоорганические каркасные соединения выделяются среди других пористых материалов своей чрезвычайно высокой пористостью и модульной перестраиваемостью [1]. Принципиальное понимание динамических явлений в таких материалах представило бы уникальную технологическую основу для приложений нелинейной оптики [2], преобразователей света [3], оптических колючей [4], разработки переключаемых

катализаторов, фильтров, пороговых датчиков [5, 6] или управляемой доставки лекарств [7].

В данной работе мы представляем методику восстановления тензора КРС неориентированных микрокристаллов через измерение угловых зависимостей спектров комбинационного рассеяния света, которая позволяет определить симметрию колебаний кристаллов.

ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ

Все измерения проводились на КР-спектрометре Horiba T64000 с тройным монохроматором, позволяющим получать спектры в диапазоне от 5 см^{-1} до 4000 см^{-1} . Для возбуждения спектра комбинационного рассеяния использовались Kг^+ лазер Lexel 95L-K с длиной волны 647 нм и твердотельный лазер Spectra-Physics Excelsior-532—300 с длиной волны 532 нм. Установка позволяет получать спектры КРС-микрообразцов размером от 2 мкм.

Для измерения угловых зависимостей поляризованных спектров КРС по примеру экспериментов в [8–13] разработана и изготовлена на 3D-принтере автоматизированная приставка вращения предметного столика микроскопа спектрометра. Вращение

осуществлялось с помощью шагового двигателя 28BYJ-48 с драйвером ULN2003, который подключался к управляющему компьютеру при помощи платы Arduino. С целью управления приставкой написан скрипт для управляющей программы спектрометра LabSpec 5, позволяющий проводить спектральные измерения в автоматическом режиме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Правила отбора для КР-активных фононов могут быть определены стандартными теоретико-групповыми методами. Набор экспериментальных поляризованных спектров КРС по известным кристаллографическим плоскостям может рассматриваться как средство обеспечения физического понимания свойств симметрии фононных ветвей и, наоборот, знание правил отбора для исследуемого кристалла применяется для количественной оценки неизвестных кристаллографических направлений [14, 15].

Относительные интенсивности линий спектра комбинационного рассеяния определяются выражением [16]:

$$I \propto |\vec{e}_i R \vec{e}_s|^2, \quad (1)$$

где I — интенсивность КР-излучения, R — тензор комбинационного рассеяния, $\vec{e}_i$ и $\vec{e}_s$ — единичные векторы электрических полей падающего и рассеянного света, соответственно.

Вид тензора комбинационного рассеяния определяется симметрией соответствующей нормальной моды колебаний решетчатого кристалла. Возможные тензоры рассеяния для всех групп симметрии кристаллов приведены в многочисленных справочниках [14, 15]. В произвольно ориентированной анизотропной среде за счет эффекта двулучепреломления волна возбуждающего излучения распадается на две ортогональные электромагнитные моды [17]. Направления их поляризаций определяются главными осями эллиптического сечения оптической индикатрисы, а амплитуды — проекциями поляризации возбуждающего излучения на эти направления. При вращении образца эти направления остаются фиксированными относительно кристаллографических осей, но изменяются величины проекций, то есть амплитуды электромагнитных мод.

Если рассматривается комбинационное рассеяние в геометрии 180° , то рассеянное излучение распространяется в виде мод той же поляризации. Поскольку спонтанное КРС — некогерентный процесс, то интерференционные эффекты между ними на выходе из кристалла отсутствуют, и амплитуда поля на выходе определяется простой суммой амплитуд внутренних мод. Соотношение их амплитуд и, соответственно, амплитуда и поляризация поля на выходе образца будут определяться как величинами проекций возбуждающего излучения, так и видом тензора комбинационного рассеяния. Поскольку

величины проекций поляризации возбуждающего излучения определяются ориентацией образца, то угловая зависимость интенсивности КРС дает возможность определить симметрию тензора КРС и, следовательно, симметрию соответствующей нормальной моды колебаний решетки.

Для проверки этого заключения выбраны микрокристаллы хлорида одновалентной ртути (каломели) Hg_2Cl_2 . Кристаллы являются яркими представителями квазимолекулярных кристаллов [18, 19] и обладают простой кристаллической структурой. Она построена из слабо связанных друг с другом линейных молекул $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Cl}$, линейные цепочки которых формируют решетку с пространственной группой $I4/mmm$ [20].

Для тетрагональной фазы с пространственной группой $I4/mmm$ разложение колебательного представления по неприводимым представлениям в центре зоны Бриллюэна выглядит следующим образом:

$$\Gamma = 2A_{1g} + 2A_{2u} + 2E_g + 2E_u, \quad (2)$$

В спектре комбинационного рассеяния первого порядка разрешены четыре колебания: два дважды вырожденных колебания симметрии E_g и два полностью симметричных колебания A_{1g} . Согласно [21], линии в спектре КРС-ориентированного монокристалла хлорида ртути имеют разную интенсивность в параллельной и скрещенной поляризациях и проявляются попарно [22]. Для поляризации ZZ можно выделить два пика интенсивности, соответствующих волновым числам 167 см^{-1} и 275 см^{-1} , а для поляризаций XZ , YZ — пики, соответствующие волновым числам 40 см^{-1} и 137 см^{-1} . Первое колебание симметрии E_g — это либрация, качание линейной молекулы как целого относительно оси X (или Y), обозначаемое ν_1 . Второе колебание симметрии E_g — деформационное «зигзагообразное» (ν_2). Полносимметричные валентные колебания A_{1g} соответствуют, главным образом, смещениям атомов $\text{Hg}-\text{Hg}$ (ν_3) и $\text{Cl}-\text{Cl}$ (ν_4) [23–25].

Проведены измерения угловых зависимостей интенсивности этих линий на неориентированных кристаллах размером менее 0.3 мм . Спектры измерялись с шагом угла поворота 10° . Измеренные угловые зависимости спектров кристалла Hg_2Cl_2 в параллельной и скрещенной поляризациях представлены на рисунке 1.

Угловая зависимость интенсивности линии 40 см^{-1} (симметрии E_g) имеет четыре максимума как в параллельных, так и в скрещенных поляризаторах, тогда как зависимость интенсивности линии 167 см^{-1} (симметрии A_{1g}) имеет четыре максимума в скрещенных поляризаторах и два максимума — в параллельных (рис. 1). Для кристалла типа каломели возможно провести упрощенную классификацию, исходя из количества максимумов интенсивности для каждой линии, т. е. в спектрах присутствуют только два типа симметрий колебаний. Линии спектра, имеющие одинаковый вид угловой зависимости интенсивности, будут иметь одинаковую симметрию. Так как линии 40 см^{-1} и 137 см^{-1}

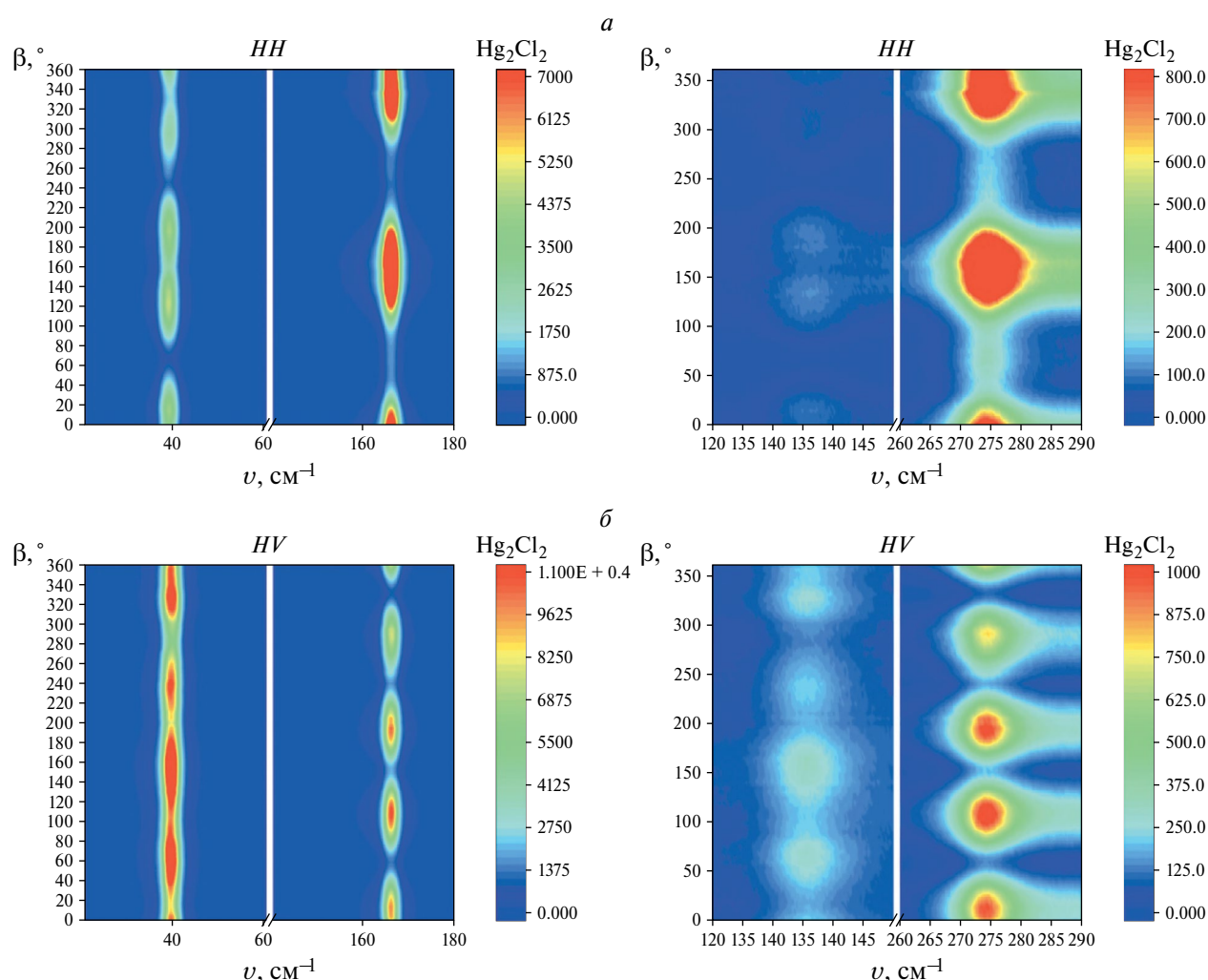


Рис. 1. Угловые зависимости поляризованных спектров Hg_2Cl_2 в случае параллельной (HH) (а) и скрещенной (HV) (б) поляризаций для линий 40 см^{-1} и 167 см^{-1} и линий 137 см^{-1} и 275 см^{-1} .

имеют четыре максимума в обеих поляризациях, а линия 275 см^{-1} ведет себя как линия 167 см^{-1} , мы можем отнести их к группам колебаний E_g и A_{1g} соответственно.

Соответствующие симметрии этих колебаний тензоры комбинационного рассеяния, согласно [20], имеют вид:

$$R(A_{1g}) = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}, \quad R_1(E_g) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & b \end{bmatrix}, \quad (3)$$

$$R_2(E_g) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{bmatrix}.$$

Поскольку тензор $R(A_{1g})$ диагонален, то рассеяние возбуждающего излучения на колебаниях этой симметрии происходит в ту же электромагнитную моду. Как следствие, угловая зависимость интенсивности рассеяния в геометрии HH (поляризации

возбуждающей и рассеянной волн параллельны) имеет два максимума (пример подробного расчета приведен в [12]), а в геометрии HV (поляризации возбуждающей и рассеянной волн перпендикулярны) — четыре максимума. Для колебаний симметрии E_g тензор рассеяния недиагонален, «перемешивание» поляризаций рассеянного излучения происходит в любой геометрии, и аналогичная зависимость имеет четыре максимума в любом случае.

Данная методика была использована для интерпретации спектра комбинационного рассеяния микрокристаллов металлоорганической каркасной структуры DUT-8. Металлоорганические каркасные структуры (MOF) представляют собой кристаллические твердые вещества, которые состоят из ионов металла или оксида металла в узлах, соединенных органическими радикалами — линкерами. Сформированные таким образом трехмерные сети химически и термически стабильны и содержат поровые пространства с очень высоким отношением площади

поверхности к объему. Форму пор можно контролировать, изменяя тип и связность ионов металлов, размер и структуру органических линкеров [7]. Некоторые MOF являются гибкими, что означает, что на основе одного химического состава могут быть получены несколько стабильных кристаллических структур. Переключаемые MOF способны специфически реагировать или даже распознавать определенные типы молекулярных частиц, открывая поры, что приводит к постепенному изменению физических (например, магнетизм, оптическая плотность, объемная плотность) и химических характеристик, обратимо закрывая поры в отсутствие адсорбатов определенного типа.

Металлоорганические каркасы DUT-8(Ni) с химической формулой $M_2(ndc)_2(dabco)$ (ndc -2,6-нафталлиндикарбоксилат, $dabco$ -1,4-диазабикакло[2.2.2]октан) могут быть синтезированы в «жесткую» и «гибкую» формы в зависимости от условий синтеза [26]. Жесткий вариант, состоящий из нанокристаллитов, может быть получен при удалении растворителя без какого-либо фазового перехода. Напротив, гибкая форма, кристаллизованная в виде макрокристаллов, претерпевает превращение в фазу с закрытыми порами (ср — closed pore) при удалении растворителя, а также может обратимо превращаться в фазу с открытыми порами (ор — open pore) путем адсорбции газов или жидкостей [27]. С использованием структурных данных [26] рассчитаны симметрия и правила отбора колебаний решетки для открытой фазы DUT-8(Ni) симметрии $P4/n(C_{4h})$ с параметрами ячейки $a = 18.4312 \text{ \AA}$, $b = 18.4312 \text{ \AA}$, $c = 9.3905 \text{ \AA}$. В случае колебаний, активных в спектре КРС первого порядка,

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 73A_g + 69B_g + 73E_g. \quad (4)$$

Тензоры комбинационного рассеяния активных колебаний для группы симметрии C_{4h} согласно [23] имеют вид:

$$R(A_g) = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}, \quad R(B_g) = \begin{bmatrix} c & d & 0 \\ d & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (5)$$

$$R_1(E_g) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & f \\ e & f & 0 \end{bmatrix}, \quad R_2(E_g) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -f \\ 0 & 0 & e \\ -f & e & 0 \end{bmatrix}.$$

Для закрытой фазы кристалла DUT-8(Ni) правила отбора в соответствии с [14, 21] для симметрии кристалла $P1(C_1)$ с параметрами ячейки $a = 6.9472 \text{ \AA}$, $b = 8.1805 \text{ \AA}$, $c = 12.1722 \text{ \AA}$:

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 195A \quad (6)$$

и симметричный тензор КРС — общего вида.

Таблица 1. Частоты и симметрии активных в КРС колебаний кристалла Hg_2Cl_2 при комнатной температуре

Частота, cm^{-1}	Поляризация	Симметрия колебаний
$\nu_1 = 40$	zx, zy	E_g
$\nu_2 = 137$	zx, zy	E_g
$\nu_3 = 167$	$zz, xx+yy$	A_{1g}
$\nu_4 = 275$	$zz, xx+yy$	A_{1g}

Ранее было показано, что спектры КРС открытой и закрытой фаз монокристаллов металлоорганического каркаса DUT-8(Ni) отличаются наличием интенсивных пиков в низкочастотной области, соответствующих одной из фаз [28–32] (рис. 2). Самые интенсивные линии спектров 23 и 59 cm^{-1} для открытой и для закрытой фазы являются линиями-индикаторами фаз.

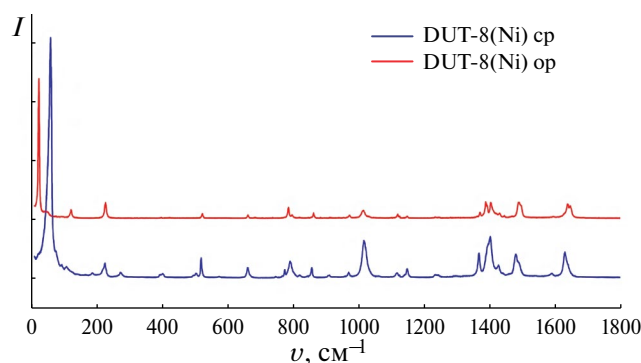


Рис. 2. Спектры КРС для открытой и закрытой фаз DUT-8(Ni).

При испарении молекул гептана из пор MOF в фазе с открытыми порами, каркас частично переходит в фазу с закрытыми порами. Таким образом, кристалл находится в промежуточном состоянии, в котором присутствуют домены открытой и закрытой фазы, что приводит к возможности наблюдать в одном спектре линии, соответствующие разным структурам каркаса.

Из рисунка 3 видно, что при различной поляризации света линия 23 cm^{-1} всегда имеет четыре максимума поглощения через каждые 90° , а линия 60 cm^{-1} имеет четыре максимума в одном случае и два максимума в другом. Таким образом, по аналогии с хлоридом ртути мы делаем вывод, что линия 23 cm^{-1} , соответствующая открытой фазе вещества, относится к группе колебаний B_g , а линия 60 cm^{-1} , отвечающая за закрытие кристалла, относится к группе A_{1g} .

Рассчитаны и построены теоретические картограммы, показывающие зависимость вида паттерна линий от двух углов при фиксированном третьем. Соединяя теоретические расчеты и эксперимент, мы видим полное согласование теоретических картин с реальными и верное распределение колебаний по группам (рис. 4).

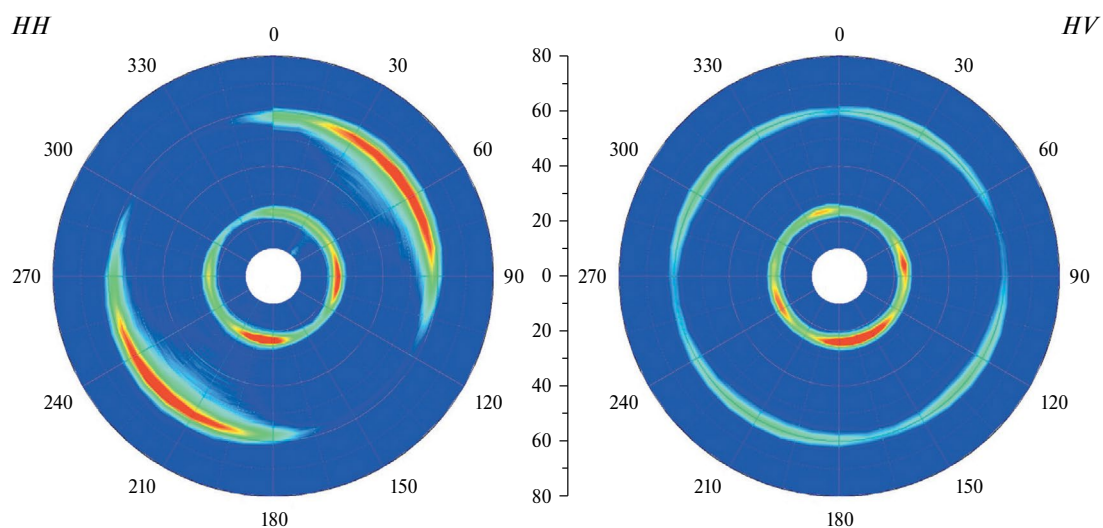


Рис. 3. Угловые зависимости поляризованных спектров DUT-8(Ni) для а) параллельного (HH) и б) скрещенного (HV) положения анализатора и поляризатора в полярных координатах.

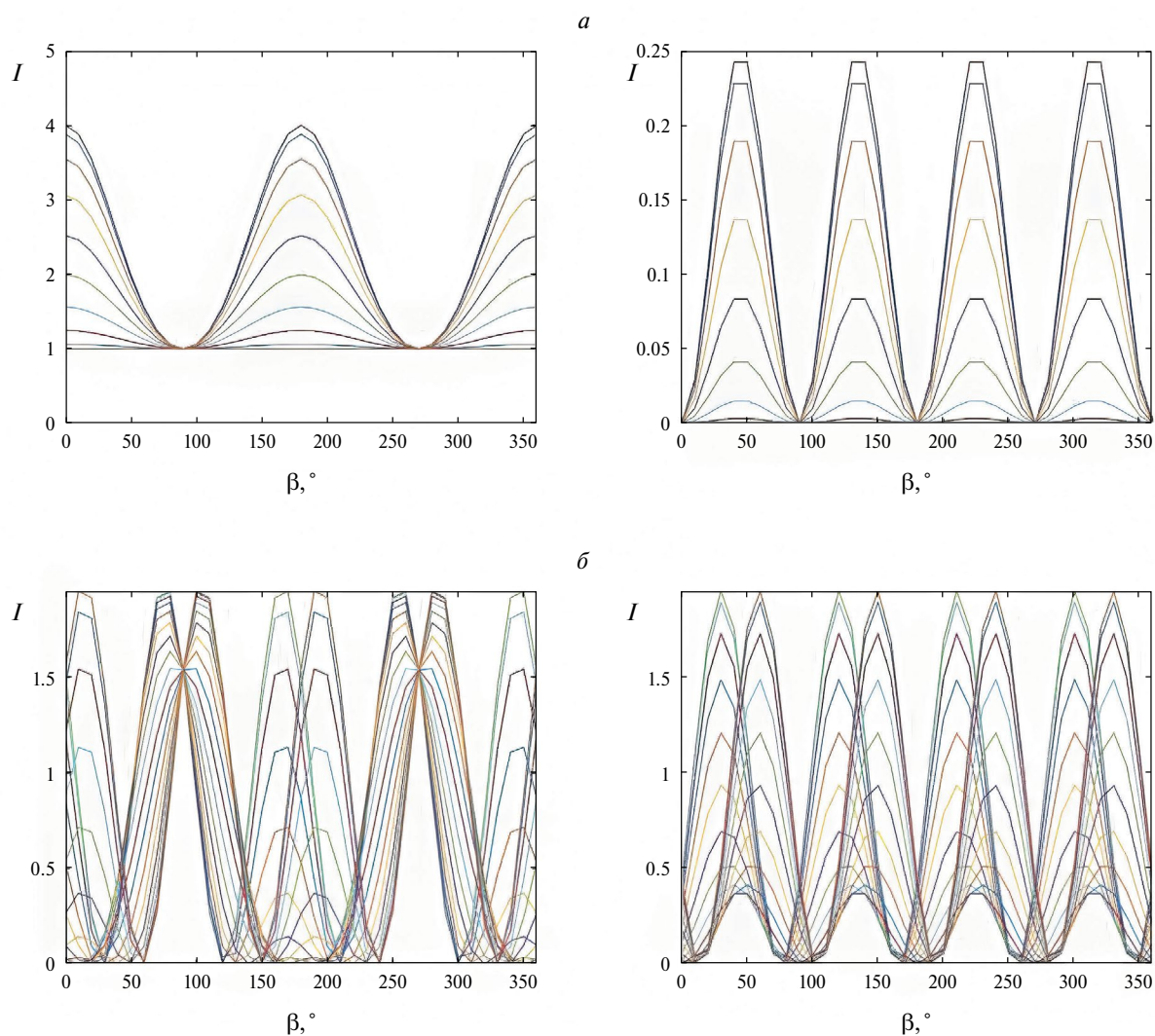


Рис. 4. Теоретически построенные зависимости интенсивностей колебаний от угла β^* для структуры DUT-8(Ni) с симметрией C_{4h} , а) колебания типа B_g ; б) колебания типа A_{1g} ; в параллельной и скрещенной поляризациях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реализована методика изучения поляризованных спектров микроразмерных кристаллических материалов. Измерения выполнены на разработанной и изготовленной автоматизированной установке для измерения угловых зависимостей спектров КРС, написаны управляющие программы.

Для проверки достоверности методики выполнен эксперимент для хорошо изученного и описанного в литературе кристалла каломели Hg_2Cl_2 . Полученные результаты анализа экспериментальных угловых зависимостей спектров Hg_2Cl_2 полностью согласуются с известными литературными данными.

Выполнен анализ спектров и угловых зависимостей спектров металлоорганического каркаса DUT-8(Ni). Проведено сопоставление линий спектра и типа колебаний. Показано, что симметрия колебаний-индикаторов открытой и закрытой фаз различна.

Предложенная методика позволяет эффективно исследовать малоразмерные кристаллы и получать большой набор данных, анализ которых в совокупности с теоретическим расчётом помогает установить тип колебаний линий КРС, восстановить тензор КРС кристалла, параметры и углы кристаллической решетки, а также дополнительные свойства неоднородностей структуры кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (РЦНИ) проект № 21-52-12018. Эксперименты выполнены в ЦКП Красноярского научного центра СО РАН. Авторы благодарны Dr. Irena Senkovska за предоставленные образцы DUT-8(Ni).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou H.C., Long J.R., Yaghi O.M. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 673.
2. Mingabudinova L.R., Vinogradov V.V., Milichko V.A. et al. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 5408.
3. Zhestkij N.A., Efimova A.S., Kenzhebayeva Y. et al. // Adv. Opt. Mater. 2023. V. 11. No. 22. Art. No. 2300881.
4. Kulachenkov N.K., Orlioglo B., Vasilyev E.S. et al. // Chem. Commun. 2023. V. 59. P. 9964.
5. Milichko V.A., Makarov S.V., Yulin A.V. et al. // Adv. Mater. 2017. V. 29. No. 12. Art. No. 1606034.
6. Kulachenkov N., Barsukova M., Alekseevskiy P. et al. // Nano Lett. 2022. V. 22. No. 17. P. 6972.
7. Horike S., Shimomura S., Kitagawa S. // Nature Chem. 2009. V. 1. No. 9. P. 695.
8. Oreshonkov A.S., Gerasimova J.V., Ershov A.A. et al. // J. Raman Spectrosc. 2016. V. 47. No. 5. P. 531.
9. Pezzotti G. // J. Appl. Phys. 2011. V.110. No. 1. Art. No. 013527.
10. Munisso M. // Phys. Stat. Sol. B. 2009. V. 246. No. 8. P. 1893.
11. Fujii Y. // Ferroelectrics. 2014. V. 462. P. 8.
12. Krylov A., Krylova S., Gudim I. et al. // Magnetochemistry. 2022. V. 8. P. 59.
13. Chang Y., Xiao A., Li R., et al. // Crystals. 2021. V.11. P. 62.
14. Сущинский М.М. Комбинационное рассеяние света и строение вещества. М: Наука, 1981. 183 с.
15. Пуле А., Матье Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. М: МИР, 1973. 439 с.; Poulet H., Mathieu J.-P. Spectres de vibration et symétrie des cristaux. P: Gordon and Breach, 1970. 438 p.
16. Munisso M.C., Zhu W., Pezzotti G. // Phys. Stat. Sol. 2009. V. 246. No. 8. P. 1893.
17. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М: Наука, 1973. 720 с.
18. Рогинский Е.М., Марков Ю.Ф., Лебедев А.И. // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. № 5. С. 855; Roginskii E.M., Markov Yu.F., Lebedev A.I. // JETP. 2019. V. 128. No. 5. P. 727.
19. Loudon R. // Adv. Phys. 1964. V. 13. P. 423.
20. Марков Ю.Ф., Рогинский Е.М., Юрков А.С. // ФТТ. 2012. Т. 54. № 6. С. 1197; Markov Yu.F., Roginskii E.M., Yurkov A.S. // Phys. Solid. State. 2012. V. 54. No. 6. P. 1212.
21. Kaplyanskii A.A. Theory of light scattering in condensed matter. Proc. of the First Joint USA–USSR Symp. 1976. Ch. 4. P. 31.
22. Damen T.C., Porto S.P.S., Tell B. // Phys. Rev. 1966. V. 142. P. 570.
23. Марков Ю.Ф., Рогинский Е.М. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 2. С. 282; Markov Yu.F., Roginskii E.M. // Phys. Sol. State. 2009. V. 51. No. 2. P. 298.
24. Барта Ч., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 9. С. 2835; Barta Ch., Kaplyanskii A.A., Markov Yu.F. // Phys. Sol. State. 1973. V. 15. No. 9. P. 2835.
25. Барта Ч., Каплянский А.А., Кулаков В.В., Марков Ю.Ф. // Опт. и спектроск. 1974. № 37. С. 95.
26. Klein N., Herzog C., Sabo M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 11778.
27. Petkov P., Bon V., Hobday C.L. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 674.
28. Krylov A., Vtyurin A., Petkov P. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 32099.
29. Krylov A., Yushina I., Slyusareva E. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. P. 3788.
30. Ehrling S., Senkovska I., Bon V. et al. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 21459.
31. Krylov A., Senkovska I., Ehrling S. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 8269.
32. Грибанев Д.А., Рудакова Е.В., Завьялова Е.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 2. P. 194; Gribanov D.A., Rudakova E.V., Zavalova E.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Ser. Phys. 2023. V. 87. No. 2. P. 165.

Symmetry analysis of Raman spectra of crystals based on angular dependencies

E. V. Golovkina¹, S. N. Krylova¹, A. N. Vtyurin^{1,2}, A. S. Krylov^{1,*}

¹*Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

²*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

* e-mail: shusy@iph.krasn.ru

Suggested a method to reconstruct the Raman scattering tensor by studying the angular dependences of Raman line intensities in tiny unoriented microcrystals. The method was verified on well-known calomel Hg_2Cl_2 model crystals. The spectral line phase-indicators in the Raman spectra reveal different symmetry types of DUT-8 (Ni) metal-organic framework crystals in the open pores and closed pores phases. A technique can be used to reconstruct the Raman scattering tensor of any unoriented crystalline samples.

Keywords: angular dependences of Raman scattering, metal-organic framework crystal

УДК 538.955

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ $(\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$

© 2024 г. З. С. Умхаева^{1,*}, А. Ю. Карпенков², И. С. Терёшина³, Н. Ю. Панкратов³, И. М. Алиев¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Комплексный научно-исследовательский институт имени Х.И. Ибрагимова Российской академии наук», Грозный, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет», Тверь, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Москва, Россия

* E-mail: zargan.umhaeva@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Проведены синтез и исследования атомно-кристаллической структуры и магнитных свойств сплавов новой многокомпонентной системы $(\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$, в которой параметр замещения $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$. Установлено, что в области $0.2 < x_{\text{комп}} < 0.4$ можно ожидать явление полной магнитной компенсации. Сплав $\text{Er}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ демонстрирует явление компенсации намагниченности в зависимости от температуры при $T_{\text{комп}} = 400 \text{ K}$.

Ключевые слова: фазы Лавеса, ферримагнетик, ферромагнетик, намагниченность, температура Кюри, магнитный момент, явление магнитной компенсации подрешеток

DOI: 10.31857/S0367676524050193, **EDN:** QDRSYW

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения редкоземельных металлов (РЗМ) с металлами группы Fe обладают рядом уникальных магнитных свойств [1, 2]. Наиболее удобными объектами для исследования природы магнетизма редкоземельных сплавов и соединений являются так называемые фазы Лавеса стехиометрии RFe_2 , где R — редкоземельный ион, или Y. Указанная стехиометрия может быть представлена в двух структурных типах: кубическая структура MgCu_2 (структурный тип C15) и гексагональная структура типа MgZn_2 (структурный тип C14) [1]. Они сочетают в себе относительно простую кристаллическую структуру и важные магнитные свойства, такие как высокие температуры Кюри и намагниченность, гигантская магнитострикция и магнитокалорический эффект [3, 4].

Фазы Лавеса RFe_2 являются двухподрешеточными магнетиками, у которых одна подрешетка состоит из редкоземельных R-ионов, а другая — из 3d-переходных ионов. Большинство соединений RFe_2 обладают коллинеарными магнитными структурами, магнитные моменты R и 3d-подрешеток которых параллельны друг другу. Для легких редкоземельных элементов суммарные магнитные моменты

редкоземельной $\vec{M}_R$ и 3d-переходной подрешеток $\vec{M}_{3d}$ направлены в одну сторону, поэтому полный магнитный момент равен $\vec{M}_{\text{RFe}_2} = \vec{M}_R + \vec{M}_{3d}$. Такие соединения являются ферромагнетиками. В случае тяжелых редкоземельных элементов указанные магнитные моменты антипараллельны, поэтому полный магнитный момент равен соотношению $\vec{M}_{\text{RFe}_2} = \vec{M}_R - \vec{M}_{3d}$. Такие соединения являются ферримагнетиками. В некоторых ферримагнитных материалах при определенных условиях (температура и химический состав соединения) магнитные моменты подрешеток, направленные антипараллельно друг другу, могут достичь одинаковых величин, и суммарный магнитный момент соединения станет равным нулю. Это явление получило название явления магнитной компенсации. Состав, в котором наблюдается такое явление, называют компенсационным составом, а температуру, соответственно, температурой компенсации.

Одной из основных причин возникновения магнитного упорядочения в РЗМ интерметаллидах являются обменные взаимодействия. Тип реализуемого магнитного порядка, ферро- или ферримагнитный,

определяется знаком интеграла обменного взаимодействия. Этими процессами можно управлять, создавая многокомпонентные сплавы типа $(\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$, в которых РЗМ подрешетка содержит разные по своей природе атомы: тяжелый редкоземельный атом Er, магнитный момент которого антипараллелен магнитному моменту Fe, легкий редкоземельный атом Sm с магнитным моментом, направленным параллельно моменту Fe, и их слабомагнитный аналог Y. Выбор объектов исследования обусловлен тем, что при замещении атомов Er сначала атомами Sm в фиксированной концентрации, а затем атомами Y с различным значением параметра замещения x , в сплавах системы $(\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ будет наблюдаться конкуренция междоузельных и внутридоузельных обменных взаимодействий. Если при этом знаки констант магнитной анизотропии, а также констант магнитострикции для исходных двойных сплавов (ErFe_2 , SmFe_2 , YFe_2) разные, то наряду с явлением магнитной компенсации можно наблюдать и другие, такие как явление спиновой переориентации, инвариный эффект, инверсию знака констант магнитострикции. Все вышеназванные явления и эффекты наблюдались ранее для аналогичных многокомпонентных систем $(\text{R}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$, где $\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}$ и Dy [5–7].

Важное практическое значение в сплавах данного типа имеет явление магнитной компенсации, так как, варьируя концентрацию атомов Y вблизи компенсационного состава, можно регулировать величину спонтанной намагниченности. Данное явление может быть использовано для магнитной записи информации, в магнитокалорических и других устройствах [8, 5].

Учитывая все вышесказанное, изучение природы магнетизма, механизмов намагничивания и перемагничивания, определение основных магнитных характеристик многокомпонентных фаз Лавеса является актуальной задачей современной науки в связи с поиском новых высокоэффективных магнитных материалов, пригодных для использования в области климатических температур.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Мы синтезировали сплавы новой многокомпонентной системы на основе тяжёлого редкоземельного металла эрбия — $(\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$. Параметр замещения в данных сплавах принимает значения $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$. Сплавы данной системы получены на основе высокочистых РЗМ и Fe методом высокочастотной индукционной плавки в алундовом тигле и атмосфере особо чистого аргона, давление которого составляло 70 кПа. После синтеза образцы подвергали гомогенизирующему отжигу. Перед термическими обработками кусочки слитков массой 10–20 г заворачивали в железно-никелевую фольгу и помещали в кварцевую ампулу, из которой сначала откачивали воздух до высокого вакуума,

а затем ампулу наполняли аргоном до давления 70 кПа и герметически закрывалась. Все образцы отжигали в течение 40 ч при температуре 800 °С, что определялось температурой кристаллизации фазы SmFe_2 (900 °С). После отжига ампулу с образцами помещали в воду при температуре около 0 °С. Наличие в ампуле инертного газа аргона способствовало ускоренной передаче тепла, а также предотвращало испарение компонентов сплава и их окисление на стадии отжига.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился для всех образцов на дифрактометре ДРОН-7 в медном $\text{K}\alpha$ -излучении ($\lambda = 0.15405$ нм) при комнатной температуре в диапазоне углов $2\theta = 15\text{--}105^\circ$. Полнопрофильный анализ дифрактограмм по методу Ритвелда показал, что все сплавы системы однофазны и обладают кубической структурой фазы Лавеса C15 . Особенности кристаллической структуры соединений стехиометрии RFe_2 достаточно хорошо изучены и описаны во многих работах [1, 2, 9, 10]. Намагниченность сплавов измерялась на автоматизированном вибрационном магнетометре в интервале температур от 300 до 750 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате синтеза нами получены многокомпонентные сплавы системы $(\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$, а именно: $\text{Er}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$, $(\text{Er}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$, $(\text{Er}_{0.6}\text{Y}_{0.4})_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$, $(\text{Er}_{0.4}\text{Y}_{0.6})_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$, $(\text{Er}_{0.2}\text{Y}_{0.8})_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ и $\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Fe}_2$. Расчет параметров решетки по дифракционным максимумам основной фазы позволил установить, что постоянная решетки a монотонно возрастает с ростом концентрации Y от значения 0.7312 нм ($x = 0$) до 0.7350 нм ($x = 1.0$). На рисунке 1 (кривая с круглыми маркерами) представлена концентрационная зависимость параметра решетки $a(x)$. Известно, в бинарных соединениях ErFe_2 , SmFe_2 и YFe_2 параметры кубических элементарных ячеек равны 0.7260, 0.7401 и 0.7363 нм, соответственно [2]. В сплаве с наибольшим содержанием иттрия $\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ параметр решетки очень близок к значению для бинарного соединения YFe_2 .

Методом термомангнитного анализа для сплавов данной системы определены температуры магнитного упорядочения — температуры Кюри. Зависимости удельной намагниченности сплавов системы от температуры в магнитном поле 1 Тл представлены на рисунке 2. Значения T_C оценивались путем построения производной $d\sigma(T)/dT$. Установлено, что температура Кюри сплавов системы уменьшается от значения $T_C = 544$ К для сплава $\text{Er}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ ($x = 0$) до $T_C = 501$ К для $\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ ($x = 1$). Детально зависимость температуры Кюри от параметра замещения приведена на рисунке 1 (кривая с квадратными маркерами). Видно, что по мере роста концентрации иттрия температура Кюри сплавов падает монотонно. При указанных температурах

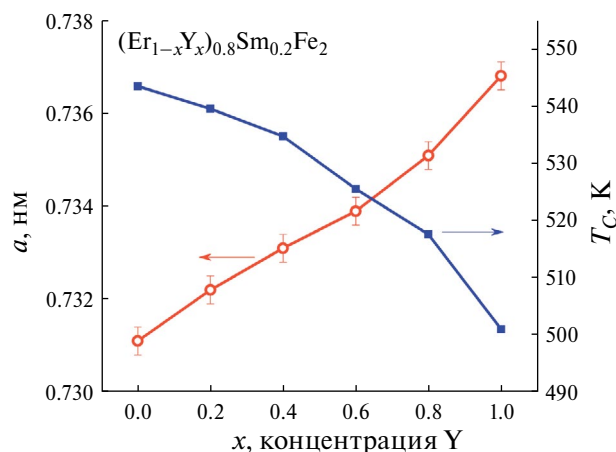


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра решетки и температуры Кюри сплавов системы $(\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$.

в сплавах системы $(\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ наблюдается переход из магнитоупорядоченного состояния (ферро- или ферримагнитного) в парамагнитное. Данное фазовое превращение является превращением типа «порядок-беспорядок» и относится к фазовым переходам 2 рода.

Исследование намагниченности сплавов системы $(\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ в зависимости от величины внешнего магнитного поля проведено при $T = 300$ К. Из экспериментальных измерений намагниченности с помощью экстраполяции зависимости $\sigma(1/H)$ в область высоких полей определены значения намагниченности насыщения для всех составов σ_s . Установлено, что намагниченность насыщения резко падает от значения $\sigma_s = 13.5 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ при $x = 0$ до значения $\sigma_s = 6.5 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ при значениях параметра замещения $x = 0.2$. Затем намагниченность насыщения снова возрастает до значения $\sigma_s = 59 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ при $x = 1$. Таким образом, замещение сильномагнитных атомов эрбия атомами слабомагнитного иттрия приводит к значительным изменениям в значениях намагниченности. Установлено, что в области концентрации иттрия $0.2 < x < 0.4$ можно ожидать явление полной магнитной компенсации магнитных моментов редкоземельной и железной подрешеток. На вставке к рисунку 2 показана зависимость магнитного момента, приходящегося на формульную единицу, от концентрации иттрия x . Экстраполяция полученной зависимости позволяет идентифицировать компенсационный состав как $\text{Er}_{0.6}\text{Y}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ ($x_{\text{комп}} \approx 0.26$).

На этапе прогнозирования системы $(\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ и определения компенсационного состава нами проведены теоретические расчеты в рамках модели коллинеарных магнитных моментов. Магнитная структура сплавов системы рассчитана с учетом трех подрешеток Er, Sm и Fe, магнитные моменты которых, как сказано выше,

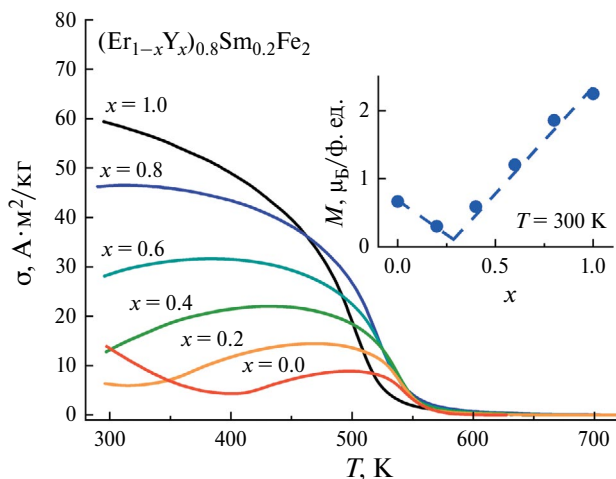


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности сплавов системы $(\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ в поле $\mu_0 H = 1$ Тл. Вставка: концентрационная зависимость намагниченности при $T = 300$ К для системы $(\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$.

ориентированы параллельно (Sm-Fe) и антипараллельно (Er-Fe) друг другу [11]. Величина полного магнитного момента определялась по формуле:

$$M_{\text{calc}} = 2M_{\text{Fe}} + 0.2M_{\mu\text{Sm}} - 0.8(1-x)M_{\text{Er}} \quad (1),$$

где $M_{\text{Fe}} = 1.45 \mu_B/\text{atom}$ — магнитный момент Fe, вычисленный из намагниченности соединения YFe_2 ; $M_{\text{Er}} = 9 \mu_B/\text{atom}$ — магнитный момент иона Er^{3+} ; $M_{\text{Sm}} = 0.7 \mu_B/\text{atom}$ — магнитный момент иона Sm^{3+} .

Согласно нашим расчетам, точка магнитной компенсации должна приходиться на состав со значением $x_{\text{комп}} = 0.52$ (рис. 3). Различие в значениях экспериментальной и теоретически рассчитанной точек магнитной компенсации оказалось достаточно велико

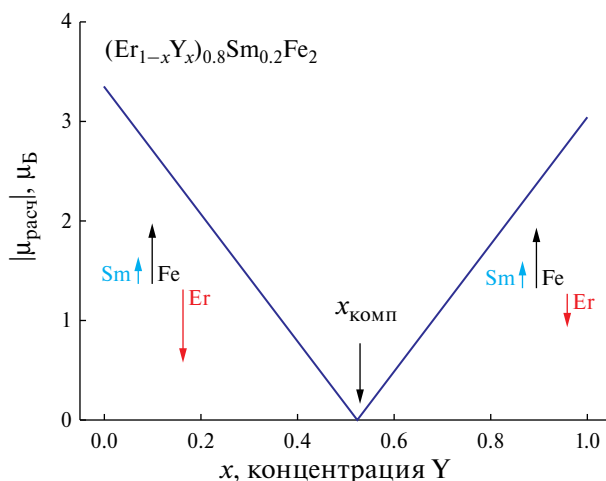


Рис. 3. Расчетная зависимость полного магнитного момента $\mu_{\text{расч}}$ от концентрации иттрия x для сплавов системы $(\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$.

для системы $(\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$. Отметим, что для аналогичных систем $(\text{R}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ с другими тяжелыми редкоземельными элементами ($\text{R} = \text{Gd}$, Tb и Dy) такого несовпадения не наблюдалось [2, 5–7]. Согласно нашим предположениям, указанный факт может быть связан с несколькими факторами, среди которых — различный ход температурной зависимости намагниченности подрешеток Er , Sm и Fe , а также нарушение коллинеарной магнитной структуры.

Если в первом приближении пренебречь вкладом подрешетки самария, обладающей небольшим магнитным моментом, то основной вклад в намагниченность соединения вносят две подрешетки: Fe и Er . При охлаждении ниже температуры Кюри намагниченность подрешетки Fe увеличивается очень быстро и при $T = 500$ К достигает 80 % величины насыщения (кривая 2, рис. 4). При этом намагниченность подрешетки ионов Er возрастает медленно и приближается к насыщению при очень низких температурах. Согласно нейтронографическим данным для ErFe_2 [12] ниже T_C , равной 590 К, редкоземельная подрешетка упорядочивается обменным полем, действующим со стороны подрешетки железа. При низких температурах возрастает вклад от Er - Er обменных взаимодействий и намагниченность резко возрастает (кривая 1, рис. 4).

Следует отметить, что теоретические расчеты точки магнитной компенсации проводятся для состояния магнетика при $T \rightarrow 0$ К. Принимая во внимание особенности температурных зависимостей намагниченностей всех магнитных подрешеток (включая подрешетку Sm), можно предположить, что экспериментально полученное значение концентрации иттрия, при которой наблюдается явление компенсации в области достаточно высоких температур, а именно при $T = 300$ К, может быть смещено от рассчитанного

теоретически значения $x_{\text{комп}} = 0.52$ в сторону более низких концентраций иттрия.

Важным фактом, свидетельствующим в пользу высказанного выше предположения, является то, что соединение $\text{Er}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ ($x = 0$) демонстрирует явление магнитной компенсации намагниченности по температуре. Это видно по ярко выраженному минимуму на температурной зависимости намагниченности при $T_{\text{комп}} \approx 400$ К (рис. 2). Возникновение точки компенсации $T_{\text{комп}}$ в сплаве $\text{Er}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ и других составах, как уже отмечалось выше, может быть связано с различной температурной зависимостью намагниченности подрешеток Er , Sm и Fe , либо с нарушением коллинеарной магнитной структуры сплавов, вызванным рядом внешних факторов (концентрация, температура, напряженность магнитного поля).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комбинирование ионов легких и тяжелых элементов (Er и Sm) в редкоземельной подрешетке, а также разбавление их слабомагнитными ионами Y приводит к изменению величины междоузельных и внутридоузельных обменных взаимодействий: Er - Fe , Sm - Fe , Er - Er , Er - Sm , Sm - Sm и Fe - Fe . Именно конкуренция между перечисленными видами взаимодействий, а также возможное нарушение коллинеарной магнитной структуры в парах между магнитоактивными ионами (Er , Sm и Fe) позволяют получать составы не только с полной компенсацией намагниченности при заданной концентрации редкоземельных ионов и ионов железа (компенсационный состав), но и составы с компенсацией намагниченности (полной или частичной) при изменении температуры, что достаточно важно для создания новых multifunctional материалов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00313, <https://rscf.ru/project/22-22-00313/>. Синтез образцов и исследования проведены в лаборатории магнитных материалов ЦКП ТвГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Илюшин А.С. Основы структурной физики редкоземельных интерметаллических соединений. М.: МГУ, 2005. 174 с.
2. Тейлор К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. М.: Мир, 1974. 221 с.
3. Engdahl G. Handbook of giant magnetostrictive materials. Academic Press, 2000. 386 p.
4. Gschneidner Jr. K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.O. // Rep. Progr. Phys. 2005. V. 68. P. 1479.
5. Ilyushin A.S., Tereshina I.S., Pankratov N.Yu. et al. // J. Alloys Compounds. 2020. V. 847. Art. No. 155976.

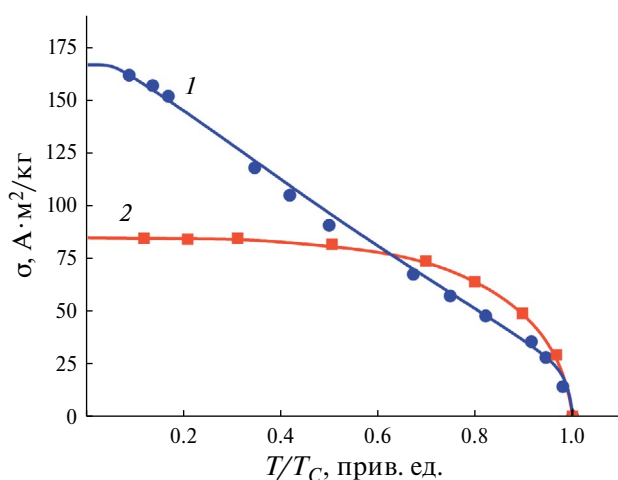


Рис. 4. Зависимость намагниченности подрешеток Er (кривая 1) и Fe (кривая 2) в ErFe_2 от приведенной температуры (см. раб. [12]).

6. *Umkhaeva Z.S., Ilyushin A.S., Aleroeva T.A. et al.* // Adv. Eng. Res. 2018. V. 177. P. 198.
7. *Умхаева З.С., Терёшина И.С., Панкратов Н.Ю. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 338; *Umkhaeva Z.S., Tereshina I.S., Pankratov N.Yu. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 291.
8. *Kumar A., Yusuf S.M.* // Phys. Reports. 2015. V. 556. P. 1.
9. *Алероева Т.А., Терёшина И.С., Умхаева З.С. и др.* // ФТТ. 2019. Т. 61. № 12. С. 2471; *Aleroeva T.A., Tereshina I.S., Umkhaeva Z.S. et. al.* // Phys. Sol. State. 2019. V. 61. No. 12. P. 2503.
10. *Умхаева З.С., Терёшина И.С., Панкратов Н.Ю. и др.* // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 3. С. 448; *Umkhaeva Z.S., Tereshina I.S., Pankratov N.Yu. et al.* // Crystallogr. Rep. 2023. V. 68. No. 3. P. 446.
11. *Умхаева З.С., Терёшина И.С., Панкратов Н.Ю. и др.* // Изв. ЧГУ. 2022. № 2. С. 7.
12. *Умхаева З.С.* Структурные и магнитные фазовые превращения, и сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe в фазах высокого давления сплавов квазибинарных систем $\text{R}_{1-x}^{\text{I}}\text{R}_x^{\text{II}}\text{M}_2$ и $\text{R}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2$ (R - РЗЭ, М — 3d-металл). Дисс... докт. физ-мат. наук. Махачкала: Институт физики ДНЦ, 2014.

Magnetic properties of multicomponent system alloys $(\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$

Z. S. Umkhaeva^{1,*}, A. Yu. Karpenkov², N. Yu. Pankratov³, I. S. Tereshina³, I. M. Aliev¹

¹*Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Grozny, 364051, Russia*
²*Tver State University, Tver, 170002, Russia*

³*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia*

* E-mail: zargan.umkhaeva@yandex.ru

Synthesis and studies of atomic crystal structure and magnetic properties of a new multicomponent system alloys $(\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ in which the substitution parameter $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ have been carried out. It is shown that in the region $0.2 < x_{\text{comp}} < 0.4$ the phenomenon of full magnetic compensation can be expected. The $\text{Er}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ alloy demonstrates the phenomenon of magnetization compensation as a function of temperature at $T_{\text{comp}} = 400 \text{ K}$.

Keywords: Laves phase, magnetization, magnetic moment, ferrimagnetic, ferromagnetic, magnetic compensation phenomenon, Curie temperature

УДК 538.9:538.91

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПОЛЯРИЗАЦИЮ В МАЛЫХ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦАХ

© 2024 г. Т. С. Шапошникова^{1,*}, Р. Ф. Мамин¹

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

* E-mail: t_shap@kfti.knc.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

В рамках феноменологического подхода получена неоднородная электрическая поляризация малых магнитных частиц, связанная с появлением неоднородного распределения намагниченности в их объеме вблизи фазового перехода второго рода из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Определена температурная область существования таких неоднородных состояний для частиц разного размера, имеющих сферическую форму. Рассмотрено изменение локальной электрической поляризации малых магнитных частиц во внешнем магнитном поле.

Ключевые слова: магнитные частицы, электрическая поляризация, взаимодействие Дзялошинского–Мории, магнитоэлектрический эффект, мультиферроики

DOI: 10.31857/S0367676524050209, **EDN:** QDQVER

ВВЕДЕНИЕ

Мультиферроики привлекают большое внимание исследователей с научной и практической точек зрения, поскольку эти материалы обладают как магнитными, так и сегнетоэлектрическими свойствами при одних и тех же внешних условиях [1]. Часто это обусловлено существованием в таких материалах магнитоэлектрического эффекта [2]. В мультиферроиках чаще всего сосуществуют антиферромагнетизм и сегнетоэлектричество, а сегнетоэлектрические ферромагнетики являются довольно редкими материалами. Появление вызванной магнитным полем электрической поляризации можно объяснить на основе трех наиболее популярных микроскопических механизмов: механизма, связанного с антисимметричным взаимодействием Дзялошинского–Мории [3, 4], магнитоэлектрики [5] и спин-зависимой гибридизации металл–лиганд. Мы остановим свое внимание на взаимодействии Дзялошинского–Мории, так как оно вызывает неколлинеарное упорядочение спинов. Неоднородное магнитное упорядочение, в свою очередь, может привести к поляризации [6, 7].

Магнетизм частиц малых размеров в последние годы привлекает большое внимание в связи с возможностью их практического применения [8, 9]. «Однодоменные» частицы являются потенциальными кандидатами для использования в качестве элементов памяти в накопителях данных на жестких дисках высокой

плотности. Однако при увеличении размера частиц их магнитное состояние изменяется на вихревое или многодоменное [10–14]. Обсуждение магнитных фазовых переходов в малых частицах стало особенно популярным [12]. Существуют материалы с различными типами структурного, магнитного, орбитального и зарядового упорядочения, и среди них наиболее интересны манганиты, высокотемпературные купратные сверхпроводники и мультиферроики. Разделение фаз в этих материалах часто сопровождается неоднородным распределением заряда [5, 6, 15, 16].

В данной работе рассматривается взаимосвязь магнетизма и сегнетоэлектричества в субмикронных частицах ферромагнетика вблизи температуры магнитного фазового перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Целью работы является определение пространственного распределения неоднородной намагниченности, обусловленной размерными эффектами, и исследование свойств пространственно-неоднородной поляризации, возникающей вследствие пространственной неоднородности намагниченности, в частицах сферической формы. В задачи работы входит также определение области существования таких неоднородных состояний в координатах линейный размер частиц — температура и рассмотрение изменения локальной электрической поляризации в малом внешнем магнитном поле. Все расчеты проводились в рамках феноменологического подхода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мы рассматриваем трехмерную частицу ферромагнетика сферической формы, помещенную в параэлектрическую среду. Гармоническая часть свободной энергии Ландау–Гинзбурга–Девоншира [7] вблизи фазового перехода второго рода имеет вид

$$F = \int dV \left(\frac{A}{2} \vec{m}^2 + \frac{g}{2} (\nabla \vec{m})^2 \right) + F_{EM}, \quad (1)$$

где $\vec{m}(\vec{r})$ — локальная намагниченность, V — объем частицы сферической формы, ∇ — векторный дифференциальный оператор, A — определяет обменное взаимодействие, $A = A'(T - T_c)$, T_c — температура магнитного фазового перехода объемного образца, g — градиентный член, полученный в [7]. Неоднородный магнитоэлектрический эффект вносит вклад в свободную энергию кристалла F_{EM} , которая имеет следующий вид для объемного кристалла [7]:

$$F_{EM} = \int dV \gamma \vec{E} \left(\vec{m}(\nabla \vec{m}) - (\vec{m} \nabla) \vec{m} \right), \quad (2)$$

где $\vec{E}$ — напряженность электрического поля, а γ — константа магнитоэлектрической связи. Будем считать, что вклад в энергию, связанный с магнитоэлектрическим эффектом, мал, т. е. мала константа γ . Тогда при определении намагниченности можно сначала пренебречь F_{EM} . Эффективное магнитное поле $H^{\text{eff}}(\vec{r}, t)$ определяется как вариация изменения свободной энергии $F - F_{EM}$ по магнитному моменту $\vec{m}$:

$$\vec{H}^{\text{eff}}(\vec{r}, t) = -\delta(F - F_{EM}) / \delta \vec{m}. \quad (3)$$

Так как мы рассматриваем сферическую частицу, то перейдем в сферическую систему координат r, θ и φ . Начало сферической системы координат помещаем в центр частицы. Угол θ ($0 \leq \theta \leq \pi$) откладываем от оси z , угол φ ($0 \leq \varphi < 2\pi$) — от оси x . Для определения

пространственного распределения вектора магнитного момента $\vec{m}$, а в последующем и вектора электрической поляризации $\vec{p}$, рассмотрим вариацию $\delta(F - F_{EM})$ по δm_φ . Если эта вариация равна нулю, то намагниченность является решением уравнения:

$$Am_\varphi + \frac{g}{r^2 (\sin(\theta))^2} m_\varphi - \frac{g}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial m_\varphi}{\partial r} \right) - \frac{g}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial m_\varphi}{\partial \theta} \right) = 0. \quad (4)$$

Распределение намагниченности, возникающее при потере устойчивости по отношению к вихревому неоднородному состоянию, имеет вид

$$m_r = 0, \quad m_\theta = 0, \\ m_\varphi(r, \varphi) = C j_1(p_1^1 r / R) \sin(\theta), \quad (5)$$

где m_r, m_θ и $m_\varphi(r, \theta)$ — проекции вектора локальной намагниченности на оси сферической системы координат, $j_1(x)$ — сферическая функция Бесселя 1-го порядка, R — радиус частицы, p_n^1 — n -й корень уравнения $j_1'(x) = 0$, $C = \text{const}$. Потеря устойчивости по отношению к вихреобразованию соответствует минимальному значению константы $p_1^1 \approx 2.1$. Функция $j_1(p_1^1 r / R)$ является возрастающей функцией r при $0 \leq r \leq R$ и имеет максимум при $r = R$.

На рисунке 1 а показано распределение намагниченности на поверхности частицы сферической формы, т. е. в точках $r = R$, при $C > 0$. Векторы локальной намагниченности показаны стрелками. Вблизи фазового перехода второго рода в ферромагнитное состояние для частиц субмикронного размера можно использовать приближение, когда значение локальной намагниченности зависит от расстояния

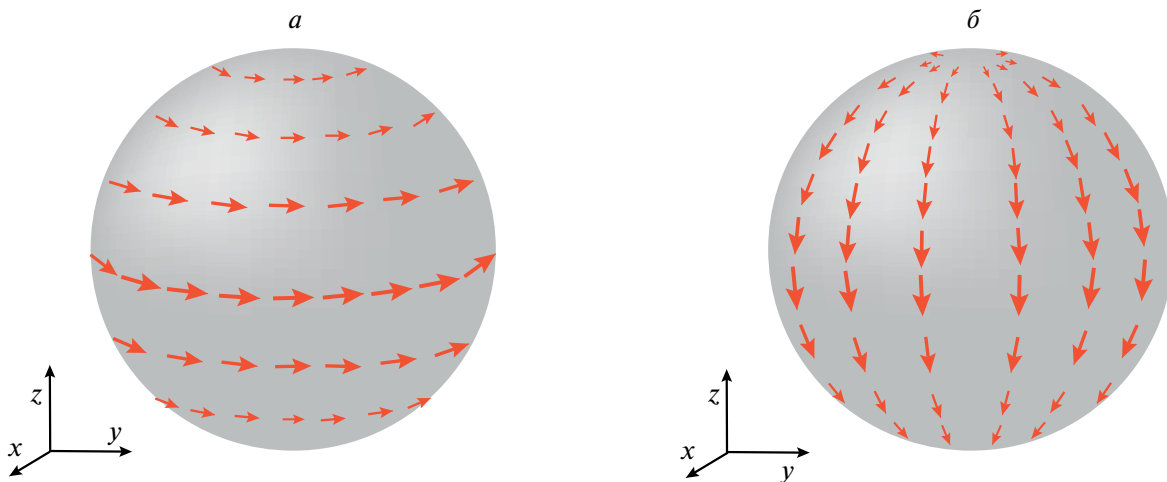


Рис. 1. Распределения намагниченности на поверхности частицы после фазового перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние: для случая $m_r = m_\theta = 0$, и $m_\varphi = m_\varphi(r, \varphi)$ (5) при $r = R$, где R радиус частицы (а); для случая $m_r = m_\varphi = 0$ и $m_\theta = m_\theta(r, \varphi)$ (7) при $r = R$ (б). Стрелками показаны величины и направления векторов локальной намагниченности на поверхности частицы.

до центра частицы. Одним из решений уравнения (4) является вихревое состояние (5).

Рассмотрим второй случай, когда $m_r = m_\varphi = 0$ и $m_\theta = m_\theta(r, \theta)$. Для определения пространственного распределения вектора магнитного момента $\vec{m}$, рассмотрим вариацию $\delta(F - F_{EM})$ по δm_θ . Если эта вариация равна нулю, то намагниченность является решением уравнения (6), подобного уравнению (4):

$$Am_\theta + \frac{g}{r^2(\sin(\theta))^2} m_\theta - \frac{g}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial m_\theta}{\partial r} \right) - \frac{g}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial m_\theta}{\partial \theta} \right) = 0. \quad (6)$$

Решение уравнения (6) имеет вид:

$$m_\theta(r, \theta) = C_2 j_1(p_1 r / R) \sin(\theta), \quad (7)$$

где $C_2 = \text{const}$.

На рисунке 1б показано распределение намагниченности на поверхности частицы сферической формы в этом случае (для $C_2 > 0$). В отличие от первого случая, показанного на рисунке 1а, полная намагниченность частицы не равна нулю. Важно отметить, что распределение намагниченности внутри частицы является неоднородным также, как и на поверхности, и зависит от расстояния от центра частицы. Модуль намагниченности, как видно из выражений (5) и (7), монотонно возрастает в направлении от центра частицы к поверхности.

Для кубических кристаллов допустимой формой магнитно-индуцированной электрической поляризации [7, 15] является выражение, которое получается при дифференцировании магнитоэлектрического вклада в свободную энергию (2):

$$\vec{p} = \gamma((\vec{m} \nabla) \vec{m} - \vec{m}(\nabla \vec{m})). \quad (8)$$

Это выражение получено для случая, когда электрическая поляризация определяется взаимодействием Дзялошинского–Мории [3, 4]. Для 3D-вихревого состояния в объеме шара при $m_r = m_\theta = 0$, и $m_\varphi = m_\varphi(r, \varphi)$ (см. (5)) поляризация имеет следующий вид:

$$\vec{p}(r, \theta) = -\gamma C^2 \frac{j_1^2(p_1 r / R) \sin(\theta)}{r} \times (\sin(\theta) \vec{e}_r + \cos(\theta) \vec{e}_\theta). \quad (9)$$

Здесь $\vec{e}_r$ и $\vec{e}_\theta$ — единичные векторы сферической системы координат. Если переписать это выражение в декартовой системе координат, то становится видно, что локальная поляризация в каждой точке частицы сферической формы лежит в плоскости xy , т. е. не имеет проекций на ось z . На рисунке 2 показано распределение локальной поляризации в плоскости xy , проходящей через центр частицы. Векторы поляризации, которые показаны стрелками, лежат в плоскости xy декартовой системы координат и направлены

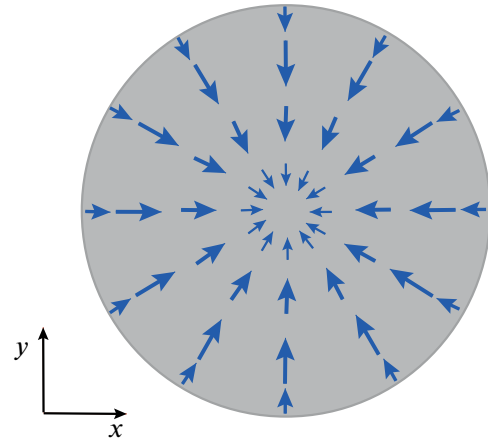


Рис. 2. Распределение локальной электрической поляризации $\vec{p}(\vec{m}_0)$ внутри частицы сферической формы в плоскости $z = 0$, проходящей через центр частицы, рассчитанное по формуле (9).

к оси z . Длина стрелок в разных точках сечения пропорциональна модулю вектора поляризации в этих точках. Из выражения (9) видно, что так как локальная поляризация пропорциональна квадрату константы C , то она не зависит от направления, в котором «закручивается» намагниченность, а зависит только от направления «оси» вихревого состояния.

Для второго случая распределения намагниченности, т. е. для $m_r = m_\varphi = 0$ и $m_\theta = m_\theta(r, \theta) = C_2 j_1(p_1 r / R)$ (см. рис. 1б), при подстановке намагниченности в выражение (8) получается такое же выражение для поляризации (9), как и в случае намагниченности в виде вихря. Таким образом, поляризация в частице (см. рис. 2) имеет одинаковый вид для двух разных распределений намагниченности.

Распределение вихревой намагниченности, рассмотренное в этой статье выше, приводит к распределению поляризации, для которого полная поляризация частицы равна нулю. Но при таком распределении намагниченности полная поляризация может отличаться от нуля во внешнем магнитном поле.

Ферромагнитные частицы могут также представлять собой «однодоменные» однородно намагниченные образования. Однородные состояния ферромагнитных частиц возникают в том случае, если магнитная энергия равномерно намагниченной частицы меньше энергии аналогичной частицы, для которой существует неоднородное распределение намагниченности в объеме частицы. Первая энергия имеет порядок AM^2V , а вторая — gM^2V/l^2 . Здесь M — суммарная намагниченность частицы, V — ее объем, l — линейный размер частицы, A и g — параметры выражения для свободной энергии (1). Тогда размер однодоменных частиц имеет значение, по порядку величины равное $R_c \sim (g/A)^{1/2}$ [17]. Если в нулевом внешнем магнитном поле частица, имеющая форму шара, однородно намагничена, то внутри нее существует

постоянное магнитное поле $\vec{h}_s = -[\mu_0(\mu + 2)]^{-1} \vec{M}$, и стабильность состояния с однородной намагниченностью теряется при $A = -[\mu_0(\mu + 2)]^{-1}$. В этом выражении μ — магнитная проницаемость ферромагнетика, а μ_0 — магнитная постоянная.

Выражение $A = -[\mu_0(\mu + 2)]^{-1}$ определяет критическую температуру $T_{CS} = T_C - \Delta T_S$, где $\Delta T_S = [A' \mu_0(\mu + 2)]^{-1}$. Выше температуры T_{CS} однородное состояние становится неустойчивым по отношению к возникновению неоднородного состояния, так как энергия неоднородного состояния становится меньше, чем энергия однородного. Поэтому для критического радиуса мы имеем $R = R_c = p_1^1(g\mu_0)^{1/2}(\mu + 2)^{1/2}$, при этом R_c имеет порядок 10–20 нм [9].

Обсуждаемое вихревое состояние существует в диапазоне температур выше T_{CS} и ниже T_{CV} и соответствует минимуму свободной энергии системы, поэтому это состояние является стабильным (рис. 3). Верхнюю граничную температуру существования неоднородного вихревого состояния T_{CV} можно определить из равенства $A = g(p_1^1/R)^2$. Эта температура равна $T_{CV} = T_C - \Delta T_V$, где $\Delta T_V = 4.41g[A'R^2]^{-1}$. Так как величина g/A' достаточно мала ($g/A' \approx 5 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2 \cdot \text{К}$), то $T_{CV} \sim T_C$. Например, $\Delta T_V \approx 0.05 \text{ К}$ для $R \approx 100 \text{ нм}$, то есть верхняя граница области существования

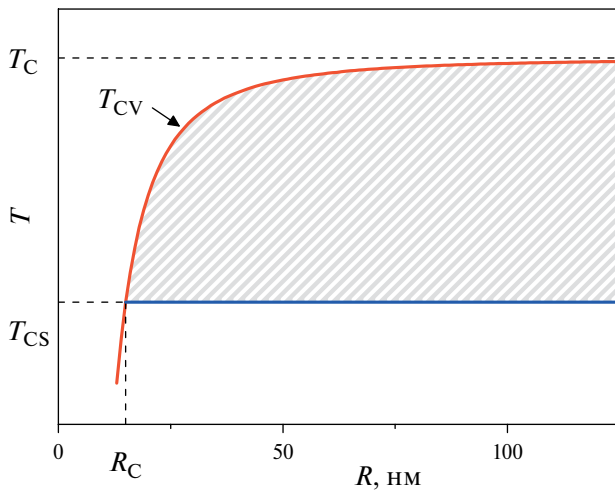


Рис. 3. Фазовая диаграмма существования неоднородного вихревого магнитного состояния и неоднородно полярного состояния для наночастиц сферической формы в координатах радиус частицы R — температура T . Область неоднородного вихревого состояния заштрихована. T_C — температура Кюри магнитного фазового перехода объемного материала, R_c — критический радиус. При $R < R_c$ частица сферической формы равномерно намагничена. $T_{CS} = T_C - \Delta T_S$ и $T_{CV} = T_C - \Delta T_V$ — температурные границы области неоднородного вихревого состояния. При $T > T_{CS}$ однородное магнитное состояние становится неустойчивым по отношению к появлению неоднородного состояния (см. текст), так как энергия неоднородного состояния становится меньше энергии однородного состояния.

неоднородных состояний находится вблизи T_C . Поэтому температурный интервал области существования вихревого состояния имеет порядок ΔT_S . По нашим оценкам, ΔT_S составляет несколько градусов К. Выше T_{CV} однородное парамагнитное состояние является основным состоянием, а ниже T_{CS} основным является однородное магнитное состояние.

Рассмотрим, что произойдет, если намагниченность изменится при приложении внешнего магнитного поля, и как при этом изменится поляризация. Поместим частицу в небольшое постоянное внешнее магнитное поле $\vec{H}$. Тогда $\vec{m} = \vec{m}_0 + \delta\vec{m}$, где $\vec{m}_0$ — намагниченность частицы в отсутствие магнитного поля, а $\delta\vec{m} = \chi\vec{H}$ (где χ — магнитная восприимчивость, $\chi = \text{const}$) — добавка к намагниченности, которая возникает за счет воздействия магнитного поля. Тогда $\vec{p} = \vec{p}(\vec{m}) = \vec{p}(\vec{m}_0) + \Delta\vec{p}$, где $\vec{p}(\vec{m})$ и $\vec{p}(\vec{m}_0)$ имеют вид выражений (9). Для дополнительной поляризации мы получим выражение:

$$\Delta\vec{p} = \gamma\chi\left((\vec{H}\nabla)\vec{m}_0 - \vec{H}(\nabla\vec{m}_0)\right). \quad (10)$$

Пусть намагниченность определена в сферической системе координат $\vec{m}_0 = \vec{m}_0(r, \theta, \phi)$. Сначала рассмотрим намагниченность, имеющую форму вихревого состояния (рис. 1а),

$$\vec{m}_0 = m_\phi(r, \theta)\vec{e}_\phi, \quad (11)$$

где $m_\phi(r, \theta)$, как в (5), а $m_r = 0$ и $m_\theta = 0$. Тогда $\vec{p}(\vec{m}_0)$ имеет вид (9). Для постоянного магнитного поля $\vec{H}$ в сферической системе координат мы имеем:

$$\vec{H} = H_r\vec{e}_r + H_\theta\vec{e}_\theta + H_\phi\vec{e}_\phi = \text{const}, \quad (12)$$

здесь H_r , H_θ и H_ϕ — проекции вектора $\vec{H}$ на оси сферической системы координат.

Для определенности будем рассматривать только случай, при котором магнитное поле направлено вдоль оси z декартовой системы координат, т. е. вдоль оси вихревого состояния (рис. 1а). В этом случае $H_r = H\cos(\theta)$, $H_\theta = -H\sin(\theta)$ и $H_\phi = 0$, и в результате для $\Delta\vec{p}$ мы получим:

$$\Delta\vec{p} = \gamma\chi CH \frac{\sin(2\theta)}{2} \left[\frac{\partial j_1(p_1^1 r / R)}{\partial r} - \frac{j_1(p_1^1 r / R)}{r} \right] \cdot \vec{e}_\phi. \quad (13)$$

Это выражение равно нулю для $\partial j_1(p_1^1 r / R) / \partial r \approx j_1(p_1^1 r / R) / r$, т. е. если r приближается к нулю, а также при $\theta = 0, \pi/2$ и π . Для других значений r согласно выражению (13) $\Delta\vec{p}$ — ненулевое. Из выражения (13) видно, что после усреднения по углам θ и ϕ суммарная дополнительная поляризация, вызванная внешним магнитным полем, будет равна нулю. То есть в таком случае при приложении внешнего магнитного поля однородная поляризация не возникает.

Рассмотрим теперь намагниченность для второго случая, имеющую вид $\vec{m}_0 = m_\theta(r, \theta)\vec{e}_\theta$, $m_r = 0$ и $m_\phi = 0$, как в (7) (рис. 1б). Тогда, выполнив расчеты,

аналогичные расчетам, показанным выше, для магнитного поля, направленного вдоль оси z , получим выражение для вклада в локальную поляризацию в виде

$$\Delta \vec{p} = \gamma \chi C_2 H \left[\frac{j_1(p_1^1 r / R)}{r} (\sin^2(\theta) - 2\cos^2(\theta)) \vec{e}_r + \left(\frac{\partial j_1(p_1^1 r / R)}{\partial r} - \frac{j_1(p_1^1 r / R)}{r} \right) \sin(\theta) \cos(\theta) \vec{e}_\theta \right]. \quad (14)$$

После усреднения этого выражения по углам θ и φ получаем, что суммарная дополнительная поляризация, вызванная внешним магнитным полем, будет равна нулю и в этом случае. Однако надо подчеркнуть, что для двух этих случаев неоднородных магнитных состояний под действием магнитного поля произойдет изменение локальной поляризации частицы в соответствии с (13) и (14), что можно наблюдать, используя локальные методы исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках феноменологической теории исследован фазовый переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние в трехмерных частицах кубического ферромагнетика, имеющих сферическую форму. Показано, что для частиц с определенным радиусом энергетически более выгоден фазовый переход в вихревое состояние, а для частиц, имеющих размер меньше некоторого критического значения, будет наблюдаться переход в однородно намагниченное состояние. Получены выражения для неоднородной намагниченности частиц сферической формы в двух состояниях (вихревом и невихревом) в нулевом внешнем магнитном поле с учетом вариаций амплитуды намагниченности. Рассчитана неоднородная электрическая поляризация, связанная с неоднородным распределением намагниченности в объеме этих малых магнитных частиц. В расчетах предполагалось, что микроскопический механизм связи поляризации и намагниченности обусловлен взаимодействием Дзялошинского—Мории. Для частиц сферической формы определена область существования таких неоднородных магнитоэлектрических состояний в координатах размер частиц — температура. Показано, что при приложении магнитного поля вдоль оси z локальная поляризация изменяется, а суммарная поляризация частицы остается равной нулю.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания КФТИ им. Е. К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hill N.A. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. No. 29. P. 6694.
2. Khanh N.D., Abe N., Sagayama H. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. No. 7. Art. No. 075117.
3. Дзялошинский И.Е. // ЖЭТФ. 1960. Т. 37. № 3. С. 881; Dzyaloshinskii I.E. // JETP. 1960. V. 10. No. 3. P. 628.
4. Moriya T. // Phys. Rev. 1960. V. 120. No. 1. P. 91.
5. Sergienko I.A., Dagotto E. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. No. 9. Art. No. 094434.
6. Cheong S.-W., Mostovoy M. // Nature Mater. 2007. V. 6. No. 1. P. 13.
7. Mostovoy M. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. No. 6. Art. No. 067601.
8. Hehn M., Ounadjela K., Bucher J.-P et al. // Science. 1996. V. 272. No. 5269. P. 1782.
9. Cowburn R.P., Koltsov D.K., Adeyeye A.O. et al. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. No. 5. P. 1042.
10. Stapper Jr.C.H. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. No. 2. P. 798.
11. Coey J. Magnetism and magnetic materials. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
12. Usov N.A., Nesmeyanov M.S. // Sci. Reports. 2020. V. 10. Art. No. 10173.
13. Peixoto L., Magalhaes R., Navas D. et al. // Appl. Phys. Rev. 2020. V. 7. Art. No. 011310.
14. Нургазизов Н.И., Бизяев Д.А., Бухараев А.А., Чукланов А.П. // ФТТ. 2020. № 9. С. 1503; Nurgazizov N.I., Bizyaev D.A., Bukharaev A.A., Chuklanov A.P. // Phys. Solid. State. 2020. V. 62. P. 1667.
15. Levanyuk A.P., Blinc R. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. No. 9. Art. No. 097601.
16. Rößler U.K., Bogdanov A.N., Pfleiderer C. // Nature. 2006. V. 442. No. 7104. P. 797.
17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. Москва: Наука, 1982, 620 с.

Influence of magnetic field on electric polarization in small magnetic particles

T. S. Shaposhnikova^{1,*}, R. F. Mamin¹

¹*Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Centre Kazan Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029, Russia*

** E-mail: t_shap@kfti.knc.ru*

Within the framework of the phenomenological approach, we have obtained an inhomogeneous electric polarization associated with the appearance of an inhomogeneous magnetization distribution in the volume of small magnetic particles near the second-order phase transition from paramagnetic to ferromagnetic state. The temperature area of the existence of such inhomogeneous states for spherical shape particles of different sizes is determined. The change in the local electric polarization of small magnetic particles in an external magnetic field is considered.

Keywords: magnetic particles, electric polarization, Dzyaloshinskii–Moriya interaction, magnetoelectric effect, multiferroic

УДК 537.622

СКАЧКООБРАЗНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СПЛАВА GdCo_4Cu

© 2024 г. Ю. В. Кузнецова^{1,*}, О. Б. Дегтева¹, А. Ю. Карпенков¹, Е. М. Семенова¹,
М. А. Белявский¹, Е. Б. Митина¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тверской государственный университет», Тверь, Россия

* E-mail: kuznetsova.yv@tversu.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Приведены результаты исследования особенностей процессов намагничивания и перемангничивания в монокристаллических образцах сплава GdCo_4Cu . В зависимости от магнитной предыстории наблюдается сосуществование двух механизмов гистерезиса. Наряду со значительной магнитной вязкостью наблюдается скачкообразное перемангничивание. Обсуждается связь гистерезисных процессов со структурным состоянием образцов.

Ключевые слова: редкоземельные сплавы, магнитный гистерезис, магнитная вязкость, скачки намагниченности

DOI: 10.31857/S0367676524050212, EDN: QDQHPY

ВВЕДЕНИЕ

Гистерезисные процессы в квазибинарных соединениях типа $\text{RCo}_{5-x}\text{Cu}_x$ (R — редкоземельный элемент (РЗМ)) характеризуются рядом специфических особенностей: высокими значениями коэрцитивной силы H_c , большой магнитной вязкостью, сосуществованием при определенных условиях двух механизмов перемангничивания — затруднения развития или возникновения зародышей обратной магнитной фазы и затруднения смещения доменных границ по всему объему монокристалла; аномальным поведением коэрцитивной силы вблизи точек магнитной компенсации. Особенности магнитного гистерезиса весьма чувствительны к химическому составу (виду РЗМ, типу и концентрации замещающего элемента Cu), структурному состоянию образцов и температуре [1–3].

Наиболее высокими значениями H_c при комнатной температуре характеризуются монокристаллы квазибинарных соединений на основе гадолиния (а также самария и церия). Специфической особенностью перемангничивания данных соединений является наличие ярко выраженного эффекта магнитного последствия с временами установления равновесных значений намагничивающих и размагничивающих полей до нескольких часов и суток. В силу этого обстоятельства основные гистерезисные характеристики: коэрцитивная сила, остаточная намагниченность, форма петли гистерезиса и т. д., становятся функциями скорости изменения внешнего магнитного поля и не отражают

магнитного состояния образцов [2]. Для устранения такой неопределенности процессы перемангничивания приближают к равновесным, т. е. фиксация значений намагниченности в постоянном намагничивающем и размагничивающем полях производится только при полном завершении релаксационных процессов или при приближении к насыщению.

При малых концентрациях меди перемангничивание происходит путем практически беспрепятственного смещения доменных границ, затем с увеличением содержания этого металла начинается процесс затруднения смещения доменных границ по всему объему монокристалла, что сопровождается усилением эффекта магнитного последствия. Размагничивание образцов $\text{GdCo}_{5-x}\text{Cu}_x$ может происходить в зависимости от магнитной и структурной предыстории либо путем релаксационного движения доменных границ в размагничивающем поле, равном по модулю критическому полю смещения доменных границ H_k , либо одним скачком намагниченности в некотором поле H_0 , большем H_k .

Величина скачка намагниченности и поля H_0 зависят от степени совершенства внутренней структуры образцов, состояния их поверхностного слоя, величины намагничивающего поля и температуры измерения. Скачкообразный характер перемангничивания происходит вследствие затруднения образования и (или) роста зародышей обратной магнитной фазы на дефектах кристаллической структуры образцов. Коэрцитивная сила смещения доменных границ

бинарных соединений RCo_5 много меньше поля H_0 . В связи с этим, целью работы являлось изучение скачкообразного изменения намагниченности, которое наблюдается при перемагничивании образцов монокристаллов сплава GdCo_4Cu .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования выбраны монокристаллы сплавов GdCo_4Cu после выплавки гомогенизирующих отжигов при температуре 1100 °С в течение 5 ч. Исходные сплавы получены методом индукционной плавки в атмосфере аргона. Отжиги производились в вакууме не ниже 10^{-3} – 10^{-4} мм. рт. ст. Образцы получали из крупных зерен поликристаллических слитков путем механической обработки. Исследования микроструктуры выполнялись на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610 LV, а измерение гистерезисных характеристик и скачкообразных процессов намагниченности — на автоматизированном вибрационном магнитометре в полях до 2.5 Тл.

Проведенное исследование образцов методом рентгеновской дифрактометрии показало, что образцы находятся в однофазном состоянии. Все максимумы на дифрактограмме соответствуют структурному типу CaCu_5 .

На рисунке 1 приведены изображения микроструктуры образцов сплавов GdCo_4Cu , выявленные методом растровой электронной микроскопии, в состоянии после отжига. Видно, что в режиме фазового контраста наблюдаются области двух типов. Темно-серая область представляет собой основную фазу соответствующего состава со стехиометрией 1:5, а светлые включения, занимающие около 3% поля зрения, соответствуют окислам гадолиния. Эти данные показывают, что высокотемпературный отжиг образцов позволяет добиться практически однофазного состояния. На этом же рисунке приведены результаты микроанализа различных участков поверхности образца и спектры распределения химических элементов на этих участках. В таблице 1 представлены результаты микроанализа поверхности

и расчета химических составов выделенных областей. Видно, что на отдельных участках поверхности образца GdCo_4Cu наблюдаются незначительные различия в содержании меди, составляющие десятые доли атомных процентов. Подобные области на поверхности образцов можно рассматривать как микронеоднородности, служащие центрами закрепления доменных границ при намагничивании и перемагничивании во внешнем магнитном поле.

Сравнение кривых намагничивания образцов соединений типа $\text{RCo}_{5-x}\text{Cu}_x$, находящихся в состоянии после выплавки и гомогенизации, показывает, что изменение их структурного состояния, в частности, полное или частичное устранение выделений второй фазы приводит к изменению характера процессов перемагничивания [2–4]. Намагничивание образцов в исходном состоянии характеризуется большей магнитной восприимчивостью в слабых магнитных полях, чем для гомогенизированных, насыщение намагниченности которых достигается в полях, намного больших критического поля необратимого смещения доменных границ H_k . Эффект магнитного последствия при намагничивании выражен слабее, чем в гомогенизированных образцах [3–6]. Гомогенизация образцов соединений на основе гадолиния повышает величину критического поля H_k .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скачкообразное перемагничивание монокристалла GdCo_4Cu наблюдается уже после намагничивания полем $H_{\text{max}} \approx 3 \text{ кЭ}$ [7–9] и происходит в поле, значения которого находятся в интервале $H_{\text{max}} - H_0$. Для образцов сплава $\text{GdCo}_{5-x}\text{Cu}_x$ при $x < 1.0$ скачок происходит практически мгновенно, а при $x = 1.25$ он происходит в течение нескольких секунд. По мере увеличения x значения критического поля H_k возрастают в большей степени, чем значения H_0 , и при $x > 1.25$ время перемагничивания составляет несколько минут. В случаях концентраций меди более 1.75 ат. ед. скачки перемагничивания в кристаллах не наблюдаются, коэрцитивная сила смещения монотонно убывает.

Таблица 1. Результаты энергодисперсионного анализа выделенных участков поверхности образца сплава GdCo_4Cu после отжига при 1100 °С в течение 5 ч

Участок поверхности	Содержание элементов, ат. %			Состав
	Gd	Co	Cu	
Спектр 1	15.3	59.9	24.8	$\text{GdCo}_{3.92}\text{Cu}_{1.62}$
Спектр 2	15.3	59.7	25.1	$\text{GdCo}_{3.90}\text{Cu}_{1.64}$
Спектр 3	14.9	59.7	25.4	$\text{GdCo}_{4.00}\text{Cu}_{1.70}$
Спектр 4	15.2	59.4	25.4	$\text{GdCo}_{3.91}\text{Cu}_{1.67}$
Спектр 5	14.7	60.0	25.3	$\text{GdCo}_{4.08}\text{Cu}_{1.72}$
Спектр 6	15.1	60.3	24.6	$\text{GdCo}_{3.99}\text{Cu}_{1.63}$

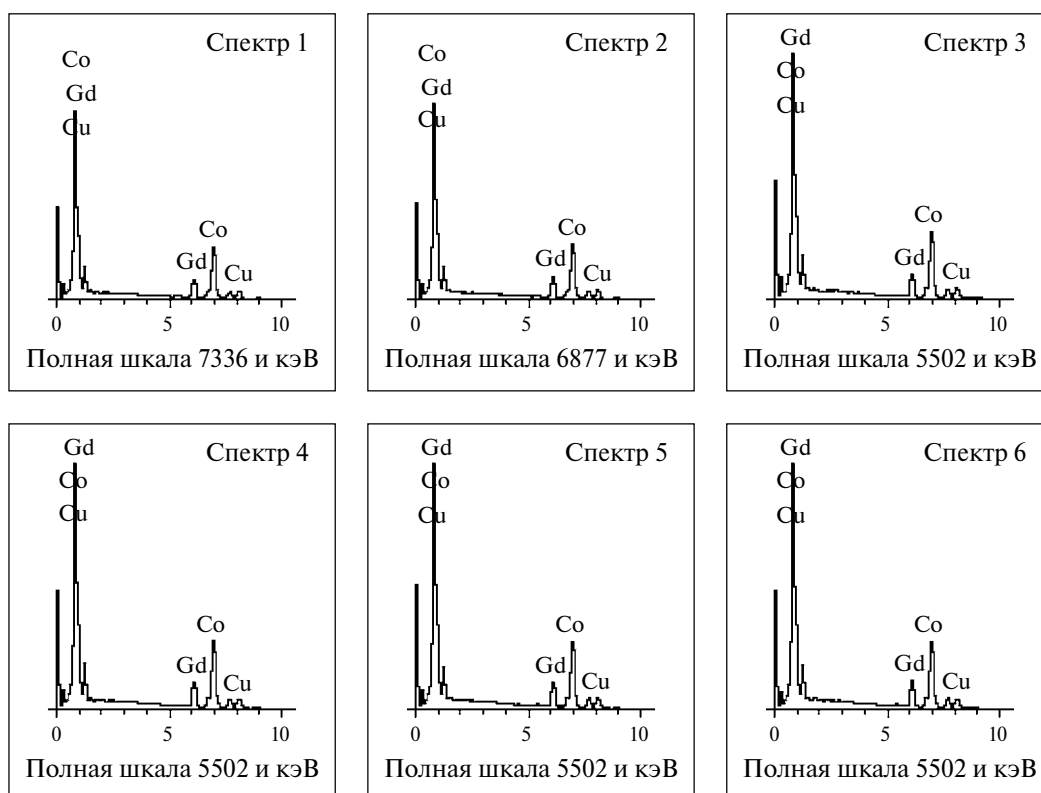
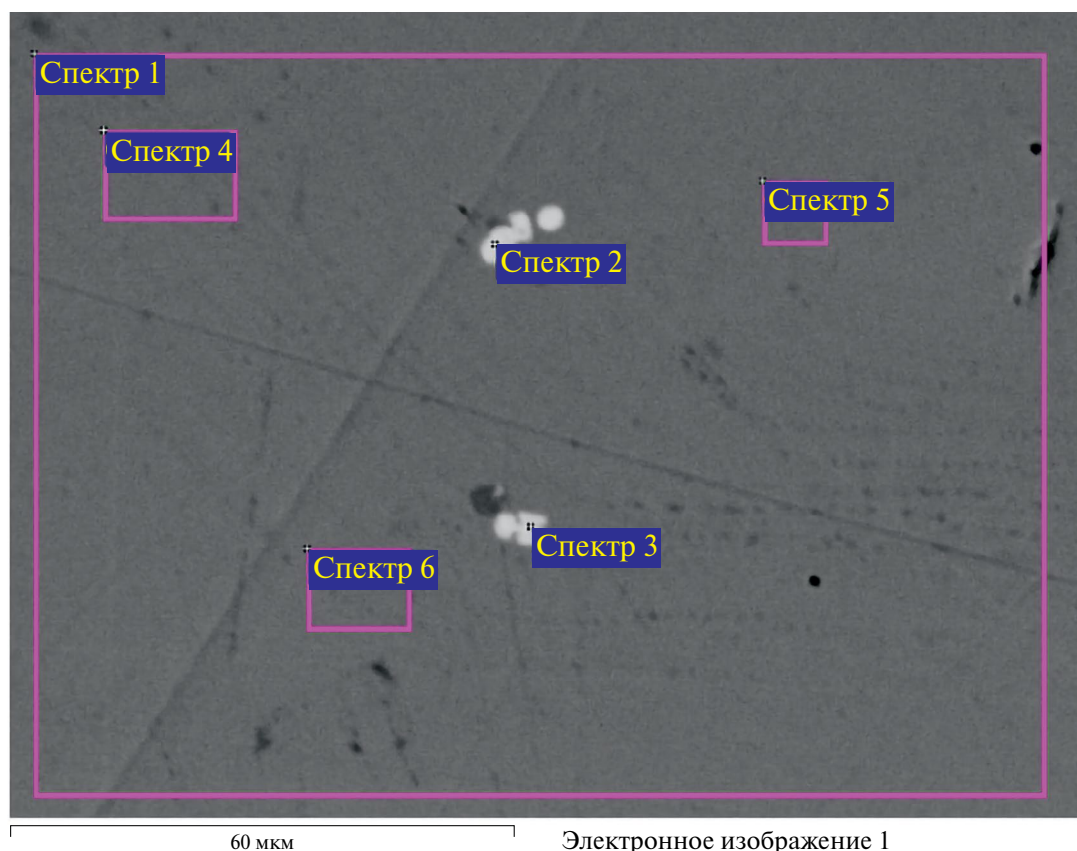


Рис. 1. Изображения микроструктуры на базисной поверхности шлифа монокристалла сплава GdCo_4Cu после отжига при 1100°C в течение 5 часов, выявленные методом РЭМ, а также спектры энергодисперсионного анализа, соответствующие выделенным участкам.

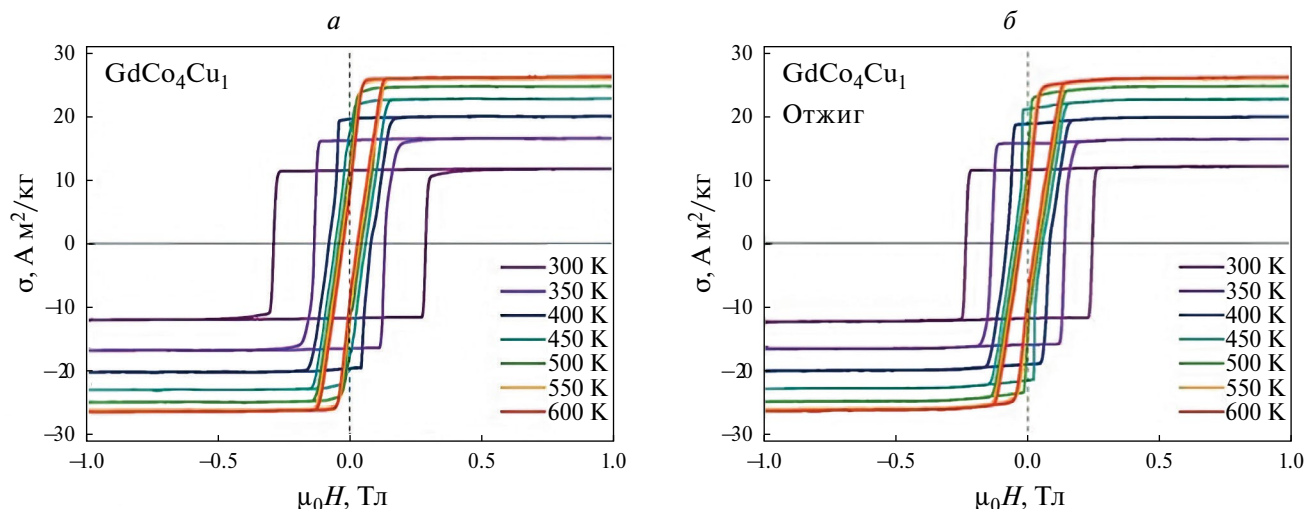


Рис. 2. Изображения петель гистерезиса для монокристалла сплава GdCo_4Cu_1 в состояниях после выплавки (а) и отжига (б), полученные методом вибрационного магнитометра в диапазоне температур 300–600 К.

Особенности проявления эффекта магнитного последствия при намагничивании и перемагничивании образцов квазибинарных соединений $\text{RCo}_{5-x}\text{M}_x$ обусловлены спецификой механизма смещения их доменных границ, в частности, характером распределения потенциальных барьеров, затрудняющих их движение. Изменение концентрации замещающего металла приводит к изменению величины критического поля смещения доменных границ, степени однородности протекания процессов перемагничивания, что влияет на релаксационные процессы.

В соединениях на основе гадолиния последствие протекает очень интенсивно и наблюдается в относительно узком интервале размагничивающих полей. Это указывает на высокую степень однородности распределения центров закрепления доменных границ по объему образца.

В предыдущих исследованиях процессов перемагничивания, перестройки доменной структуры, магнитного последствия в интерметаллидах типа $\text{R}(\text{Co}, \text{M})_5$ [8–12] установлено, что макроскопические особенности этих процессов обусловлены наличием в сплавах микрообластей с различной концентрацией элемента М, формирующихся в результате спинодального распада [8, 12]. Области характеризуются различными значениями локальной коэрцитивности, и их наличие необходимо для достижения высококоэрцитивного состояния сплавов. Высказаны предположения, что они же являются эффективными центрами задержки смещения доменных границ при намагничивании и перемагничивании и ответственны за проявление значительной магнитной вязкости в указанных сплавах.

Петли гистерезиса образца сплава GdCo_4Cu (рис. 2) в состояниях после выплавки и отжига получены в интервале температур 300–600 К методом вибрационного магнитометра. Все петли гистерезиса характеризуются высокой степенью прямоугольности.

Из анализа полученных данных измерений характеристик петель гистерезиса для образцов серии сплавов $\text{GdCo}_{5-x}\text{Cu}_x$ ($x = 1–3$) можно заключить, что наибольшей коэрцитивной силой $H_c = 0.3$ Тл при комнатной температуре обладает сплав GdCo_4Cu .

На рисунке 3 представлены температурные зависимости коэрцитивной силы образцов сплава GdCo_4Cu , полученных после их выплавки и отжига. Величина H_c уменьшается с увеличением температуры. Для исходного и отожженного образцов ход зависимостей $H_c(T)$, начиная с температуры 400 К и выше, совпадает. Так как коэрцитивная сила является структурно-чувствительной характеристикой, полученные данные свидетельствуют об изменении внутренней структуры дефектов кристаллической решетки, инициированном повышенной температурой.

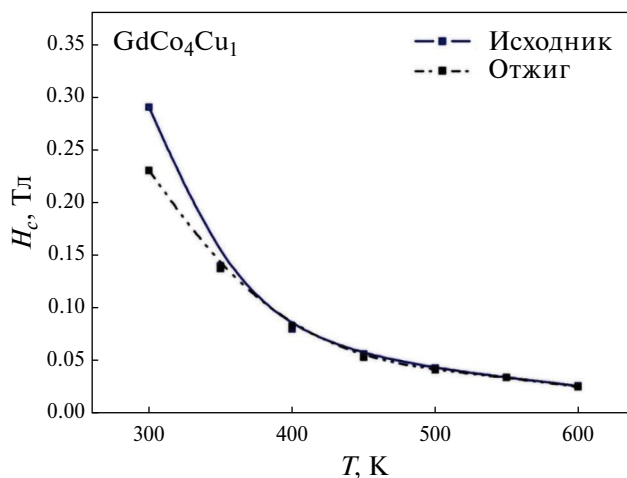


Рис. 3. Температурные зависимости коэрцитивной силы образцов сплава GdCo_4Cu в состоянии после выплавки и отжига.

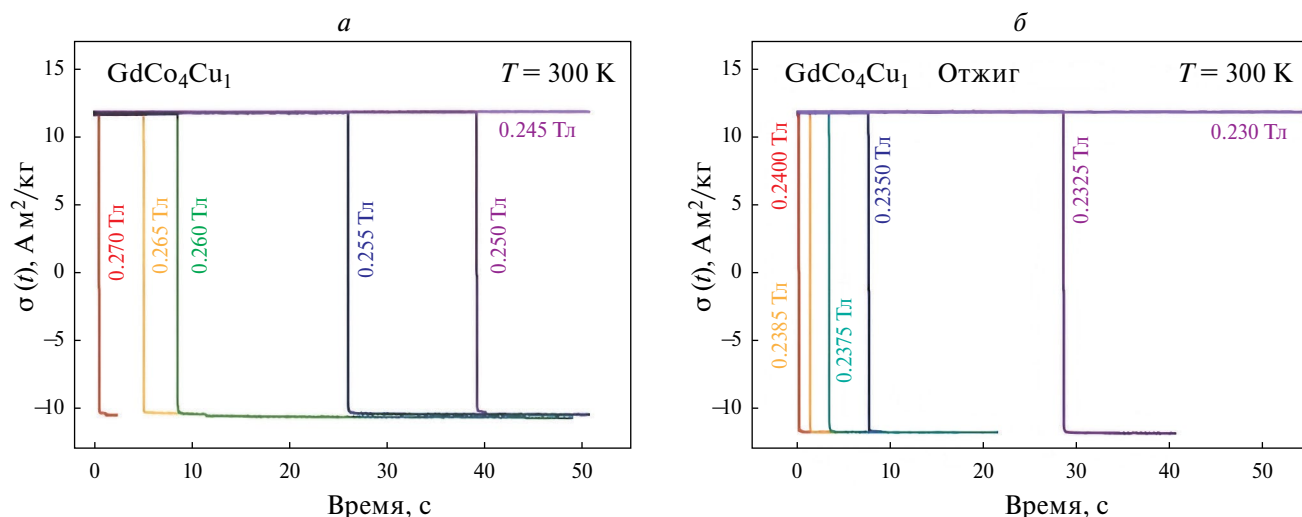


Рис. 4. Временные зависимости скачков удельной намагниченности для монокристаллов GdCo_4Cu в состоянии после выплавки (а) и отжига (б), полученные методом вибрационного магнитометра при комнатной температуре.

Установлено, что в монокристаллах сплава GdCo_4Cu наблюдаются скачки намагниченности в «отрицательных» магнитных полях, по величине близких к коэрцитивной силе (~ 2.7 кЭ). На рисунке 4 приведены временные зависимости скачков намагниченности, измеренные при комнатной температуре и различных значениях отрицательного поля. При фиксации скачка в заданном отрицательном поле каждый раз воспроизводилось одно и то же исходное магнитное состояние — состояние магнитного насыщения образца в направлении оси легкого намагничивания (ОЛН), достигаемое в положительном поле 30 кЭ. Полученные результаты показывают, что при уменьшении абсолютного значения отрицательного поля время скачка намагниченности увеличивается в большей степени на исходных образцах по сравнению с отожженными. В поле, равном коэрцитивной силе, скачок намагниченности происходит практически мгновенно. Наличие скачков намагниченности свидетельствует о высокой степени однородности микроструктуры образцов после отжига и преимущественном механизме перемангничивания, связанном с ростом и развитием зародышей доменов, имеющих противоположное направление вектора намагниченности, закрепившихся на микрообластях с различным содержанием меди, в состоянии магнитного насыщения.

С повышением температуры H_c снижается по нелинейному закону. Это может быть объяснено тем, что с увеличением температуры облегчаются процессы преодоления энергетических барьеров доменными границами. Перемангничивание в этом случае носит термоактивационный характер.

Методом вибрационного магнитометра измерены скачкообразные изменения намагниченности при различных значениях размагничивающих полей и комнатной температуре (рис. 4). В случае фиксации

скачка в заданном «отрицательном» поле каждый раз воспроизводилось одно и то же исходное состояние магнитного насыщения образца в направлении ОЛН, достигаемое в положительном поле 30 кЭ. Полученные результаты показывают, что при уменьшении абсолютного значения «отрицательного» поля время скачка намагниченности увеличивается в большей степени на исходных образцах по сравнению с отожженными. В поле, равном коэрцитивной силе, скачок намагниченности происходит практически мгновенно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что наличие скачков перемангничивания свидетельствует о высокой степени однородности микроструктуры образцов после отжига и преимущественном механизме перемангничивания, связанном с ростом и развитием зародышей доменов с противоположным направлением вектора намагниченности, закрепившихся на микрообластях с различным содержанием меди, в состоянии магнитного насыщения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coey J.M.D. // Engineering. 2020. V. 6. No. 2. P. 119.
2. Бирюков В.С. Магнитные свойства квазибинарных соединений на основе редкоземельных металлов и кобальта. Автореф. дисс... канд. физ.-мат. наук. Калинин: Калининский гос. ун-т, 1982.
3. Лилеев А.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 11. С. 1560; Lileev A.S. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2007. V. 71. No 11. P. 1515.
4. Никитина Ю.В., Гуслов М.Е., Дегтева О.Б. // В сб. науч. тр. «Физика магнитных материалов», Тверь: ТвГУ, 1999. С. 56.

5. *Crew D.C., McCormick P.G., Street R.* // J. Magn. Magn. Mater. 1998. V. 177—181. P. 987.
6. *Thompson P.J., Street R.* // J. Magn. Magn. Mater. 1997. V.171. P. 163.
7. *Grossinger R., Tellez-Blanco J.C., Sato Turtelli R. et al.* // Phys. B. 2001. V. 294—295. P. 194.
8. Кузнецова Ю.В., Сунонев Н.П., Дегтева О.Б., Салев П.С. // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 11. С. 1; *Kuznetsova Y.V., Sunonev N.P., Degteva O.B., Salev P.S* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2011. No. 5. P. 1107.
9. Дегтева О.Б., Сунонев Н.П., Чирков П.А., Кузнецова Ю.В. // Вестн. ТвГУ. Сер. физ. 2004. № 4(6). С. 6.
10. *Penton-Madrigal A., de Oliveira L.A.S., Sinnecker J.P. et al.* // Phys. B. 2013. V. 414. P. 67.
11. *Penton A., Estevez E., Lora R. et al.* // J. Alloys Compounds. 2007. V. 429. P. 343.
12. Кузнецова Ю.В. Магнитные релаксационные процессы в редкоземельных интерметаллидах R(Co, M)₅ и R-Zr-Co-Cu-Fe Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Тверь: Тверской гос. ун-т, 2011.

Abrupt processes of remagnetization reversal processes in single crystals of GdCo₄Cu alloy

**Yu. V. Kuznetsova^{1,*}, O. B. Degteva¹, A. Y. Karpenkov¹, E. M. Semenova¹,
M. A. Belyavsky¹, E. B. Mitina¹**

¹ *Tver State University, Tver, 170100, Russia*

* *e-mail: kuznetsova.yv@tversu.ru*

The results of the study of the features of the magnetization and remagnetization processes in single-crystal samples of the GdCo₄Cu alloy are presented. Depending on the magnetic background, the coexistence of two hysteresis mechanisms is observed. Along with a significant magnetic viscosity, abrupt remagnetization is observed. The relationship of hysteresis processes with the structural state of samples is discussed.

Keywords: rare earth alloy, magnetic hysteresis, magnetic viscosity, magnetization jump

УДК 537.622

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$

© 2024 г. А. И. Синкевич^{1,*}, М. Б. Ляхова¹, А. Ю. Карпенков¹, Е. М. Семенова¹,
Д. Ю. Карпенков², Ю. Г. Пастушенков¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тверской государственный университет», Тверь, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

* E-mail: Sinkevich.AI@tversu.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Представлены результаты анализа кривых намагничивания соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$, измеренных в температурном интервале 300–923 К вдоль направлений легкого и трудного намагничивания. Рассчитаны константы магнитокристаллической анизотропии $K_{1,2}$ образцов. Обсуждаются концентрационные и температурные зависимости констант анизотропии $K_{1,2}$, а также намагниченности насыщения M_s . Показано, что с увеличением относительного содержания железа в образцах наблюдается рост первой константы анизотропии K_1 с максимумом $5.1 \cdot 10^5$ Дж·м⁻³ при $x = 0.29$.

Ключевые слова: магнитокристаллическая анизотропия, константы магнитокристаллической анизотропии, намагниченность, редкоземельные интерметаллиды

DOI: 10.31857/S0367676524050228, EDN: QDPNHG

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные интерметаллиды на основе 3d- и 4f-переходных металлов демонстрируют выдающиеся магнитные свойства, фундаментальная природа которых обсуждается до настоящего времени. Среди большого разнообразия этих соединений выделяются составы на основе редкоземельных металлов (R) с железом (R-Fe) и кобальтом (R-Co), которые характеризуются высокой спонтанной намагниченностью, магнитокристаллической анизотропией (МКА), магнитоотрицательной и температурой Кюри и поэтому используются как основа для высокоэнергетических постоянных магнитов, магнитоотрицательных и магнитокалорических материалов [1–4].

В данной работе рассматриваются соединения Y_2M_{17} ($M = Fe, Co$), для которых обменные взаимодействия 3d-подрешетки обладают наибольшей интенсивностью и определяют их температуру Кюри. Соединения Y_2Fe_{17} и Y_2Co_{17} имеют гексагональную структуру и являются коллинеарными ферромагнетиками, магнитные моменты которых лежат в базисной плоскости [5,6]. Таким образом, бинарные интерметаллиды Y_2Fe_{17} и Y_2Co_{17} характеризуются МКА типа «легкая плоскость» с отрицательными значениями первых констант МКА: $K_1(Y_2Fe_{17}) = -0.4$ МДж·м⁻³ [7] и $K_1(Y_2Co_{17}) = -0.38$ МДж·м⁻³ [8] соответственно. Однако для квазибинарных соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$, в которых кобальт частично замещается на железо,

тип МКА определяется относительным содержанием железа и кобальта, что при определенных концентрациях приводит к формированию магнитного порядка, соответствующего другим типам МКА [9–12].

Магнитокристаллическая анизотропия $R_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$ формируется благодаря сочетанию вкладов подрешеток переходного и редкоземельного металлов. В работе [13] представлена фазовая диаграмма магнитной анизотропии $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$, согласно которой при комнатной температуре соединения с $x < 0.07$ и $x > 0.5$ имеют МКА типа «легкая плоскость», тогда как в интервале концентраций $0.07 \leq x \leq 0.5$ характеризуются МКА типа «легкая ось» [14, 15]. Кроме того, в [11, 15] сообщалось, что переход от «легкой плоскости» к «легкой оси» в крайних точках концентрационного интервала может происходить через магнитоупорядоченное состояние, соответствующее МКА «легкий конус».

Поскольку иттрий немагнитен, магнитные свойства этих соединений полностью обусловлены магнетизмом подрешеток Co и Fe [13]. При этом температура Кюри монотонно снижается с увеличением содержания железа, а значение намагниченности насыщения, в свою очередь, увеличивается. Таким образом, путем замещения 3d-компонентов в $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ можно контролировать некоторые фундаментальные константы и их температурное поведение. В связи с вышеизложенным, в данной работе была поставлена задача провести комплексный анализ концентрационных и температурных зависимостей констант МКА

соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ в интервале концентраций, соответствующих анизотропии типа «легкая ось».

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные образцы $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ ($x = 0.03–0.5$) получены методом индукционной плавки в атмосфере

аргона из высокочистых компонентов. Исследуемые соединения образуются конгруэнтно [16, 17], что позволяет получать образцы в однофазном состоянии после выплавки. Фазовый анализ и кристаллическая структура образцов анализировались методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-7.0 (излучение $Cu-K\alpha$). Измерения кривых намагничивания выполнялись методом вибрационного магнитометра

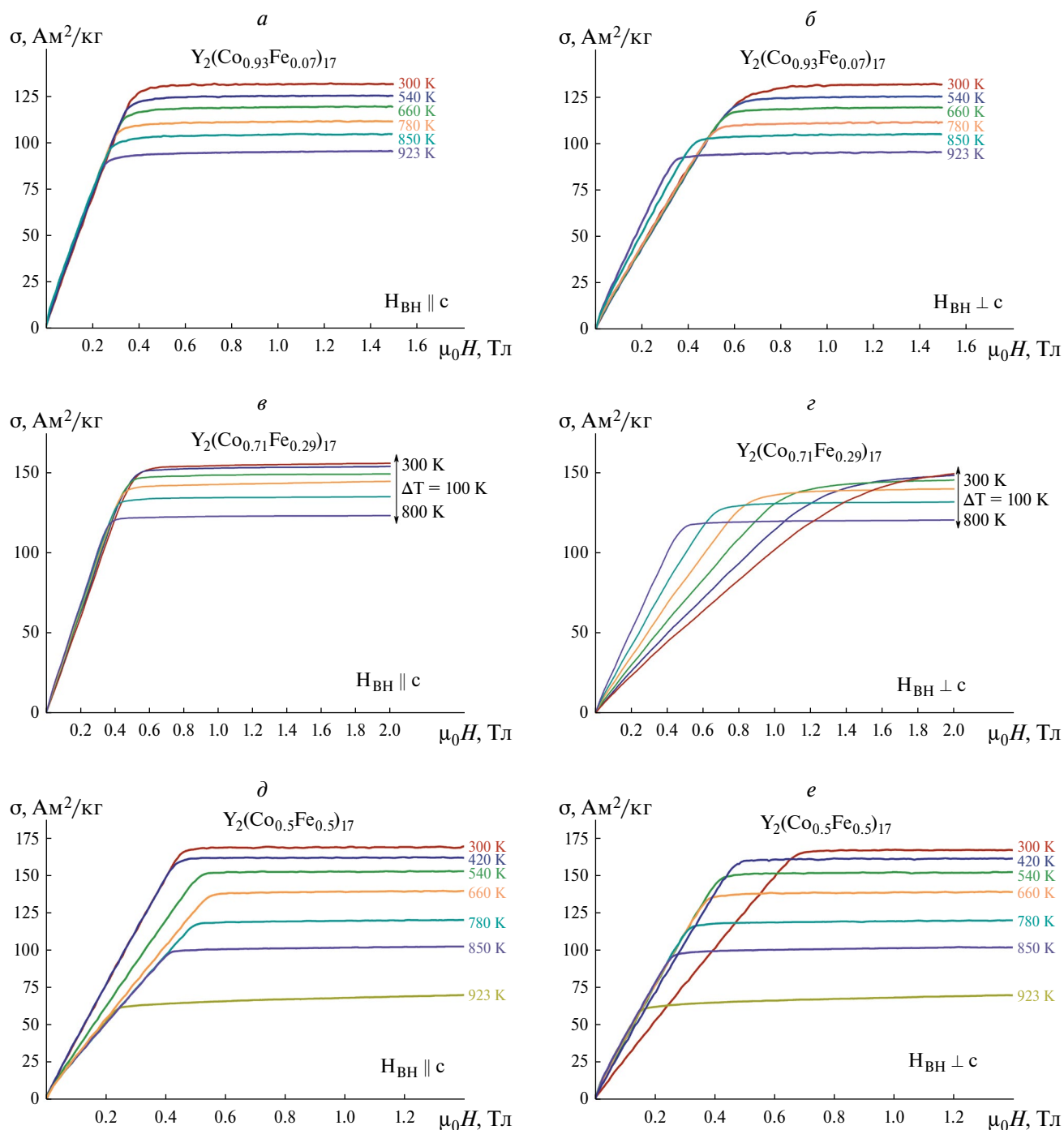


Рис. 1. Кривые намагничивания, полученные для соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ ($x = 0.07, 0.29, 0.50$) при температурах $T = 300–923$ К вдоль (а, в, д) и перпендикулярно (б, г, е) оси легкого намагничивания.

в полях до 2.5 Тл в температурном интервале 300—923 К на образцах сферической формы в двух направлениях: вдоль оси легкого и трудного намагничивания. Ось трудного намагничивания для МКА типа «легкая ось» соответствует направлению вдоль кристаллографической оси c , а для МКА типа «легкая плоскость» — направлению перпендикулярному оси c .

Для определения констант МКА применялся метод Сексмита — Томпсона. Кривые намагничивания вдоль трудной оси перестраивались в координатах истинного поля с использованием соотношения (1) для учета фактора формы образца N . Затем полученные графики перестраивались в координатах $H_i/M_s(M_s^2)$ и для них определялись секущие с учетом формы изначальной кривой намагничивания [18]. По координатам и углу наклона получившейся секущей рассчитывались константы анизотропии соединений.

$$H_i = H_e - NM, \quad (1)$$

где M — намагниченность, N — размагничивающий фактор образца, H_e — внешнее магнитное поле, H_i — истинное поле, в котором находится образец.

Полевые зависимости намагниченности, измеренные вдоль и перпендикулярно оси легкого намагничивания для составов с $x = 0.07, 0.29$ и 0.5 в диапазоне температур 300—923 К, представлены на рисунках 1а—1е. Путем сопоставления кривых намагничивания вдоль и перпендикулярно оси c можно сделать вывод об анизотропии соединения. Определение констант МКА анизотропных образцов проводилось методом Сексмита — Томпсона по соотношениям

$$\frac{H_e}{M_{ab}} = \frac{2K_1}{M_s^2} + N_{ab} + \frac{4K_2}{M_s^4} M_{ab}^2, \quad (2)$$

$$\frac{H_e}{M_c} = -\frac{2K_1 + 4K_2}{M_s^2} + N_c + \frac{4K_2}{M_s^4} M_c^2, \quad (3)$$

где M_s — намагниченность насыщения, M_c — намагниченность, измеренная вдоль оси c , M_{ab} — намагниченность, измеренная вдоль плоскости ab , N_c — размагничивающий фактор вдоль оси c , N_{ab} — размагничивающий фактор вдоль плоскости ab .

Данные, полученные из магнитных измерений, а также результаты расчета констант анизотропии

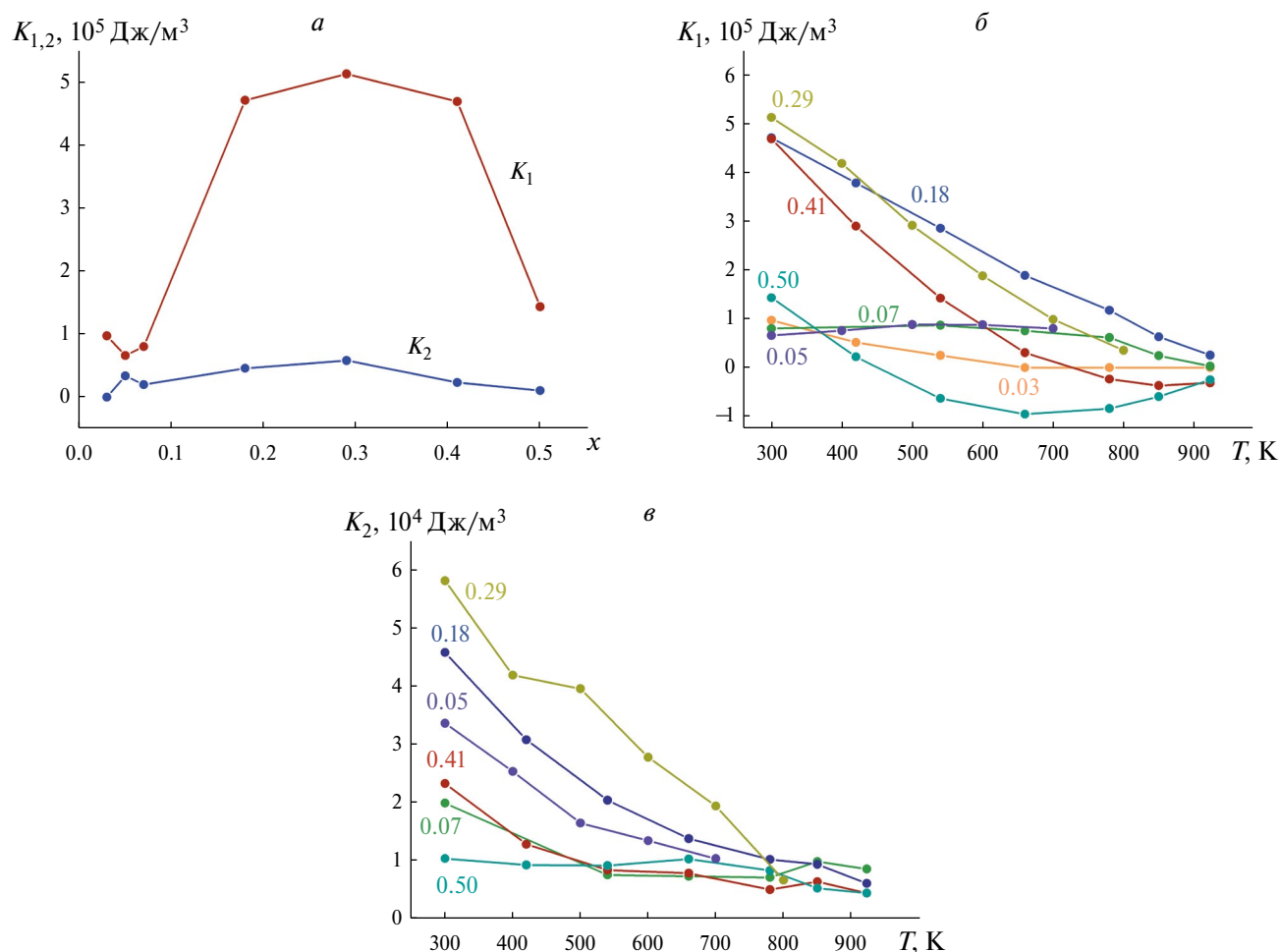


Рис. 2. Концентрационные (при $T = 300$ К) (а) и температурные (б, в) зависимости первой и второй констант анизотропии для соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$.

Таблица 1. Намагниченность насыщения (M_s), первая (K_1) и вторая (K_2) константы МКА для соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$.

Состав	x	$M_s, 10^3 \text{ А}\cdot\text{м}^{-1}$	$K_1, 10^6 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-3}$	$K_2, 10^5 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-3}$
$Y_2(Fe_{0.03}Co_{0.97})_{17}$	0.03	1056	0.10	0
$Y_2(Fe_{0.05}Co_{0.95})_{17}$	0.05	1054	0.03	0.06
$Y_2(Fe_{0.07}Co_{0.93})_{17}$	0.07	1051	0.08	0.20
$Y_2(Fe_{0.18}Co_{0.82})_{17}$	0.18	1136	0.47	0.46
$Y_2(Fe_{0.29}Co_{0.71})_{17}$	0.29	1150	0.51	0.58
$Y_2(Fe_{0.41}Co_{0.59})_{17}$	0.41	1234	0.47	0.23
$Y_2(Fe_{0.50}Co_{0.50})_{17}$	0.50	1267	0.14	0.10

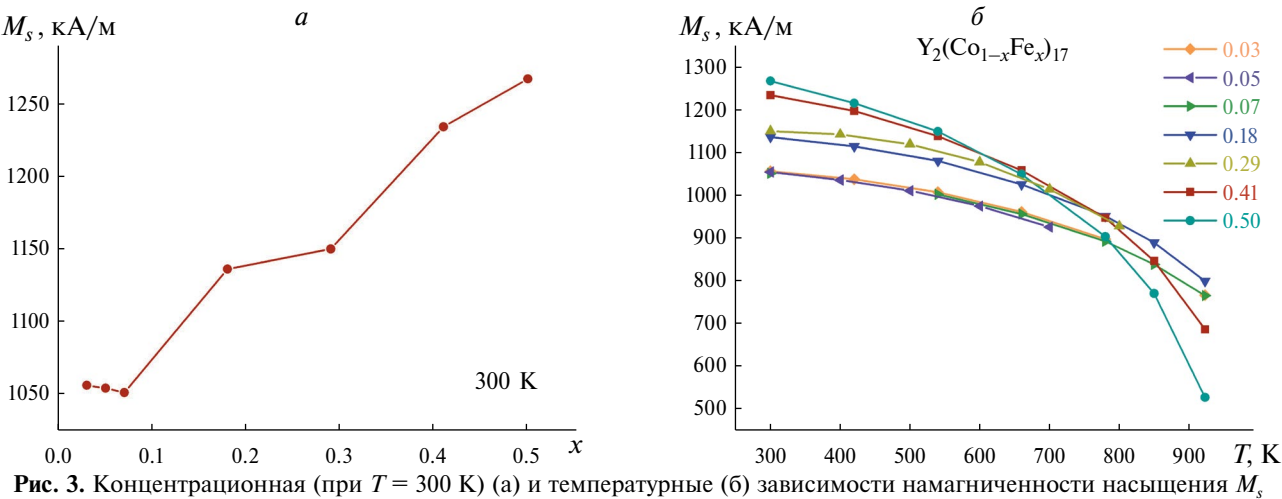


Рис. 3. Концентрационная (при $T = 300 \text{ К}$) (а) и температурные (б) зависимости намагниченности насыщения M_s для соединения $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$.

представлены в таблице 1. По полученным данным построены концентрационные и температурные зависимости первой и второй констант анизотропии (рис. 2), а также намагниченности насыщения (рис. 3). Из зависимости на рисунке 2а видно, что константа анизотропии K_1 обладает наименьшим значением для состава с $x = 0.05$, который находится на левом краю одноосного концентрационного интервала и составляет всего лишь порядка $0.07 \text{ МДж}\cdot\text{м}^{-3}$. Образец с $x = 0.03$ относится к переходной области и обладает анизотропией типа «легкий конус». С дальнейшим увеличением концентрации железа x первая константа анизотропии K_1 начинает расти и достигает максимального значения $K_1 = 0.51 \text{ МДж}\cdot\text{м}^{-3}$ в середине одноосного интервала для образца с $x = 0.29$. При дальнейшем увеличении x значения первой константы анизотропии начинают падать вплоть до конца одноосного интервала ($x = 0.50$).

Значения второй константы анизотропии K_2 , имеющей максимум $0.58\cdot 10^5 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-3}$ при значении $x = 0.29$, уменьшаются с ростом температуры для всех

исследованных образцов. Данное концентрационное поведение констант анизотропии рассматриваемых соединений может быть объяснено особенностями расположения атомов кобальта и железа в кристаллической ячейке. Авторы [19], анализируя структуру соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ методом ядерно-магнитного резонанса, связывают изменение типа МКА с тем, что с учетом предпочтительных позиций, которые занимают атомы Fe, магнитная анизотропия замещенных атомов Fe мала по сравнению с атомами Co. При этом изменение анизотропии соединений в интервале концентраций $x = 0\text{—}0.2$ объясняется наличием антиферромагнитного обменного взаимодействия пары Fe-Fe с кратчайшим расстоянием в $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$.

Температурные зависимости констант анизотропии (рис. 2б, в) демонстрируют закономерное падение их значений с увеличением температуры для высокоанизотропных образцов в середине одноосного интервала ($x = 0.18, 0.29, 0.41$). Для образцов с $x = 0.05$ и 0.07 характерно слабое изменение

значений первой константы анизотропии K_1 с ростом температуры, их величина остается практически неизменной на протяжении всего исследованного температурного интервала.

Несмотря на заметную разницу значений первой константы для образцов в середине одноосного интервала ($0.18 < x < 0.41$) и на его краях ($x < 0.18$, $x > 0.41$), рассчитанных для $T = 300$ К, их значения на правом конце температурного интервала для каждого образца лежат близко друг к другу и не превышают $0.1 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$. Из температурных зависимостей констант анизотропии также видно, что два образца из серии претерпевают температурный фазовый переход в исследованном интервале температур — образцы с $x = 0.41$ и $x = 0.50$. Для определения температур спин-переориентационных фазовых переходов из состояния «легкая ось» в состояние «легкая плоскость» через состояние с анизотропией типа «легкий конус» расчетные значения констант МКА наносились на диаграмму магнитокристаллической анизотропии. Соответствующие температуры переходов T_1 и T_2 представлены в таблице 2.

Таблица 2. Значения температур перехода «легкая ось» — «легкий конус» — «легкая плоскость» для образцов $Y_2(Fe_{0.41}Co_{0.59})_{17}$ и $Y_2(Fe_{0.50}Co_{0.50})_{17}$

x	T_1 , К	T_2 , К
0.41	730	758
0.5	455	480

На рисунке 3 представлены температурная (для $x = 0.03—0.50$) и концентрационная ($T = 300$ К) зависимости намагниченности насыщения исследуемых образцов. Из них видно, что намагниченность соединений растет с увеличением относительного содержания железа и падает с увеличением температуры для всех представленных составов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование констант МКА соединений $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ ($x = 0.03—0.5$) показало, что с увеличением относительного содержания железа наблюдается рост первой константы анизотропии K_1 , которая достигает максимального значения $5.1 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3}$ при $x = 0.29$, что соответствует середине концентрационного интервала составов с МКА типа «легкая ось». Анализ температурного поведения констант анизотропии показывает, что образцы с $x = 0.41$ и $x = 0.50$ претерпевают спин-переориентационный фазовый переход в заданном интервале температур. При этом,

основываясь на анализе диаграммы МКА, определены температуры фазовых переходов этих образцов из состояния «легкая ось» в «легкая плоскость» через состояние с МКА типа «легкий конус».

Работа выполнена в рамках темы государственного задания в сфере научной деятельности (проект №0817-2023-006) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buschow K.H.J. // Rep. Progr. Phys. 1977. V. 40. No. 10. P. 1179.
2. Coey J.M.D. // Engineering. 2020. V. 6. No. 2. P. 119.
3. Coey J.M.D. // IEEE Trans. Magn. 2011. V. 47. No. 12. P. 4671.
4. Лукин А.А., Кольчугина Н.Б. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 879. Lukin A.A., Kolchugina N.B. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 798.
5. Андреев А.С., Никитин С.А., Спичкин Ю.И., Тушин А.М. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 8. С. 2463.
6. Givord D., Lemaire R. // IEEE Trans. Magn. 1974. V. 10. No. 2. P. 109.
7. Brennan S., Skomski R., Cugat O. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1995. V. 140. P. 971.
8. Miller A.E., D'Silva T., Shanley J. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. P. 3466.
9. Perkins R.S., Nagel H. // Physica B. 1975. V. 80. P. 143.
10. Callen E. // Physica B. 1982. V. 114. No. 1. P. 71.
11. Zhang P., Wang Y., Yang W. et al. // AIP Advances. 2023. V. 13. No. 2. Art. No. 025251.
12. Semenova E.M., Lyakhova M.B., Sinkevich A.I. et al. // IEEE Magn. Lett. 2020. V. 11. Art. No. 2501005.
13. Chen H., Ho W.W., Sankar S.G., Wallace W.E. // J. Magn. Magn. Mater. 1989. V. 78. No. 2. P. 203.
14. Ray A.E., Strnat K.J. // IEEE Trans. Magn. 1972. V. MAG-8. P. 516.
15. Shanley C.W., Harmer R.S. // AIP Conf. Proc. 1974. V. 18. P. 1217.
16. Katayama T., Shibata T. // J. Cryst. Growth. 1974. V. 24. P. 396.
17. Kardellass S., Servant C., Selhaoui N. et al. // J. Alloys Compounds. 2014. V. 583. P. 598.
18. Lyakhova M.B., Zhdanova O.V. // Met. Sci. Heat Treat. 2017. V. 58. No. 9. P. 587.
19. Inomata K. // Japan. J. Appl. Phys. 1976. V. 15. No. 5. P. 821.

Magnetic properties of the $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ compounds

A. I. Sinkevich^{1,*}, M. B. Lyakhova¹, A. Yu. Karpenkov¹, E. M. Semenova¹, D. Yu. Karpenkov²,
Yu. G. Pastushenkov¹

¹*Tver State University, Tver, 170100, Russia*

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

**e-mail: Sinkevich.AI@tversu.ru*

The results of magnetization curves analysis of $Y_2(Fe_xCo_{1-x})_{17}$ compounds, measured in 300—923 K temperature interval along easy and hard magnetization direction, were represented. Magnetocrystalline anisotropy constants $K_{1,2}$ of the samples were calculated. Temperature and compositional dependence of anisotropy constants $K_{1,2}$ and saturation magnetization M_s were discussed. There is an increase of first anisotropy constant K_1 value with the increase of relative samples iron concentration with maximum value of $5.1 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ in $x = 0.29$ point, correspond to the middle of the easy-axis interval.

Keywords: magnetocrystalline anisotropy, magnetocrystalline anisotropy constant, magnetization, rare-earth intermetallic

УДК 53.091:620.1

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА

© 2024 г. А. И. Иванова^{1,*}, А. Ю. Карпенков¹, Е. М. Семенова¹, И. И. Мусабилов²,
А. Д. Васильев¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тверской государственный университет», Тверь, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук», Уфа, Россия

* E-mail: Ivanova.AI@tversu.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Исследованы магнитные свойства сплавов Гейслера состава $\text{Ni}_{54.4}\text{Mn}_{17.6}\text{Ga}_{26.2}\text{Si}_{1.8}$, подвергнутых все-сторонней изотермической ковке (ВИК). Установлено, что ВИК приводит к смещению температур структурного и магнитного фазовых переходов в сторону низких температур, незначительному уменьшению намагниченности и магнетокалорического эффекта, а также качественному изменению магнитной доменной структуры.

Ключевые слова: сплавы Гейслера, деформация, структурный и магнитный фазовый переход, магнитная доменная структура, магнетокалорический эффект

DOI: 10.31857/S0367676524050239, EDN: QDHIKM

ВВЕДЕНИЕ

Развитие науки и техники обусловлено разработкой и внедрением новых функциональных материалов. Особые функциональные ферромагнитные сплавы (сплавы Гейслера), обладающие уникальными физическими свойствами: сверхпластичностью, гигантским магнитосопротивлением, магнитострикцией и магнетокалорическим эффектом, многие годы вызывают исследовательский интерес ученых всего мира [1–5].

Применение сплавов Гейслера связано с многократными циклами нагрева и охлаждения, приводящими к возникновению внутренних напряжений, что, в свою очередь, способствует возникновению трещин и разрушает образцы. Для уменьшения внутренних напряжений применяют деформационно-термическую обработку (ДТО). Данные методы позволяют измельчить структуру сплавов и улучшить их механические свойства. Многие методы ДТО, такие как прокатка и интенсивная пластическая деформация кручением, ограничены в размерах получаемых образцов. Влияние интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением на структуру и свойства сплавов Гейслера представлено в работах [6, 7], где показано, что деформационная обработка приводит к измельчению структуры сплавов и повышению их микротвердости. Одним из наиболее практически

значимых методов ДТО является метод всесторонней изотермическойковки (ВИК), позволяющий формировать достаточно однородную микроструктуру во всем объеме сплава. Установлено, что ВИК приводит к формированию бимодальной микроструктуры [8–10]. Целью настоящей работы является исследование влияния деформационно-термической обработки методом ВИК на магнитные и магнитотепловые свойства сплавов Гейслера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплав $\text{Ni}_{54.4}\text{Mn}_{17.6}\text{Ga}_{26.2}\text{Si}_{1.8}$ получен методом аргоно-дуговой плавки (АДП) из Ni, Mn, Ga высокой чистоты, затем подвергнут вакуумно-индукционной переплавке (ИП) в лаборатории Института проблем сверхпластичности металлов (ИПСМ) РАН (г. Уфа). Наличие кремния (Si) в составе сплава обусловлено диффузией атомов Si в процессе вакуумной переплавки в кварцевом стакане. В качестве деформационно-термической обработки использовался метод изотермическойковки, разработанный в ИПСМ РАН, позволяющий уменьшать размер зерен до наноструктурного уровня. ВИК проводилась на машине сложного нагружения Schenck Trebel RMC100-M при температуре 700 °C и скорости деформации 0.2 мм/мин [8, 9]. Рентгено-структурный анализ исследуемых образцов проведен

на рентгеновском аппарате «ДРОН-7», в качестве источника рентгеновского излучения использовалась рентгеновская трубка с $\text{CuK}\alpha$ -излучением ($\lambda = 0.15405$ нм). Параметры элементарной ячейки определялись по отражениям в области углов $2\theta = 15\text{--}105^\circ$. Диагностика состава проводилась методом сопоставления экспериментального и эталонных спектров. Количественный анализ включал в себя полнопрофильную обработку рентгеновских картин от неориентированного препарата. Характеристические температуры начала (s) и конца (f) прямого (M_s , M_f) и обратного (A_s , A_f) мартенситного превращения были измерены прецизионным методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке синхронного термического анализа NETZSCH модель STA 449 F1 Jupiter (температурный диапазон: $T_{\text{max}} = 120^\circ\text{C}$, $T_{\text{min}} = 35^\circ\text{C}$, скорость изменения температуры $\nu = 2^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Измерения магнитных характеристик образцов проведены методом вибрационной магнитометрии. Микроструктура и элементный химический анализ исследованы на растровом электронном микроскопе JEOL 6610 LV. Магнитная доменная структура (ДС) образцов исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Next.

Магнитокалорический эффект измерен на уникальной установке, позволяющей работать в диапазоне температур от 77 до 600 К. Источником магнитного поля с максимальной индукцией 1.85 Тл являлась система из постоянных магнитов, состоящая из двух концентрически расположенных магнитных цилиндров, каждый из которых построен по принципу дипольной Хальбах структуры. Для реализации адиабатических условий измерения магнитное поле изменялось со скоростью $0.5 \text{ Тл}\cdot\text{с}^{-1}$ [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что при охлаждении сплав состава NiMn-Ga испытывает фазовый переход (ФП) 1-го рода из аустенитной кубической фазы в мартенситную тетрагональную фазу. По данным рентгеновской дифракции оба исследуемых образца при комнатной температуре имели тетрагональную решетку $I4/mmm$ (пространственная группа 139) с параметрами элементарной ячейки $a = b = 0.3852$ нм, $c = 0.6513$ нм, что хорошо согласуется с результатами работы [11]. Соотношение c/a для исследуемых сплавов составляет 1.69.

В работах [7–8] подробно описаны изменения микроструктуры сплавов Гейслера, подвергнутых всесторонней изотермической ковке: вокруг зерен в результате динамической рекристаллизации образуются мелкие зерна, возникает бимодальная структура. Подобный вид структуры может способствовать повышению термостабильности сплава в результате многократных циклов мартенситного превращения. Мартенситный рельеф формируется как в крупных, так и в мелких зернах, что свидетельствует о мартенситном превращении в деформированном сплаве.

Визуализация доменной структуры методом магнитно-силовой микроскопии позволила сделать вывод о том, что изменение микроструктуры сопровождается изменением магнитной доменной структуры. Для исходного образца ярче выражена связь мартенситной и магнитной доменной структур: каждая мартенситная пластина разделена на магнитные домены 180-градусной ориентации. В литом состоянии (исходный образец) визуализируются домены типа «елочка» с общей доменной стенкой, совпадающей с границей мартенситного двойника (рис. 1а). В деформированном состоянии после многоосной

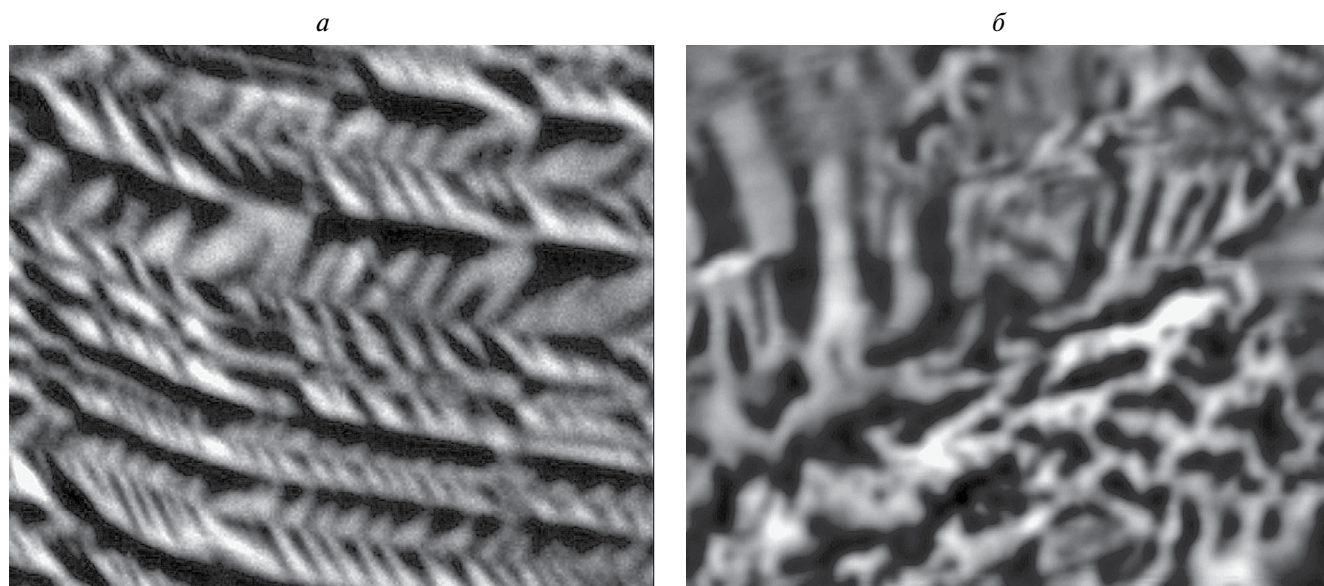


Рис. 1. Изображения доменных структур исходного (а) и деформированного (б) сплава $\text{Ni}_{54.4}\text{Mn}_{17.6}\text{Ga}_{26.2}\text{Si}_{1.8}$. Поле зрения 50×40 мкм.

изотермическойковки наблюдается сочетание лабиринтных доменов и дополнительных замкнутых доменов, характерное для одноосных магнетиков (рис. 1б). Доменная структура деформированного образца имеет неупорядоченную конфигурацию, соответствующую микроструктуре поликристаллического зерна. Термоупругие напряжения, вызванные деформационно-термической обработкой, приводят к появлению наведённой анизотропии, с чем и связаны изменения магнитной доменной структуры.

Одной из задач настоящего исследования явилось сравнение температур структурного и магнитного фазовых переходов. Мартенситный переход в сплавах Гейслера — это структурный фазовый переход (ФП) 1-го рода из высокосимметричной высокотемпературной фазы (аустенитной) в низкосимметричную низкотемпературную (мартенситную) фазу. В сплавах Гейслера семейства Ni-Mn-Ga характеристические температуры мартенситного перехода T_M и точки Кюри T_C варьируются в зависимости от стехиометрического состава. В случае $T_M < T_C$ — структурное превращение происходит в ферромагнитном состоянии; если $T_M \approx T_C$ наблюдается слияние переходов в единый магнитоструктурный ФП 1-го рода из парамагнитного аустенита в ферромагнитный мартенсит (магнитоструктурный ФП); $T_M > T_C$ — мартенситный переход осуществляется в парамагнитном состоянии при температурах значительно выше температуры ферромагнитного упорядочения [13].

На рисунке 2 представлены кривые дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) исходного (ИП) и деформированного (ВИК) образцов сплава $\text{Ni}_{54.4}\text{Mn}_{17.6}\text{Ga}_{26.2}\text{Si}_{1.8}$, из которых определены соответствующие характеристические температуры: для ИП $A_S - T_1$, $A_f - T_4$, $M_s - T_5$, $M_f - T_7$; для ВИК $A_S - T_2$, $A_f - T_3$, $M_s - T_6$, $M_f - T_8$. Температуры мартенситного перехода оценивались по среднему значению прямого мартенситного превращения $T_M = (M_s + M_f)/2$. Для исходного и деформированного состояния эти значения составляют 338 К и 335 К соответственно. Таким образом, применение ВИК к исходному образцу приводит к снижению температуры мартенситного превращения на 3 К. Для исходного образца температурный гистерезис мартенситного превращения составляет 17 К ($A_f - M_s$) и 13 К ($A_s - M_f$), для ВИК — 16 К ($A_f - M_s$) и 12 К ($A_s - M_f$).

С целью изучения магнитного фазового перехода в исходном и деформированном образцах сплава $\text{Ni}_{54.4}\text{Mn}_{17.6}\text{Ga}_{26.2}\text{Si}_{1.8}$ применяется метод исследования температурной $\sigma(T)$ и полевой $\sigma(H)$ зависимостей

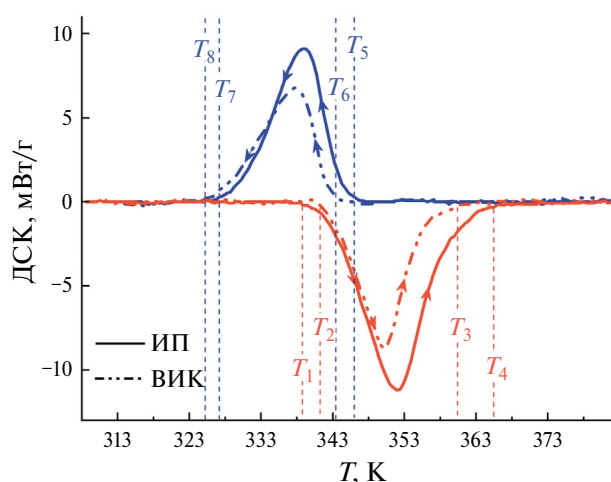


Рис. 2. Кривые ДСК исходного и деформированного образцов $\text{Ni}_{54.4}\text{Mn}_{17.6}\text{Ga}_{26.2}\text{Si}_{1.8}$.

удельной намагниченности с помощью вибрационного магнитометра. Производные кривых $\sigma(T)$, измеренные в низких магнитных полях ($\mu_0 H = 0.05$ Тл), позволяют определить температуры прямого (T_{ir1}) и обратного (T_{ir2}) магнитного ФП для двух сплавов.

В таблице 1 представлены значения характеристических температур, полученных методом ДСК, и температур магнитных фазовых переходов (МФП), определенных вибрационным магнитометром, для литого и деформированного кристаллов. Анализируя полученные значения температур прямого и обратного МФП, можно сделать вывод о том, что деформация методом ВИК приводит к смещению температуры МФП в сторону низких температур. Сравнивая среднюю температуру прямого мартенситного превращения T_M с температурой магнитного фазового перехода T_{ir2} , можно говорить о слиянии переходов в единый магнитоструктурный ФП 1-го рода из парамагнитного аустенита в ферромагнитный мартенсит (магнитоструктурный ФП) как для исходного, так и ВИК деформированного образцов.

Полевые зависимости удельной намагниченности $\sigma(H)$ для обоих образцов имеют обратимый характер. Из данных магнитометрии можно сделать вывод о том, что применение комбинированной деформационной обработки к исходному составу приводит к незначительному уменьшению намагниченности и размытию фазового перехода.

Метод прямого адиабатического изменения температуры ($\Delta T_{ад}$) позволяет оценить влияние

Таблица 1. Значения температур структурного и магнитного фазовых переходов исходного и деформированного образцов

Образец	A_s , К	A_f , К	M_s , К	M_f , К	T_{ir1} , К	T_{ir2} , К
ИП	342	364	347	329	346	339
ВИК	338	360	344	326	342	336

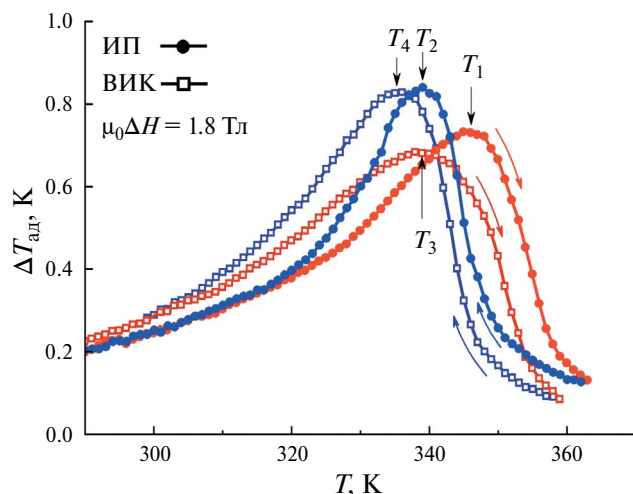


Рис. 3. Температурные зависимости адиабатического изменения температуры $\Delta T_{\text{ад}}$ для исходного и деформированного образцов, измеренные в магнитном поле 1.8 Тл.

всесторонней изотермическойковки на магнито-тепловые свойства сплавов, а также более точно определить температуры магнитного перехода. Магнитокалорический эффект (МКЭ) — изменение температуры магнетика при воздействии внешнего магнитного поля, которое характеризуется адиабатическим изменением температуры $\Delta T_{\text{ад}}$ и изотермическим изменением энтропии ΔS , максимумы которых наблюдаются в области ФП.

На рисунке 3 представлены температурные зависимости адиабатического изменения температуры для литого и деформированного образцов исследуемого сплава при нагреве и охлаждении, измеренные при изменении магнитного поля 0–1.8 Тл. Как видно из рисунка 3, пик величины $\Delta T_{\text{ад}}(T)$ для исходного образца составляет 0.73 К ($T_1 = 346$ К) при нагреве и 0.84 К ($T_2 = 339$ К) при охлаждении. Для деформированного образца — 0.68 К ($T_3 = 339$ К) при нагревании и 0.82 К ($T_4 = 335$ К) при охлаждении. Наблюдается некоторое смещение пиковых значений магнитокалорического эффекта в область низких температур, что обусловлено смещением температур мартенситного превращения в результате всесторонней изотермическойковки. Температуры, соответствующие максимумам температурных зависимостей адиабатического изменения температуры, практически совпадают с температурами ФП и данными магнитометрии (температуры T_{r1} и T_{r2} , таблица 1). Интересными представляются величины и положения на температурной шкале пиков зависимостей $\Delta T_{\text{ад}}(T)$, измеренных при нагревании и охлаждении образца. Значительное увеличение $\Delta T_{\text{ад}}$ при охлаждении объясняется тем, что приложение магнитного поля частично переводит парамагнитную аустенитную фазу в ферромагнитную мартенситную, что сопровождается выделением скрытой теплоты.

Температурный гистерезис в пиковых значениях $\Delta T_{\text{ад}}(T)$ обусловлен характером магнито-структурного фазового перехода первого рода и вызван выделением скрытой теплоты превращения во время экзотермического процесса превращения аустенит → мартенсит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования изучено влияние всесторонней изотермическойковки на магнитные свойства сплава Гейслера состава $\text{Ni}_{54.4}\text{Mn}_{17.6}\text{Ga}_{26.2}\text{Si}_{1.8}$. Термоупругие напряжения, вызванные всесторонней изотермическойковкой, приводят к появлению наведённой анизотропии, что способствует изменению магнитной доменной структуры: связь мартенситной и магнитной доменной структур выражена слабее в деформированных образцах, наблюдается изменение размеров и формы магнитных доменов.

Анализ характеристических температур мартенситного превращения сплавов показал, что комбинированная деформационная обработка образцов приводит к понижению температур фазового перехода на 3 К. Аналогичная динамика наблюдается как для прямого, так и обратного магнитных фазовых переходов. Сравнение значений средней температуры прямого мартенситного превращения и температуры МФП парамагнетик-ферромагнетик позволяет сделать вывод о слиянии этих переходов в единый магнито-структурный фазовый переход 1-го рода.

Работа выполнена в рамках государственного задания по научной деятельности № 0817-2023-0006 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета. Выплавка и термическая обработка сплава выполнена в рамках государственного задания ФГБУН «Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ооцука К., Симидзу К., Сузуки Ю. и др. Сплавы с эффектом памяти формы М: Металлургия, 1990. 224 с.
2. Бучельников В.Д., Васильев А.Н., Коледов В.В. и др. // УФН. 2006. Т. 176. № 8. С. 900; Buchelnikov V.D., Vasiliev A.N., Koledov V.V. et al. // Phys. Usp. 2006. V. 49. No. 8. P. 871.
3. Гречишкин Р.М., Иванова А.И., Зигерт А.Д. Магнитные свойства и доменная структура сплавов Гейслера. Тверь: Тверской гос. ун-т, 2021. 91 с.
4. Шавров В.Г., Бучельников В.Д., Васильев А.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 4. С. 559; Shavrov V.G., Buchelnikov V.D., Vasiliev A.N. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2008. V. 72. No. 4. P. 527.
5. Buchelnikov V.D., Sokolovskiy V.V. // Phys. Met. Metallogr. 2011. V. 112. No. 7. P. 633.
6. Калетина Ю.В., Ефимова Е.Д., Герасимов Е.Г., Калетин А.Ю. // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 12. С. 155;

- Kaletina Yu.V., Efimova E.D., Gerasimov E.G., Kaletin A.Yu.* // *Tech. Phys.* 2016. V. 61. No. 12. P. 1894.
7. *Пушин В.Г., Куранова Н.Н., Марченкова Е.Б., Пушин А.В.* // *Физ. металл. и металловед.* 2020. Т. 121. № 4. С. 374; *Pushin V.G., Kuranova N.N., Marchenkova E.B., Pushin A.V.* // *Phys. Met. Metallogr.* 2020. V. 121. No. 4. P. 330.
8. *Musabirov I.I., Safarov I.M., Galeev R.M. et al.* // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 447. Art. No. 012024.
9. *Мусабилов И.И., Сафаров И.М., Галеев Р.М. и др.* // *ФТТ.* 2018. Т. 60. № 6. С. 1051; *Musabirov I.I., Safarov I.M., Galeev R.M. et al.* // *Phys. Sol. State.* 2018. V. 60. No. 6. P. 1051.
10. *Иванова А.И., Мусабилов И.И., Семенова Е.М. и др.* // *Физ.-хим. класт. наностр. и наноматер.* 2022. № 14. С. 132.
11. *Карпенков А.Ю., Ракунов П.А., Скоков К.П. и др.* // *Челяб. физ.-мат. журн.* 2020. Т. 5. № 4-2. С. 545.
12. *Wedel B., Suzuki M., Murakami Y. et al.* // *J. Alloys Compounds.* 1999. V. 290. No. 1-2. P. 137.
13. *Khovaylo V.V., Buchelnikov V.D., Kainuma R. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. Art. No. 224408.

Effect of deformation on magnetic properties of Heusler alloys

A. I. Ivanova^{1,*}, A. Yu. Karpenkov¹, E. M. Semenova¹, I. I. Musabirov², A. D. Vasiliev¹

¹*Tver State University, Tver, 170100, Russia*

²*Institute for Metals Superplasticity Problems of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450001, Russia*

**e-mail: Ivanova.AI@tversu.ru*

Magnetic properties of Heusler alloys with the $\text{Ni}_{54.4}\text{Mn}_{17.6}\text{Ga}_{26.2}\text{Si}_{1.8}$ composition subjected to comprehensive isothermal forging have been investigated. It was found that comprehensive isothermal forging leads to a shift in the temperatures of structural and magnetic phase transitions toward low temperatures, a slight decrease in magnetization and magnetocaloric effect, as well as a qualitative change in the magnetic domain structure.

Keywords: Heusler alloys, deformation, structural and magnetic phase transition, magnetic domain structure, magnetocaloric effect

УДК 537.624.8:537.622.6

МЕХАНИЗМЫ МАГНИТНОГО ГИСТЕРЕЗИСА ГЕТЕРОГЕННЫХ СПЛАВОВ ТИПА Gd-Zr-Co-Cu-Fe

© 2024 г. Е. М. Семенова^{1,*}, М. Б. Ляхова¹, П. А. Ракунов¹, А. Ю. Карпенков¹, Ю. В. Конюхов²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет», Тверь, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

* E-mail: Semenova_E_M@mail.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Исследовано поведение образцов сплавов $(\text{Gd,Zr})(\text{CoCuFe})_z$ в магнитных полях, ориентированных под различными углами к их оси легкого намагничивания. Построены угловые зависимости намагниченности и коэрцитивной силы. По изображениям доменной структуры в размагничивающих полях построены петли гистерезиса двух основных структурных составляющих образцов. Проведен анализ полученных результатов в рамках представлений о смешанном механизме гистерезиса сплавов данной группы.

Ключевые слова: магнитотвердые материалы, механизм гистерезиса, коэрцитивная сила, угловые зависимости магнитных характеристик

DOI: 10.31857/S0367676524050243, EDN: QDFDID

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе редкоземельных металлов (R), железа и кобальта являются основой современных магнитотвердых материалов. Для ряда практических применений современная промышленность предъявляет высокие требования к температурной стабильности магнитных свойств и максимальной рабочей температуре постоянных магнитов. Наилучшими материалами для высокотемпературных применений являются редкоземельные сплавы на основе кобальта с высокой температурой Кюри ($T_C > 800^\circ\text{C}$). Разработаны многокомпонентные магнитотвердые материалы Sm-Zr-Co-Cu-Fe с высокими значениями магнитной энергии до $(BH)_{\max} = 300 \text{ кДж}\cdot\text{м}^{-3}$ и коэрцитивной силы $\mu_0 H_{cl} > 2.5 \text{ Т}$ [1, 2]. Существует возможность значительного повышения максимальной рабочей температуры таких магнитов.

В настоящее время получены материалы Sm-Zr-Co-Cu-Fe с повышенным содержанием меди, в которых, несмотря на некоторое падение величины намагниченности насыщения, наблюдается резкое повышение стабильности коэрцитивной силы и рабочих температур до $500\text{--}600^\circ\text{C}$ [3]. Сплавы Sm-TP3M-Zr-Co-Cu-Fe с частичным замещением самария на тяжелые редкоземельные металлы (TP3M) применяются как материалы с температурной стабильностью индукции. Особыми свойствами отличается группа сплавов

Gd-Zr-Co-Cu-Fe, в которых благодаря ферримагнитному характеру упорядочения подрешеток гадолиния и кобальта достигается температурный рост индукции и магнитного потока [4, 5].

В данной работе исследованы процессы перемагничивания группы ферримагнитных сплавов $(\text{Gd, Zr})(\text{Co, Cu, Fe})_z$ в магнитных полях, ориентированных под различными углами к их оси легкого намагничивания. Проведена оценка локальной коэрцитивности в структурных составляющих образцов. Полученные результаты проанализированы в рамках представлений о смешанном механизме гистерезиса сплавов данной группы [6].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований выбрана группа ферримагнитных сплавов $\text{Gd}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}(\text{Co}_{0.70}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.21})_z$ с $z = 5.6; 6.0; 6.4$ и 6.8 . Для получения исходных сплавов применялась высокочастотная индукционная плавка в установке «Донец» по специальному режиму с медленным охлаждением. В результате получались крупнозернистые слитки с размерами зерен до 3 мм.

Термические обработки сплавов состояли из двух этапов и проводились в высоком вакууме в трубчатой трехзонной печи TZF 15/610. Высокотемпературная обработка — отжиг при температуре 1185°C в течение 3 часов с закалкой до комнатной температуры.

При таком гомогенизирующем отжиге формируются пересыщенные твердые растворы в структурных составляющих образцов. Низкотемпературная обработка — изотермический отжиг при 800 °С длительностью 20 часов с медленным охлаждением со скоростью ~ 2 °С/мин до 400 °С. В процессе этого отжига в сплавах происходит распад твердых растворов и формируется сложная структура фаз, которая и обеспечивает высококоэрцитивное состояние образцов.

Для проведения исследований из крупнозернистых слитков выкалывались отдельные зерна, которые можно рассматривать как монокристаллические образцы. Это обусловлено тем, что сплавы $(\text{Gd}, \text{Zr})(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_Z$, обладающие сложной гетерогенной структурой, содержат фазы с гексагональными кристаллическими решетками, которые в объеме образцов когерентно связаны.

Измерения магнитных характеристик проводились в открытой магнитной цепи методом вибрационного магнитометра. Образцам придавалась сферическая форма с размагничивающим фактором $N = 1/3$. Погрешность измерения удельной намагниченности по отношению к эталонному образцу из отожденного никеля не превышала 1.5%. Источником постоянного магнитного поля являлся электромагнит с максимальной величиной поля ± 2.5 Тл. Точность измерения поля составляла 2.5%.

Исследования микроструктуры и доменной структуры проводились на металлографическом микроскопе

Neophot 30. Микроструктура выявлялась химическим травлением в нитали, доменная структура — методом полярного эффекта Керра. Определение объемного содержания структурных составляющих и объема магнитных фаз проводились точечным методом А.А. Глаголева [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы была проведена аттестация магнитных характеристик исследованных образцов $\text{Gd}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}(\text{Co}_{0.70}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.21})_Z$. Получены полные петли гистерезиса $\sigma(H_e)$ всех образцов во внешнем магнитном поле (H_e) (рис. 1а) и кривые намагничивания вдоль осей легкого (ОЛН) и трудного (ОТН) намагничивания. Из кривых $\sigma(H_e)$ определены величины удельных остаточной намагниченности (σ_r) и намагниченности насыщения (σ_s). В координатах намагниченность (I) — внутреннее магнитное поле (H_i) построены петли гистерезиса, размагничивающие части петель гистерезиса по индукции $B(H_i)$ и кривые энергетического произведения $BH(B)$. По результатам построений определены величины остаточной намагниченности (I_r) и намагниченности насыщения (I_s), остаточной индукции (B_r), коэрцитивной силы по намагниченности (H_{cl}) и по индукции (H_{cb}). Поля анизотропии H_A определялись по кривым намагничивания $I(H_i)$ вдоль ОТН. Полученные значения магнитных характеристик образцов приведены в таблице 1.

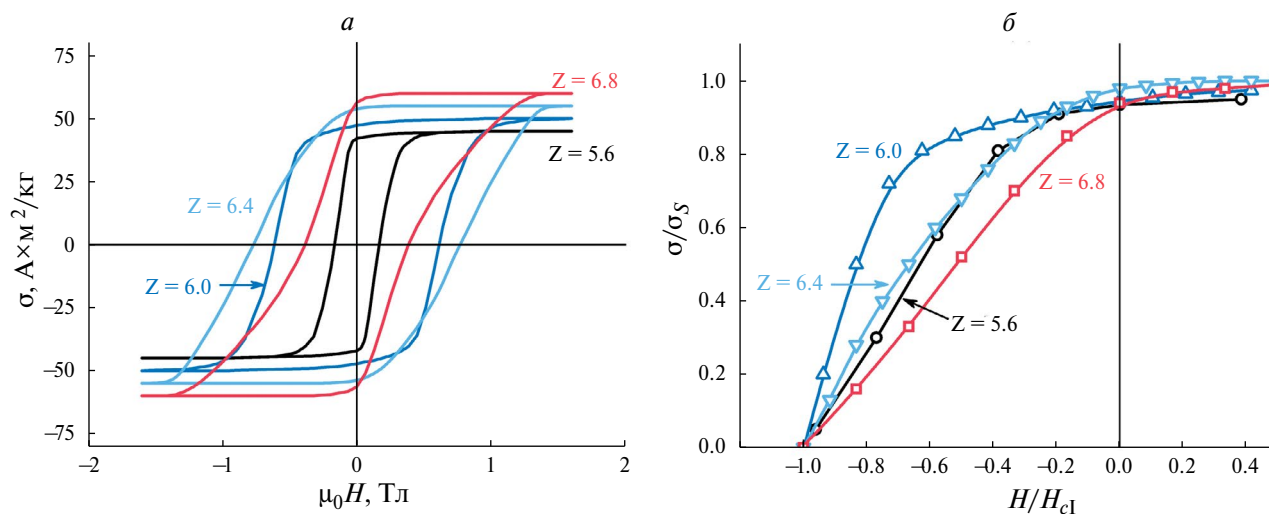


Рис. 1. Изображения полных петель гистерезиса (а) и размагничивающих частей петель гистерезиса (б) в приведенных единицах для образцов $\text{Gd}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}(\text{Co}_{0.70}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.21})_Z$.

Таблица 1. Магнитные характеристики образцов $\text{Gd}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}(\text{Co}_{0.70}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.21})_Z$

Z	σ_s , А·м ² /кг	σ_r , А·м ² /кг	I_s , кА/м	I_r , кА/м	B_r , Тл	H_{cl} , кА/м	H_{cb} , кА/м	$(BH)_{\max}$, кДж/м ³	H_A , МА/м
5.6	45	42	392	366	0.47	376	200	40.0	3.48
6.0	50	47	435	411	0.53	424	392	52.0	3.18
6.4	55	54	479	469	0.60	480	416	66.4	2.27
6.8	60	56	522	491	0.64	512	312	65.6	2.21

Наибольшей прямоугольностью петли гистерезиса (рис. 1б) и величиной H_A характеризуется образец с $z = 6.0$, а максимальные значения коэрцитивной силы и величины $(BH)_{\max}$ достигнуты на образце с $z = 6.4$.

В ряде работ проведены исследования процессов перемангничивания и структуры сплавов $(R, Zr)(Co, Cu, Fe)_z$, где R — Sm и Gd [4–10]. Методами оптической микроскопии в сплавах данного типа выявляются три структурные составляющие A , B и C (рис. 2а и 2б), причем каждая из них имеет тонкую микроструктуру, которую можно наблюдать методами магнито-силовой микроскопии [11]. В составляющей B наблюдается так называемая «ячеистая» наноструктура, характерная для постоянных магнитов данной группы, а в составляющей A — более округлые неоднородности наноструктуры. По данным микрорентгеноспектрального анализа установлено, что составляющая A обогащена

медью по сравнению со средним составом сплава и ее стехиометрическое соотношение $z \sim 5$ –6. Составляющая B обогащена железом и имеет $z \sim 7$ –8 [12]. Как видно из таблицы 2 в исследованной группе сплавов с ростом z уменьшается объем составляющей A и повышается объем составляющей B . Объем составляющей C не превышает нескольких процентов.

В работах [4, 7] исследована перестройка доменной структуры образцов $(Gd_{0.85}Zr_{0.15})(Co_{0.70}Cu_{0.09}Fe_{0.21})_z$ во внешних размагничивающих полях, ориентированных вдоль ОЛН образцов. На рисунках 2в и 2г в качестве примера, приведены изображения доменной структуры образцов с $z = 6.0$ и 6.4 в состоянии, размагниченном обратным полем. Установлено, что две основные по объему составляющие A и B отличаются не только по величинам полей, в которых они перемангничиваются, но и по конфигурации доменной структуры. При перемангничивании в составляющей

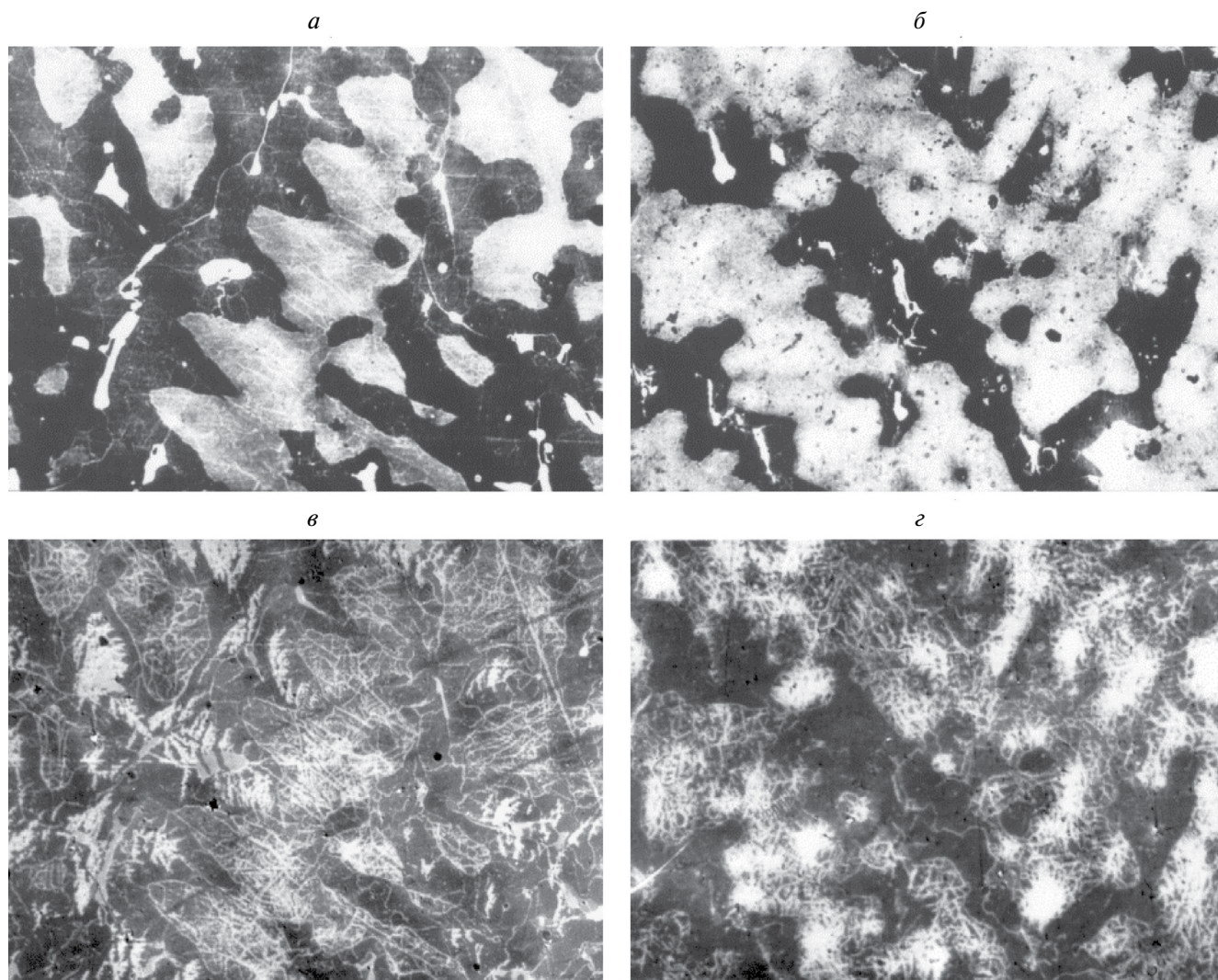


Рис. 2. Изображение микроструктуры (а, б) и доменной структуры (в, г) на базисной плоскости размагниченных обратным полем образцов $Gd_{0.85}Zr_{0.15}(Co_{0.70}Cu_{0.09}Fe_{0.21})_z$ с $z = 6.0$ (а, в) и 6.4 (б, г), представленные в одинаковом масштабе.

А развиваются домены неравновесной конфигурации, в составляющей В — сетка тонких доменов.

Для анализа изображений доменной структуры и расчета характеристик петель гистерезиса составляющих образцов в данной работе применялась специальная компьютерная программа [13]. Считалось, что все черные домены соответствуют направлению намагниченности вдоль первоначального намагничивающего поля (I^+), белые — против поля (I^-). При помощи программы определялись относительные объемы черных (V^+) и белых доменов (V^-) и рассчитывалась намагниченность I в процентах относительно намагниченности насыщения I_S по формуле $I = I^+ - I^-$. Поскольку в работе поставлена задача только качественного определения хода петель гистерезиса образцов, то величина намагниченности насыщения обеих структурных составляющих А и В принималась одинаковой. Кроме того, при построении петель гистерезиса составляющих учитывался их относительный объем в образцах (табл. 2).

Таблица 2. Относительное объемное содержание структурных составляющих А, В и С в образцах $\text{Gd}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}(\text{Co}_{0.70}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.21})_Z$

Z	Объем структурных составляющих, об. %		
	А	В	С
5.6	78	13	9
6.0	59	36	5
6.4	32	65	3
6.8	13	85	2

Для образцов $(\text{Gd}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})(\text{Co}_{0.70}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.21})_Z$ с $z = 6.0$ и 6.4 удалось построить петли гистерезиса отдельно для структурных составляющих А и В (рис. 3а, 3б, кривые с круглыми и квадратными маркерами соответственно). Для других образцов такие расчеты затруднены слишком малым объемом одной из составляющих. Кроме того, на рисунках 3а, 3б приведены изображения петель гистерезиса образцов,

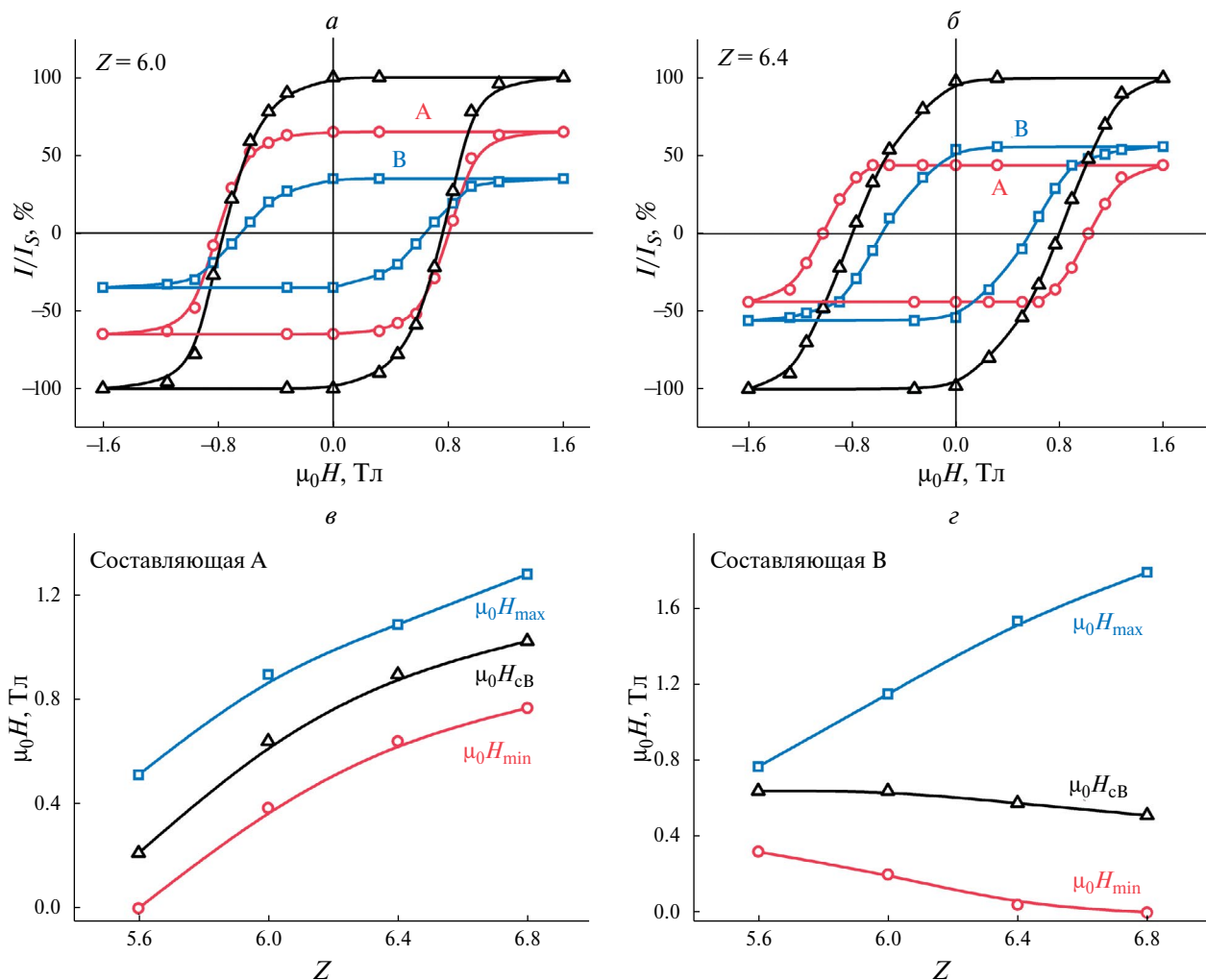


Рис. 3. Изображения петель гистерезиса (а, б) и интервалов локальной коэрцитивности (в, г) структурных составляющих А и В образцов $\text{Gd}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}(\text{Co}_{0.70}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.21})_Z$

полученных методом вибрационного магнитометра непосредственно на исследованных шлифах (рис. 3а и 3б, кривые с треугольными маркерами). Видно, что петли гистерезиса составляющей A имеют более высокую прямоугольность, а петли составляющей B являются более пологими.

На рисунках 3в и 3г приведены зависимости коэрцитивной силы ($\mu_0 H_{cA}$ и $\mu_0 H_{cB}$) и интервалов локальной коэрцитивности доменных границ (от $\mu_0 H_{\min}$ до $\mu_0 H_{\max}$) обеих структурных составляющих от величины стехиометрического соотношения z образцов $(\text{Gd}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})(\text{Co}_{0.70}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.21})_z$. С увеличением z интервал полей перемагничивания составляющей A практически не изменяется по ширине и составляет ~ 0.8 Тл, но растет как нижняя, так и верхняя граница интервала: $\mu_0 H_{\min}$ от 0 до 1.2 Тл, $\mu_0 H_{\max}$ от 0.8 до 2.0 Тл. Коэрцитивная сила составляющей A для всех составов лежит приблизительно посередине интервала коэрцитивности и растет от 0.33 до 1.6 Тл. Интервал коэрцитивности в составляющей B с ростом z сильно расширяется: нижняя граница $\mu_0 H_{\min}$ понижается от 0.8 Тл до 0, верхняя граница $\mu_0 H_{\max}$ повышается от 1.2 до 2.8 Тл. Коэрцитивная сила составляющей B при этом изменяется в небольших пределах от 1.0 до 0.8 Тл.

Полученные результаты расчетов хорошо коррелируют с величиной коэрцитивной силы и формой петель гистерезиса для образцов $(\text{Gd}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})(\text{Co}_{0.70}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.21})_z$. С ростом z от 5.6 до 6.0 петли гистерезиса сохраняют высокую прямоугольность, и величина H_{cI} увеличивается, что связано с преимущественным содержанием в образцах составляющей A . При дальнейшем увеличении z до 6.8 растет объем составляющей B , соответственно, ухудшается прямоугольность петель и падает коэрцитивная сила.

В работе [6] по результатам исследования поведения образцов в полях, ориентированных под углом к ОЛН, сделан вывод о том, что в сплавах Sm-Zr-Co-Cu-Fe реализуется смешанный механизм магнитного гистерезиса: задержка смещения доменных границ на структурных неоднородностях и необратимое вращение вектора I_S в наиболее низкоанизотропных областях структуры.

В данной работе исследовано поведение образцов $\text{Gd}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}(\text{Co}_{0.70}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.21})_z$ в произвольно ориентированных полях. Были измерены размагничивающие части петель гистерезиса образцов при различной ориентации внешнего поля относительно ОЛН. Угол между ОЛН и направлением размагничивающего поля изменялся от 0° до 75° с шагом 15° . Перед каждым измерением образцы намагничивались до насыщения вдоль ОЛН. По точкам пересечения кривых $\phi(H)$ с осью поля определены значения коэрцитивной силы.

На рисунках 4а и 4б показаны построенные угловые зависимости коэрцитивной силы $H_{cI}(\phi)$ и приведенные кривые в координатах $H_{cI}/H_{c0}(\phi)$, где H_{c0} — величина коэрцитивной силы при $\phi = 0^\circ$. В интервале

углов $\phi = 0-75^\circ$ наиболее высокий возрастающий ход имеет кривая $H_{cI}/H_{c0}(\phi)$ для образца с $z = 5.6$. Для остальных образцов кривые — убывающие, самый низкий ход — для образца с $z = 6.4$.

Угловые зависимости коэрцитивной силы всех исследованных образцов имеют аномальный характер — не подчиняются ни закону $1/\cos\phi$, характерному для механизма смещения доменных границ, ни кривой Стонера — Вольфарта для механизма необратимого вращения вектора I_S [14]. Это свидетельствует о смешанном механизме магнитного гистерезиса в исследованных сплавах.

Для подтверждения перемагничивания исследуемых образцов за счет процессов необратимого вращения вектора I_S в наиболее низкоанизотропных областях структуры был проведен следующий эксперимент. Перед каждым измерением образцы $\text{Gd}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}(\text{Co}_{0.70}\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{0.21})_z$ намагничивались до насыщения вдоль ОЛН, затем подвергались воздействию размагничивающего поля конкретной величины от 0 до 2.5 Тл с шагом 0.05–0.1 Тл. Сначала измерялось значение удельной намагниченности вдоль ОЛН — (σ) , затем шток магнитометра поворачивался на угол 45° и возвращался в исходное положение, определялись значения намагниченности после поворота — (σ_{45}) и разность значений $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_{45}$. Результаты эксперимента представлены на рисунках 4в и 4г. Видно, что после поворота на 45° дополнительно перемагничивается значительная часть объема образцов, особенно этот эффект значителен для образцов с $z = 6.0$ и 6.4 , для которых кривые $\Delta\sigma/\sigma_s(H)$ имеют высокие максимумы (рис. 4в). Перестройка этих зависимостей в координатах $\Delta\sigma/\sigma_s(H/H_{cI})$ (рис. 4г) показывает, что максимальное дополнительное перемагничивание наблюдается в полях равных коэрцитивной силе образцов.

В теории процессов необратимого вращения вектора намагниченности I_S [15] получена зависимость поля скачка от ориентации внешнего магнитного поля, согласно которой при угле между ОЛН и вектором размагничивающего поля равном 45° поле скачка в два раза меньше аналогичного вдоль ОЛН. В проведенном эксперименте во внешнем поле H при повороте ОЛН образца на 45° дополнительно перемагничиваются те области, в которых поле скачка лежит в интервале полей от H до $2H$.

Полученные экспериментальные данные подтверждают сосуществование двух механизмов перемагничивания в исследованных образцах. При воздействии внешнего поля H вдоль ОЛН в образцах проходят процессы смещения доменных границ и вращение вектора I_S в тех областях, где поля анизотропии H_A не превышают значения H . При дальнейшем воздействии поля под углом $\phi = 45^\circ$ к ОЛН проходят дополнительные процессы необратимого вращения в тех объемах, где $H < H_A < 2H$.

Однако данные, полученные из магнитных измерений, не позволяют определить в какой из структурных

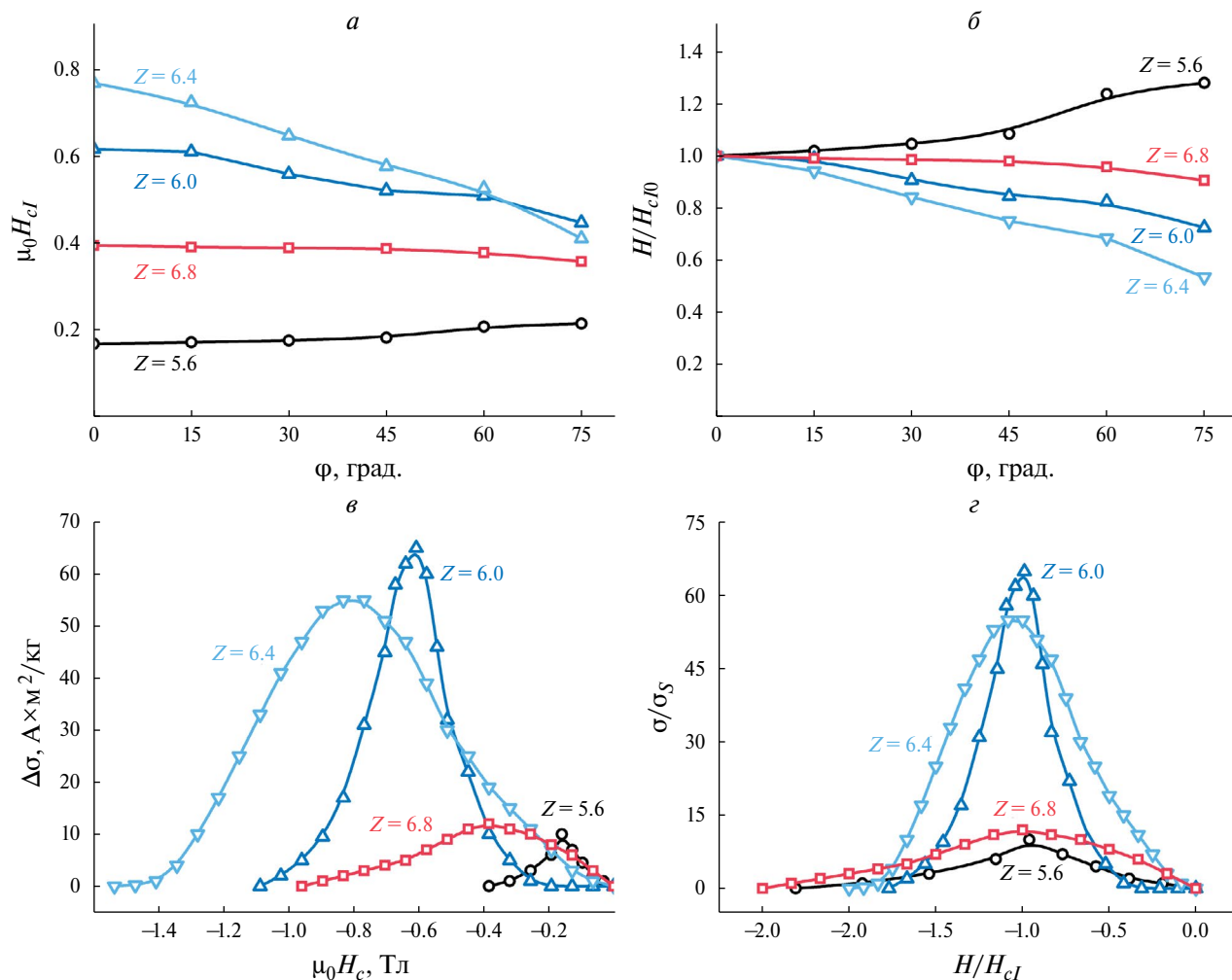


Рис. 4. Угловые зависимости коэрцитивной силы (а, б) и полевые зависимости $\Delta\sigma$ (в, г) для образцов $Gd_{0.85}Zr_{0.15}(Co_{0.70}Cu_{0.09}Fe_{0.21})_Z$.

составляющих образцов происходят дополнительные процессы необратимого вращения вектора $\vec{I}_S$, то есть где находятся наиболее низкоанизотропные области структуры.

В настоящей работе были проведены исследования доменной структуры образцов $(Gd_{0.85}Zr_{0.15})(Co_{0.70}Cu_{0.09}Fe_{0.21})_Z$ с $Z = 6.0$ и 6.4 , которые находились в состоянии остаточной намагниченности после воздействия поля вдоль ОЛН и дополнительного воздействия под углом 45° к ОЛН. Качественно удалось установить, что после дополнительного размагничивания изменяется характер доменной структуры в обеих структурных составляющих: в составляющей A это изменение очень незначительно, а составляющая B заметно перемагничивается. После воздействия размагничивающего поля вдоль ОЛН доменная структура составляющей B , как правило, представляет собой слабо развитую сетку тонких доменов, а после дополнительного воздействия поля под углом 45° к ОЛН объем составляющей B заполняется плотной сеткой доменов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе результатов исследования можно предложить следующую модель перемагничивания сплавов $(Gd, Zr)(Co, Cu, Fe)_Z$. Составляющая A перемагничивается в относительно узком интервале полей преимущественно по механизму задержки смещения доменных границ на структурных неоднородностях. Центрами задержки являются области, обогащенные медью. В составляющей B большой вклад дают оба механизма гистерезиса. Центральные области «ячеек» — фаза $2:17$, обогащенная железом, имеет относительно низкую анизотропию. Именно в этих областях и происходит перемагничивание за счет необратимого вращения вектора $\vec{I}_S$. Лавинного перемагничивания этой составляющей не происходит, потому что существует задержка смещения доменных границ на граничной фазе «ячеек», состав которой близок к $Gd(Co, Cu)_5$. Внутри этой граничной фазы возможно существование прослоек компенсационного состава с очень высокой коэрцитивностью [16].

Перемагничивание этой составляющей происходит в широком интервале полей за счет постепенного перемагничивания «ячеек», с увлечением внешнего поля переключаются «ячейки» со все большими полями анизотропии.

Работа выполнена в рамках государственного задания по научной деятельности № 0817-2023-0006 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coey J.M.D. // Engineering. 2020. V. 6. No. 2. P. 119.
2. Liu S. // Chin. Phys. B. 2019. V. 28. No. 1. Art. No. 017501.
3. Tang W., Zhang Y., Hadjipanayis G.C. // IEEE Trans. Magn. 2000. V. 36. No. 5. P. 3294.
4. Пушкарь Ю.Е., Ляхова М.Б., Бабушкин Ю.В. // Высокочистые вещества. 1988. № 4. С. 164.
5. Rong C., Zhang J., Zhang H. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 279. No. 2-3. P. 143.
6. Suponev N.P., Grechishkin R.M., Lyakhova M.B., Pushkar Yu.E // J. Magn. Magn. Mater. 1996. V. 157. P. 376.
7. Lyakhova M.B., Semenova E.M., Ivanov R.P. // Met. Sci. Heat Treat. 2015. V. 56. P. 602.
8. Abhyankar A.C., Gopalan R., Singh A.K. et al. // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 3433.
9. Urzhumtsev A., Maltseva V., Volegov A. // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 551. P. 169143.
10. Лилеев А.С., Пинкас В.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 7. С. 876; Lileev A.S., Pinkas V.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 7. P. 795.
11. Ляхова М.Б., Семенова Е.М., Супонев Н.П., Иванов Р.П. // Физ.-хим. асп. изуч. класт. нанострукт. и наноматер. 2011. № 3. С. 114.
12. Fidler J., Skalicky P., Rothwarf F. // IEEE Trans. Magn. 1983. V. 19. No. 5. P. 2041.
13. Karpenkov A.Yu., Skokov K.P., Dunaeva G.G. et al. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2022. V. 55. Art. No. 455002.
14. Stoner E.C., Wohlfarth E.P. // Phil. Trans. Royal Soc. London. Ser. Sci. Phys. 1948. V. 240-A. No. 826. P. 599.
15. Кринчик Г.С. Физика магнитных явлений. М.: МГУ, 1976. 367 с.
16. Мишин Д.Д., Бирюков В.С., Супонев Н.П. // В кн.: Сплавы редких и тугоплавких металлов с особыми физическими свойствами. М.: Наука, 1979. С. 155.

A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous Gd-Zr-Co-Cu-Fe alloys

E. M. Semenova^{1,*}, M. B. Lyakhova¹, P. A. Rakunov¹, A. Yu. Karpenkov¹, Yu. V. Konyukhov²

¹Tver State University, Tver, 170100, Russia

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

*e-mail: Semenova_E_M@mail.ru

The behavior of the (Gd, Zr)(CoCuFe)_z alloys samples in magnetic fields oriented at different angles to their easy magnetization axis has been studied. The angular dependences of magnetization and coercivity were constructed. The hysteresis loops of the two main structural components of the samples were constructed based on images of the domain structure in demagnetizing fields. An analysis of the obtained results was carried out under assumption of the mixed mechanism of hysteresis in these alloy family.

Keywords: hard magnetic material, mechanism of magnetic hysteresis, magnetic coercivity, angular dependence of magnetic characteristic

Свидетельство о регистрации средства массовой информации
ПИ № ФС 77-82377 от 10.12.2021 г., выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Подписано к печати	г.	Дата выхода в свет	г.	Формат 60 × 88 ¹ / ₈
Усл. печ. л.	Уч.-изд. л.	Тираж экз.	Зак.	Цена свободная

Учредитель: Российская академия наук

Издатель: Российская академия наук, 119991 Москва, Ленинский просп., 14
Исполнитель по контракту № 4У-ЕП-039-24 ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

16+

Журналы РАН, выходящие в свет на русском языке

Автоматика и телемеханика
 Агрохимия
 Азия и Африка сегодня
 Акустический журнал
 Астрономический вестник. Исследования Солнечной системы
 Астрономический журнал
 Биологические мембраны
 Биология внутренних вод
 Биология моря
 Биоорганическая химия
 Биофизика
 Биохимия
 Ботанический журнал
 Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук
 Вестник древней истории
 Вестник Российской академии наук
 Вестник российской сельскохозяйственной науки
 Водные ресурсы
 Вопросы истории естествознания и техники
 Вопросы ихтиологии
 Вопросы языкознания
 Вулканология и сейсмология
 Высокомолекулярные соединения. Серия А
 Высокомолекулярные соединения. Серия Б
 Высокомолекулярные соединения. Серия С
 Генетика
 Геология рудных месторождений
 Геомагнетизм и аэрономия
 Геоморфология и палеогеография
 Геотектоника
 Геохимия
 Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэриология
 Государство и право
 Дефектоскопия
 Дифференциальные уравнения
 Доклады Российской академии наук. Математика, информатика, процессы управления
 Доклады Российской академии наук. Науки о жизни
 Доклады Российской академии наук. Науки о Земле
 Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки
 Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах
 Журнал аналитической химии
 Журнал высшей нервной деятельности им. И.П. Павлова
 Журнал вычислительной математики и математической физики
 Журнал неорганической химии
 Журнал общей биологии
 Журнал общей химии
 Журнал органической химии
 Журнал прикладной химии
 Журнал физической химии
 Журнал эволюционной биохимии и физиологии
 Журнал экспериментальной и теоретической физики
 Записки Российской минералогического общества
 Зоологический журнал
 Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа
 Известия Российской академии наук. Механика твердого тела
 Известия Российской академии наук. Серия биологическая
 Известия Российской академии наук. Серия географическая
 Известия Российской академии наук. Серия литературы и языка
 Известия Российской академии наук. Серия физическая
 Известия Российской академии наук. Теория и системы управления
 Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана
 Известия Российской академии наук. Энергетика
 Известия Русского географического общества
 Исследование Земли из космоса
 Кинетика и катализ
 Коллоидный журнал
 Координационная химия
 Космические исследования
 Кристаллография
 Латинская Америка
 Лёд и Снег
 Лесоведение
 Литология и полезные ископаемые
 Мембраны и мембранные технологии
 Металлы
 Микология и фитопатология
 Микробиология
 Микроэлектроника
 Молекулярная биология
 Нейрохимия
 Неорганические материалы
 Нефтехимия
 Новая и новейшая история
 Общественные науки и современность
 Общество и экономика
 Океанология
 Онтогенез
 Палеонтологический журнал
 Паразитология
 Петрология
 Письма в Астрономический журнал
 Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики
 Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования
 Почвоведение
 Приборы и техника эксперимента
 Прикладная биохимия и микробиология
 Прикладная математика и механика
 Проблемы Дальнего Востока
 Проблемы машиностроения и надежности машин
 Проблемы передачи информации
 Программирование
 Психологический журнал
 Радиационная биология. Радиоэкология
 Радиотехника и электроника
 Радиохимия
 Расплавы
 Растительные ресурсы
 Российская археология
 Российская история
 Российская сельскохозяйственная наука
 Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова
 Русская литература
 Русская речь
 Сенсорные системы
 Славяноведение
 Современная Европа
 Социологические исследования
 Стратиграфия. Геологическая корреляция
 США & Канада: экономика, политика, культура
 Теоретические основы химической технологии
 Теплофизика высоких температур
 Успехи современной биологии
 Успехи физиологических наук
 Физика Земли
 Физика и химия стекла
 Физика металлов и металловедение
 Физика плазмы
 Физикохимия поверхности и защита материалов
 Физиология растений
 Физиология человека
 Химическая физика
 Химия высоких энергий
 Химия твердого топлива
 Цитология
 Человек
 Экология
 Экономика и математические методы
 Электрохимия
 Энтомологическое обозрение
 Этнографическое обозрение
 Ядерная физика