МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВННОЕ БЮДЖЕИНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

# XXV Международная конференция по релаксационным явления в твердых телах

МАТЕРИАЛЫ ХХУ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

(г. Воронеж, 21-25 сентября 2022 г.)

Воронеж 2022

УДК 539.389(06) ББК 22.37я4 М431

Международная конференция по релаксационным явления в твердых телах: материалы XXV Международной конференции (г. Воронеж, 21-25 сентября 2022 г.); отв. ред. Л.Н. Коротков [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые, граф. данные (8,87 Мб). – Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2022. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM): цв. – Систем. требования: ПК 500 и выше; 256 Мб ОЗУ; Windows XP; SVGA с разрешением 1024×768; Adobe Acrobat; CD-ROM дисковод; мышь. – Загл. с экрана.

Сборник содержит тезисы докладов участников 25-й международной конференции по релаксационным процессам в твердых телах. В нем кратко изложены результаты экспериментальных и теоретических исследований механической, диэлектрической и магнитной релаксации в однородных и гетерогенных конденсированных средах, включая функциональные материалы, обладающие высоким потенциалом для практических применений.

Сборник предназначен для работников научных учреждений и высших учебных заведений, специалистов — материаловедов, интересующихся проблемами физики релаксационных процессов в функциональных и конструкционных материалах. Публикуемые тезисы докладов будут полезны аспирантам и студентам, специализирующимся в области физики конденсированного состояния.

#### Редакционная коллегия:

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

УДК 539.389(06) ББК 22.37я4

Издается по решению научно-технического совета Воронежского государственного технического университета

© ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2022

### введение.

Релаксационные процессы можно наблюдать практически во всех твердых телах - кристаллических и некристаллических. Они связаны с переходом материала из неравновесного в термодинамически равновесное состояние. Этот переход сопровождаются изменением различных физических свойств материалов, в связи с чем можно говорить о механической, диэлектрической, магнитной и др. разновидностях релаксационных процессов. Выяснение закономерностей их протекания и обусловливающих их физических механизмов имеет важное научное и прикладное значение.

Хотя исследования в этой области физики твердого тела ведутся уже сравнительно давно и успешно, интерес к ним не угасает. Это связано, как с появлением новых экспериментальных методов исследований, позволяющих на микроскопическом уровне анализировать физико-химические свойства вещества и локальные процессы в нем, так и появлением новых объектов исследования – наноразмерных гетероструктур, ультратонких пленок и др. синтетических структур.

Очередная 25-я Международная конференция по релаксационным явлениям в твердых телах (RPS-XXV) организуется кафедрой физики твердого тела Воронежского государственного технического университета совместно с Научным советом по физике сегнетоэлектриков и диэлектриков Российской академии наук в сентябре 2022 года в г. Воронеже.

Это уже двадцать пятая по счету конференция, посвященная физике релаксационных явлений. А первая «Всесоюзная научная конференция по релаксационным явлениям в металлах и сплавах» состоялась в Москве в 1958 г. Следующая прошла в 1960 г. в г. Харькове, а затем в 1963 г – в г. Воронеже, и т. д. Большая роль в организации этих научных мероприятий принадлежит д.ф.-м.н., профессору Валентину Семеновичу Постникову, в те годы ректору Воронежского политехнического института.

RPS-XXV – первое научное мероприятие в этом ряду, организуемое после короновирусной пандемии (COVID – 19). Судя по представленным в данном сборнике тезисам докладов, можно констатировать, что исследования в области физики релаксационных явлений в конденсированных средах, несмотря на все известные трудности, продолжаются. Вместе с тем, вектор научных изысканий ученых постепенно смещается к экспериментальным и теоретическим работам, связанным с изучением физических свойств сложных твердых растворов, гетерогенных материалов с микро- и наноразмерными неоднородностями, полимерных материалов.

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

Мы предлагаем читателю ознакомится с новыми результатами исследований релаксационных процессов в различных конденсированных средах.

# Содержание

ВВЕДЕНИЕ	3
PLENARY LECTURES	10
PHYSICS AND APPLICATION OF FERROELECTRIC DOMAINS. CENTENARY OF	
FERROELECTRICITY	10
Shur V.Ya.	
НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИРОДЕ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ	
СТЕКОЛ, ИХ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ	11
Кобелев Н.П., Хоник В.А.	
АНАЛИЗ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО	
МАГНИТНОГО МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ И	12
НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ	
Васильев С.В., Свиридова Е.А., Ткач В.И.	
НАБЛЮДЕНИЕ СКИРМИОНОВ МЕТОДОМ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА	
$B Sr_2MnTiO_6$	14
Еремина Р.М., Яцик И.В., Чупахина Т.И.	
О ВАКАНСИОННОИ ПРИРОДЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФОНА	
ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ	16
Даринский Б.М., Гриднев С.А., Калинин Ю.Е.	10
REGULAR REPORTS	18
Session 1. Theory of Relaxation phenomena in solids	18
MECHANICAL STABILITY OF MULTILAYER POROUS POLYMER SEPARATOR	
IN LITHIUM-ION BATTERIES	18
Maksimov A., Maksimova O.	
ABOUT «RANDOM TEMPERATURE» MODEL OF RELAXORS	20
Nechaev V.N., Shuba A.V.	
INFLUENCE OF SOLVENT CONCENTRATION ON RELAXATION PROPERTIES OF	
POLYMER SOLUTIONS	22
Egorov V.I., Maksimova O.G.	
ОПИСАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ	
ПОВЕРХНОСТИ МАГНЕТИКА МЕТОДАМИ ФРАКТАЛЬНОЙ ГЕОМЕТРИИ	24
Семенова Е.М., Иванов Д.В., Сдобняков Н.Ю., Ляхова М.Б., Синкевич А.И.,	
Антонов А.С.	
МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОИ	
ДЕФОРМАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА Си <sub>57</sub> Zr <sub>43</sub>	26
Ожерельев В.В.	
ДИСЛОКАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ МАЛОУГЛОВЫХ ГРАНИЦ НАКЛОНА	•
В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ	28
Померанцев Ю.А.	20
Session 2. Mechanical Relaxation	30
РЕЛАКСАЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИИ ПРИ ИЗГИБЕ ПЛАСТИН	
КРЕМНИЯ	30
Емцев В.В., Топоров В.В., Оганесян Г.А., Полоскин Д.С., Арефьев А.А.	
ПРИЗНАКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ВТОРОГО РОДА ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ	~~
СТЕКЛОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА $Zr_{65}Cu_{15}Al_{10}N_{10}$	32
Кончаков Р.А., Макаров А.С., Хоник В.А., Кооелев Н.П.	

БОЗОННЫЙ ПИК ТЕПЛОЕМКОСТИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО АМОРФНОГО	
СПЛАВА TiZrHfCuNiBe	34
Макаров А.С., Афонин Г.В., Захаров К.В., Васильев А.Н., Qiao J.C., Кобелев Н.П., Хоник В.А.	
LOW-FREOUENCY INTERNAL FRICTION IN THE Na <sub>0 875</sub> Li <sub>0 125</sub> NbO <sub>3</sub> CERAMIC	36
Korotkov L.N., Gridnev S.A., Belousov M.A., Reznichenko L.A.	
ВЛИЯНИЕ НАГРЕВА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	
АМОРФНОГО СПЛАВА	37
Васильев С.В., Цветков Т.В., Свиридова Е.А., Ткаченко В.М., Аронин А.С., Ткач В.И. КИНЕТИКА РЕЛАКСАЦИИ ПЛОТНОСТИ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ СТЕКЛЕ	
Zr <sub>56</sub> Co <sub>28</sub> Al <sub>16</sub>	39
Кретова М.А., Хмыров Р.С., Макаров А.С., Хоник В.А.	
СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОФАЗНЫХ КОМПОЗИТОВ,	
ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМООБРАБОТКОЙ И ДЕФОРМАЦИЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО	
СТЕКЛА AlseNioGd5	40
Свиридова Е.А., Васильев С.В., Цветков Т.В., Лимановский А.И., Саяпин В.Н.,	
Ткаченко В.М., Бурховеикий В.В., Аронин А.С., Ткач В.И	
Session 3. Dielectric relaxation	43
ΜΕCHANISMS OF DIFLECTPIC PELAYATION IN DVDOCHLOPES	13
Talanov M V	43
МИКРОСТРУКТУРА И ЛИЭЛЕКРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ	
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НИТРИЛОВ ГАЛЛИЯ И АЛЮМИНИЯ	44
Сепгеева ОН Солнышкин А В Каптелов F Ю Пронин И П Федосеев М П	• •
Шапофидинов III III Федосеев М П Кукушкин СА	
ОСОБЕННОСТИ ПРОПЕССА КРИСТАЛЛИЗАНИИ ФАЗЫ ПЕРОВСКИТА	
В ТОНКИХ ПОЛИКРИСТА ЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ	46
Сенкевич С.В. Каптелов Е.Ю. Елшин А.С. Пронин В.П.	10
PHASE TRANSITIONS AND RELAXOR PROPERTIES OF THE SOLID SOLUTIONS	
$(1-x)BiFeO_3 - xANbO_3 (A - K, Na)$ WITH $x = 0 - 1$	48
Rudsky D.I., Kabirov Yu.V., Andryushin K.P., Rudskaya A.G., Lebedinskaya A.R.,	
Reznichenko L.A.	
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА НИТРАТ РУБИДИЯ -	
ПОРИСТЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ	50
Барышников С.В., Милинский А.Ю., Стукова Е.В., Зеева А.А.	
СПЕКТР ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛАХ	
НИОБАТА ЛИТИЯ С ПРИМЕСЬЮ ЖЕЛЕЗА	52
Зобов Е.М., Зобов М.Е., Крамынин С.П., Магомадов Р.М., Цебаев С.Н.	
DIELECTRIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTION SYSTEMS BASED ON BISMUTH	
FERRITE AND LEAD FERRONIOBATE MODIFIED WITH GERMANIUM OXIDE	54
Zhidel K.M., Pavlenko A.V. , Sitalo E.I. , Astafev P.A., Reznichenko L.A.	
ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПЬЕЗОРЕЗОНАНСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РЕЛАКСОРЕ	
PbMg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> O <sub>3</sub>	55
Павелко А.А.	
ПРОБЛЕМА ОПИСАНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ МОД В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ	
СПЕКТРОСКОПИИ	57
Чучупал С.В., Волков А.А.	
ПОТЕНЦИАЛЫ БЛОКОВ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНКИ NaNbO <sub>3</sub>	58
Бунин М.А., Ёршин В.А., Чумаченко К.С., Павленко А.В., Раевский И.П.	

ДИССИПАЦИЯ ПОТЕНЦИАЛА БЛОКОВ И ИНЖЕКТИРОВАННОГО ЗАРЯДА НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНКИ NaNbO3	60
Бунин М.А., Чумаченко К.С., Павленко А.В., Раевский И.П. К ОПРЕЛЕЛЕНИЮ СТЕПЕНИ КОМПОЗИЦИОННОГО УПОРЯЛОЧЕНИЯ	
ЛВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $AB_{\mu\nu}^{\mu\nu}O_{\nu}$ ИЗ ЛАННЫХ ПОРОШКОВОЙ	
ЛИФРАКТОМЕТРИИ	62
Бунина $\Omega A$ Чицканов В $A$ Бунин $M A$	
О ПОГРЕШНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ КОМПОЗИЦИОННОГО	
УПОРЯДОЧЕНИЯ ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $AB_{1/2}^{/}B_{1/2}^{/\prime}O_3$ НА ОСНОВЕ	
ИНТЕНСИВНОСТЕЙ СВЕРХСТРУКТУРНЫХ РЕФЛЕКСОВ	64
Чичканов В.А., Бунина О.А., Бунин М. А.	
СТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И ПЬЕЗООТКЛИКИ КЕРАМИКИ	
$BiFeO_3-PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3-PbTiO_3$	66
Болдырев Н.А., Ситало Е.И., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А.	
ОСОБЕННОСТИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ КЕРАМИКИ НИОБАТА	
НАТРИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ФАЗАХ	68
Малышкина О.В., Али М.	
ОСОБЕННОСТИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ КЕРАМИКИ CBN30	
В РАЙОНЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА	70
Гусева О.С., Малышкина О.В., Кислова И.Л.	
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ	
МОДИФИЦИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ НИОБАТА НАТРИЯ-ЛИТИЯ	72
Малышкина О.В., Пацуев К.В.	
ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ПАРАТЕЛЛУРИТА НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	
КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ KNN	74
Малышкина О.В., Мамаев Д.В.	
ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ СТРОНЦИЯ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОИСТВА	
КЕРАМИКИ ТИТАНАТ БАРИЯ	76
Малышкина О.В., Кислова И.Л., Иванова А.И., Иванов В.В.	
ВЛИЯНИЕ БАРИЯ НА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИИ ОТКЛИК KNN	78
Аль Саиди С. Р., Сопит А.В., Жога Л.В.	
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОИСТВА БЕССВИНЦОВОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА	
$0,3(K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3) - 0,7(BaNi_{0,33}Sb_{0,67}O_3)$	80
Гриднев С.А., Кобяков И.Ю.	
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ	
В ПЬЕЗОКЕРАМИКЕ В ОБЛАСТИ СЛАБЫХ ПОСТОЯННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ	
ПОЛЕИ.	82
Швецов И.А., Швецова Н.А., Петрова Е.И., Макарьев Д.И., Рыбянец А.Н.	
ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ТУЛИЯ НА ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ	
И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОИСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА БАРИЯ	0.4
СТРОНЦИЯ	84
Кислова И.Л., Сергеева О.Н., Щеглова А.И., Лыков П.А., Ивлева Л.И.,	
ПА ДИЗЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ СЕГНЕТОЗЛЕКТРИЧЕСКОГО ТДЕЛИОГО РАСТДОРА Рос. See T:O	06
$IDEF AOIO FACI DOPA Da_{0,8} SI_{0,2} II O_3 \dots $	80
<i>1 рионев</i> С.А., <i>Попов И.И.</i>	

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ ПОСЛЕ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСКОРЕНИЙ. Белокобыльский М.В., Богатин А.С., Кабиров Ю.В., Сидоренко Е.Н., Чебанова Е.В., Причакова Н В	87
ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ (1-х)ВiFeO <sub>3</sub> – хYMnO <sub>3</sub> В РАЙОНЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЗОЛОТОГО СЕЧЕНИЯ Назаренко А.В., Рудская А.Г., Павленко А.В., Глазунова Е.В., Шилкина Л.А.,	90
Резниченко Л.А. ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПЬЕЗОКЕРАМИКЕ В ОБЛАСТИ СЛАБЫХ ПОСТОЯННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ	92
Швецова Н.А., Швецов И.А., Петрова Е.И., Резниченко А.Н., Рыбянец А.Н. РЕЛАКСАЦИЯ ГАРМОНИК ТОКА ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ КРИСТАЛЛА DD ZNGL - D. СЕГИЕТОРИЕСКОЙ ФАРЕ ПОСЛЕ ОЛЕКТРИИЕСКОГО	
КВ22NCL4 В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЕ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТЖИГА	94
ПОЛУЧЕНИЕ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ДВУХСЛОЙНЫХ СТРУКТУР BiFeO <sub>3</sub> /Sr <sub>0.4</sub> Ba <sub>0.6</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	96
Павленко А.В., Стрюков Д.В., Маломыжева Н.В.	07
Session 4. Magnetic Field Effect and Magnetic Relaxation	97
ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА С РАЗЛИЧНЫМИ ПРИМЕСЯМИ	97
Голицына О.М., Дрождин С.Н., Григорян С. Г. ФОРМАЛИЗОВАННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ СЕТКИ В БИОКОМПОЗИТЕ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ	
ИМПУЛЬСНЫМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ	99
Камалова Н.С.	
ЧАСТНЫЕ ПЕТЛИ ГИСТЕРЕЗИСА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ	101
$\Psi$ EPPOMAI HUTHDIA JIEHT HA OCHOBE KEJIEJA	101
ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОВОЛОК CoFeNbSiB	103
Лю-ю Н.А., Морозова Н.В., Зубрицкий С.М., Гаврилюк А.В., Голыгин Е.А.,	
Гаврилюк А. А.	
ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СЛОИСТОМ КОМПОЗИТЕ ФЕРРИТ БАРИЯ – ТИТАНАТ БАРИЯ Мальникина О.В. Шиников Г.С.	105
Session 5. Relaxation phenomena in nano- and low-dimensional systems	107
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЛИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ	
И ПРОВОДИМОСТИ КЕРАМИКИ НИОБАТА НАТРИЯ-ЛИТИЯ	107
Малышкина О.В., Малышева Н.Е.	
ATOMIC THERMAL VIRRATIONS IN THE NANOCOMPOSITE	
NANO3+NANOPOROUS GLASS	109
Alekseeva O.A., Naberezhov A.A., Kudriavtseva A.V.	
СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК	
[(Co <sub>40</sub> Fe <sub>40</sub> B <sub>20</sub> ) <sub>34</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>66</sub> /ZnO/SnO <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> Бабкина И.В., Каширин М.А., Ситников А.В., Волочаев М.Н., Мосолов Д.Н.	111

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МЕМРИСТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТА (Co40Fe40B20)x(LiNbO3)100-x Ситников А.В., Калинин Ю.Е., Копытин М.Н., Никонов А.Е., Шакуров А.Р., Рыльков В.В.	113
ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МЕМРИСТОРНЫХ СТРУКТУР Ме/НК/Ме И Ме/НК/Дэ/Ме НА ОСНОВЕ LiNbO <sub>3</sub> Ситников А.В., Калинин Ю.Е., Никонов А.Е., Шакуров А.Р., Бабкина И.В., Рыльков В.В. Алехин А.В.	115
ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРОПЕРЕНОС В МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУТУРАХ (Ni/ZrO <sub>2</sub> ) <sub>72</sub>	117
Смирнов А.н., Стогней О.в. ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУР (Мя/ZrOa)52	110
Смирнов А.Н., Кириллова В.А., Стогней О.В. ИНФРАНИЗКОЧАСТОТНОЕ ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В НАНОКОМПОЗИТЕ	117
$Rb_2ZnCl_4 - SiO_2$	120
Коротков Л.Н., Стекленева Л.С., Короткова Т.Н., Попов И.И., Камынин А.А. ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СИСТЕМЫ [(Co40Fe40B20)34(SiO2)66/C]n	122
Панков С.Ю., Жилова О.В., Гилев П.И., Бабкина И.В., Ситников А.В.	
Session 6. Relaxation and related phenomena in polymers and biomaterials	124
НИЗКОЧАСТОТНАЯ ЛИНАМИКА БИОПОЛИМЕРОВ В СПЕКТРАХ	
МАНДЕЛЬШТАМ-БРИЛЛЮЭНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА	124
<i>Дмитриев А.В., Федосеев А.И., Лушников С.Г.</i>	
ЛИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ В МИКРОСРЕЗЕ	
БИОКОМПОЗИТА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ГРАДИЕНТОВ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОЛЕЙ ТЕМПЕРАТУРЫ	126
Камалова Н.С., Матвеев Н.Н., Евсикова Н.Ю.	
РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ	
УГЛЕВОДОРОДАХ ПОСЛЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОЙ	
МОЩНОСТИ.	128
Макарьев Д.И., Резниченко А.Н., Швецова Н.А., Рыбянец А.Н.	
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ	
ТКАНЯХ ПАЦИЕНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОИМПЕДАНСНОГО АНАЛИЗА.	129
Рыбянец А.Н., Швецов И.А., Швецова Н.А., Колпачева Н.А.	
Session 7. Miscellaneous	132
ИССЛЕЛОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ГИБКОГО ЛАТЧИКА ВЛАГИ С УФ	
ВОССТАНОВЛЕНИЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИЛА ШИНКА	132
Пермяков Л.С., Белых М.А.	
SIMULATION OF THE EFFECT OF ROTATION ON THE NATURAL FREQUENCIES	
OF A CYLINDRICAL RESONATOR OF A CORIOLIS VIBRATORY GYROSCOPE	134
Bataronov I. L., Shunin G. E., Kostrvukov S. A., Peshkov V. V.	-
ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ НА СТРУКТУРУ	
И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА	136
Гребенников А.А., Бавыкин В.В.	
MECHANISM OF FILLER "CORE-SHELL" INCLUSIONS FORMING IN CERMET	
Bi <sub>2</sub> Te <sub>2.1</sub> Se <sub>0.9</sub> +Co COMPOSITES	138
Zhezhu M., Ivanov O.N., Vasil'ev A.E., Yaprintsev M.N.	
КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ВЫСОКИМИ ЗНАЧЕНИЯМИ ТЕРМОЭДС	140
Кабиров Ю.В., Белокобыльский М.В., Попов В.Р., Летовальцев А.О., Пруцакова Н.В.	

141
143
145
147

### **PLENARY LECTURES**

### PHYSICS AND APPLICATION OF FERROELECTRIC DOMAINS. CENTENARY OF FERROELECTRICITY

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

The difference between ferroelectric and magnetic domains, modern methods of domain imaging and the main stages of the domain kinetics are presented. Particular attention is paid to strongly nonequilibrium switching conditions. The results of systematic experimental study of the domain shape are considered. The explanation of obtained effects is based on the analogy between growth of domains and crystals from the liquid phase.

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

Ferroelectrics are often considered as the electric analog of ferromagnets thanks to existence of hysteresis loops, structural phase transitions and domain kinetics in the field. At the same time the screening of depolarizing fields in ferroelectrics which has no analogue in ferromagnets leads to stabilization of metastable domain structures, thus opening the way for domain engineering.

The evolution of domain structures during polarization reversal was studied in single crystals of various uniaxial ferroelectrics. It was shown that the convex polygonal domain shape with walls parallel to the main crystallographic directions were formed for effective screening only. The irregular polygons are formed if screening is ineffective. The rapid recovery of the polygonal shape after domain merging is due to the appearance of the ultrafast domain walls deviating from the main crystallographic directions. To explain the shape of growing domains, we considered: (a) stochastic step nucleation with an equiprobable position of nucleation centers leading to rounded domain shape, (b) determined step generation at the polygon vertices stimulating the shape defined by the crystal symmetry.

Stochastic nucleation at the elevated temperature, due to increase of the bulk conductivity, opened the way to fractal and dendritic domains. The evolution of selfassembled structures has been investigated by high resolution domain imaging and direct observation of domain kinetics. The kinetic approach was used for analysis of obtained results considering the decisive role of the residual depolarizing field caused by bulk screening delay. This field appeared behind a moving domain wall and slowed down the domain growth. The domain shape changes at highly nonequilibrium switching conditions leads to appearance of self-similar domain structures. The simulations of the shape change have been carried out.

The micro- and nano-domain engineering is an important step in the manufacturing of the electro-optical and nonlinear optical devices. The periodically poled crystals allowed to develop the light sources with record frequency conversion

efficiency using the quasi-phase-matching effect. The prospects for domain engineering are very broad. The production of submicron-thick single-crystalline thin films of lithium niobate and lithium tantalate by ion cleavage, opens the possibility for creating nonlinear optical waveguides with submicron domain periods. The development of the domain wall control will be important for nanoelectronics with walls as the active elements.

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

УДК 538.951

### НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИРОДЕ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ, ИХ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Н.П. Кобелев<sup>1</sup>, В.А. Хоник<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Старший научный сотрудник, kobelev@issp.ac.ru <sup>2</sup>Зав. науч.-исслед. лаб. физики некристаллических материалов, v.a.khonik@yandex.ru <sup>1</sup>Институт физики твердого тела РАН <sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный педагогический университет»

Доклад посвящен последовательному изложению новой концепции формирования, дефектной структуры и свойств металлических стекол - межузельной теории, получившей значительное развитие в последние несколько лет.

Ключевые слова: металлические стекла, релаксационные явления, дефекты, межузельная теория.

Описаны предпосылки возникновения и базовые положения межузельной теории, предполагающей, что плавление металлов связано с интенсивной генерацией межузельных дефектов в устойчивой гантельной (расщепленной) форме. Эти дефекты остаются идентифицируемыми структурными элементами расплава. Закалка расплава фиксирует дефектную структуру типа межузельных гантелей в твердом металлическом стекле. Эволюция физических свойств металлического стекла при термообработке (как в области структурной релаксации, так и при кристаллизации) может быть интерпретирована в терминах изменения концентрации дефектов типа межузельных гантелей, вмороженных при закалке расплава.

Рассмотрены экспериментальные данные, посвященные оценке адекватности главных гипотез межузельной теории. Детально проанализирована многосторонняя связь между релаксацией сдвиговой упругости и тепловыми явлениями при разных видах термической обработки металлических стекол. Показано, что имеющиеся экспериментальные данные могут быть хорошо описаны в рамках простого математического формализма межузельной теории. Отмечено, что одним из важнейших результатов этой теории является адекватное описание избыточных термодинамических потенциалов металлических стекол. Рассмотрены проблемы и пути дальнейшего совершенствования межузельной теории.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 20-62-46003.

УДК 539.213:548.5

# АНАЛИЗ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ И НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

С.В. Васильев<sup>1</sup>, Е.А. Свиридова<sup>2</sup>, В.И. Ткач<sup>3</sup> <sup>1</sup>Канд. физ.-мат. наук, ст. научн. сотр., <u>vasils75@gmail.com</u> <sup>2</sup>Канд. физ.-мат. наук, научн. сотр., ksvir@list.ru <sup>3</sup>Д-р физ.-мат. наук, гл. научн. сотр., <u>stalker\_1345@mail.ru</u> ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», Донецк ГО ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», Макеевка

На примере сплава  $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$  рассмотрена методология оценки кинетических и термодинамических параметров, определяющих скорости зарождения и роста кристаллов в металлических стеклах. Обсуждены используемые в литературе подходы к анализу процесса кристаллизации и описаны разработанные авторами аналитические модели, описывающие кинетику кристаллизации стёкол в изотермических и неизотермических условиях.

Ключевые слова: металлические стёкла, кинетика изотермической и неизотермической кристаллизации, теоретические модели, скорости зарождения и роста кристаллов

Оценки скоростей зарождения и роста кристаллов в металлических стёклах помимо прикладного интереса важны с фундаментальной точки зрения, поскольку открывают возможности для установления физической природы влияния легирования на кинетические и термодинамические характеристики сплавов. Несмотря на полувековую историю теоретических и экспериментальных исследований кристаллизации стёкол, многие аспекты эти процессов остаются предметом дискуссий.

В работе приведен критический анализ теоретических подходов, используемых для анализа и описания процессов кристаллизации стёкол в изотермических и неизотермических условиях и оценки значений параметров, контролирующих этот процесс. Показано, что основными недостатками существующих подходов являются некорректный учёт нестационарного характера процесса зарождения и неизотермического характера процесса превращения.

Для корректного учёта нестационарности зарождения было предложено уравнение кинетики кристаллизации [1], представляющее собой комбинацию кинетического уравнения Колмогорова массовой кристаллизации [2] и уравнения Кэщиева, описывающего нестационарное зарождение [3]. Недостатком предложенного уравнения, которое хорошо описывало кинетику кристаллизации типичных металлических стёкол Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> и Fe<sub>40</sub>Co<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub>

12

[1], являлось наличие бесконечного ряда. Однако последующий анализ показал [4], что в зависимости от степени нестационарности процесса зарождения прямой и обратный ряды Кэщиева могут быть заменены только первыми членами разложения, что существенно упростило анализ кинетики изотермической кристаллизации. Применение этого подхода к анализу кристаллизации металлического стекла  $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$ В сочетании с предварительно определённой температурной зависимостью скорости роста U(T) позволило оценить температурную зависимость стационарной скорости зарождения и её изменения в процессе кристаллизации (рис. 1) [5].



Рис. 1. Скорости зарождения *J*(*T*) В

стекле Fe<sub>48</sub>Co<sub>32</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub>: стационарные значения, оцененные по данным *U*(*T*) (●) и рассчитанные в классическом приближении, а также значения в начале (▲) и в конце (▼) кристаллизации [5]



Рис. 2. Сравнение рассчитанных (линии) и экспериментальных (линии + символы) кривых зависимости dX/dT от T для стекла Fe<sub>48</sub>Co<sub>32</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub>, нагретого со скоростью 10 K/мин (а) и 40 K/мин (b)

Проведенный на основе изотермической модели анализ кинетики кристаллизации стёкол в условиях нагрева с постоянной скоростью позволил получить систему уравнений, описывающих изменения доли закристаллизованного объема X(T) для малых и больших степеней отклонения скорости зарождения от стационарных значений. Корректность разработанного подхода подтверждена хорошим согласием рассчитанных без использования подгоночных параметров и экспериментально измеренных кинетических кривых кристаллизации стекла Fe<sub>48</sub>Co<sub>32</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> (рис. 2).

### Литература

1. Vasiliev, S.V. Analysis of the transient behavior of nucleation in the  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  glass / S.V. Vasiliev, V.I. Tkatch, A.S. Aronin, O.V. Kovalenko, S.G. Rassolov // J. Alloys Compds. – 2018. – Vol. 744. – P. 141–145.

2. Колмогоров, А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов / А.Н. Колмогоров // Изв. АН СССР. Сер. матем. – 1937. – № 3. – С. 355–360.

3. Kashchiev, D. Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics / D. Kashchiev // Surface Sci. – 1969. – Vol. 14. – P. 209–220.

4. Vasiliev, S.V. Analysis of the transient behavior of nucleation in the  $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$  glass / S.V. Vasiliev, V.I. Tkatch, A.S. Aronin, O.V. Kovalenko, S.G. Rassolov // J. Alloys Compds. – 2018. – Vol. 744. – P. 141–145.

5. Vasiliev, S.V. The effect of transient nucleation behavior on thermal stability of  $Fe_{48}Co_{32}P_{14}B_6$  metallic glass / S.V. Vasiliev, V.I. Parfenii, A.S. Aronin, E.A. Pershina, V.I. Tkatch // J. Alloys Compds. – 2021. – Vol. 869. – art. 159285.

УДК 537.62

# НАБЛЮДЕНИЕ СКИРМИОНОВ МЕТОДОМ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В Sr<sub>2</sub>MnTiO<sub>6</sub>

Р.М. Еремина<sup>1</sup>, И.В. Яцик<sup>2</sup>, Т.И. Чупахина<sup>3</sup> <sup>1</sup>Ведущий научный сотрудник, REremina@yandex.ru <sup>2</sup>Старший научный сотрудник, i.yatzyk@gmail.com Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН <sup>2</sup>Старший научный сотрудник, chupakhina@yandex.ru ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН

В работе представлены результаты исследования методом магнитного резонанса двойных перовскитов  $Sr_2MnTiO_6$ . В диапазоне температур от 600 до 43К в спектре ЭПР наблюдалась одна обменно суженная линия на g~2, обусловленная ионами  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ , связанными обменными взаимодействиями. Природа ширины линии ЭПР обсуждается. В узком температурном интервале 39-43 К в спектре появляется дополнительная линия с g~13 обусловленная формированием скирмионов, связанная с упорядоченными областями в парамагнитной матрице.

Ключевые слова: скирмион, двойные перовскиты, магнитный резонанс, переменная валентность.

Слоистые оксиды на основе перовскита широко исследуются в последнее время благодаря их интересным электронным и магнитным свойствам, включая колоссальное магнитосопротивление, переход металл-изолятор, гигантский магнитоэлектрический эффект и поведение мультиферроика [1]. Свойства этих соединений сильно зависят от состава, количества слоев, дефицита кислорода и т. д. Перовскиты находят свое применение при изготовлении различных устройств. Перовскит Sr<sub>2</sub>MnTiO<sub>6</sub> вызывает особый интерес, так как обладает высоким значением диэлектрической константой  $\varepsilon$ ' со значением 125000 для частоты 1 кГц и температуры 700К [2].

Поликристаллические порошки перовскита Sr<sub>2</sub>MnTiO<sub>6</sub> были получены прекурсорным методом «solution combustion» с использованием Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, i-Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> и двузамещенного цитрата аммония в качестве комплексообразователя. По количеству изопропилата титана, взвешенного в закрытом бюксе рассчитывали соответствующие навески остальных реагентов. Диоксид марганца растворяли при нагревании в азотной кислоте в присутствии 20% двузамещенного цитрата аммония. Изопропилат титана гидролизовали 70% раствором этилового спирта, затем получившийся продукт растворяли в азотной кислоте. Нитрат стронция растворяли в дистиллированной воде. Все три

раствора смешивали, добавляли оставшийся цитрам аммония. Полученный раствор упаривали до возгорания реакционной массы. Продукт пиролиза подвергали термообработке 973 К для удаления органического вещества. Далее образец дважды отжигали при 1373 К в течение 8 часов с промежуточным измельчением. Процесс фазообразования контролировали рентгенофазовым анализом. Рентгеноструктурный анализ кристаллов выполнен на дифрактометре Rigaku Smart Lab на трубке с Си-анодом в дискретном режиме с шагом 0,04°. По данным рентгеноструктурного анализа (РСА) установлено, что образец является однофазным, не содержит примесей.

Целью данной работы является исследование магнитных и диэлектрических свойств керамики Sr<sub>2</sub>MnTiO<sub>6</sub>.



Рисунок. Температурная зависимость спектров магнитного резонанса в Sr<sub>2</sub>MnTiO<sub>6</sub>

Были измерены спектры ЭПР при температурах 4,5 - 600 К на спектрометре Вruker EMX plus. Во всем диапазоне температур в спектре ЭПР наблюдается одна линия, кроме интервала от 39-43К На рис. представлены полученные спектры ЭПР в интервале температур 36-46 К, где наблюдались две линии ЭПР с эффективными значениями g-фактора  $g_1~2$  и  $g_2~13$ , что обусловлено фазовым магнитным расслоением в Sr<sub>2</sub>MnTiO<sub>6</sub> при данных температурах. Мы связываем наблюдение второй линии с  $g_2~13$  не с наличием примесей в образце, а с образованием коррелированных областей марганца одной валентности, вероятно образующих скирмионы, при переходе в парамагнитное состояние областей, где преобладает марганец другой валентности в узком температурном интервале.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-42-02014.

### Литература

1. Spin-liquid-like state in a spin-1/2 square-lattice antiferromagnet perovskite induced by d10–d0 cation mixing / O. Mustonen, S. Vasala, E. Sadrollahi, K.P. Schmidt, C. Baines, H.C. Walker, I. Terasaki, F.J. Litterst, E. Baggio-Saitovitch, M. Karppinen 1// Nature Communication.-2018.-V. 9.-p. 1085.

2. Microstructural Origin of Magnetic and Giant Dielectric Behavior of  $Sr_2MnTiO_{6-\delta}$ Perovskite Nanocrystals / I. Alvarez-Serrano, M. Angeles Arillo, Mar Garcia-Hernandez, M. L. Lopez, C. Pico, and M. L. Veiga // Journal of the American Ceramic Society/ 2010.-V. 93.-p.2311.

### О ВАКАНСИОННОЙ ПРИРОДЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФОНА ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Б.М. Даринский<sup>1</sup>, С.А. Гриднев<sup>2</sup>, Ю.Е. Калинин<sup>3</sup>
 <sup>1</sup>Д-р физ.-мат. наук, профессор, darinskii@mail.ru
 <sup>2</sup>Д-р физ.-мат. наук, профессор, s\_gridnev@mail.ru
 <sup>3</sup>Д-р физ.-мат. наук, профессор, kalinin48@mail.ru
 <sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»
 <sup>2,3</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

Сделан краткий анализ экспериментальных результатов по высокотемпературному фону внутреннего трения в различных твердых телах. Отмечены общие закономерности поведения высокотемпературного фона внутреннего трения в металлах, стеклах, полимерах, аморфных металлических сплавах: на зависимости внутреннего трения от температуры по обе стороны от температуры замерзания вакансий в кристаллах или температуры стеклования аморфных твердых тел наблюдаются два экспоненциальных участка с разной энергией активации. Наблюдаемое экспоненциальное увеличение фона внутреннего трения с температурой на обоих участках связывается с миграцией вакансий кристаллической решетки и вакансиоподобных дефектов аморфной структуры под действием механических напряжений.

Ключевые слова: внутреннее трение, высокотемпературный фон, вакансионный механизм.

Как многочисленные экспериментальные результаты показали по исследованию температурной зависимости внутреннего трения (ВТ), в кристаллах до температур (0,7-0,8) *T<sub>m</sub>* (*T<sub>m</sub>* – температура плавления) происходит почти линейное возрастание ВТ. Выше этих температур часто наблюдается зависимость  $Q^{-1}(T),$ которая экспоненциальная И называется высокотемпературным фоном внутреннего трения В кристаллах. Экспериментальные результаты по исследованию внутреннего трения (ВТ) в различных твердых телах с аморфной структурой показали, что задолго до температуры стеклования в них также наблюдается экспоненциальный рост ВТ (область так называемой α-релаксации), который как и в кристаллических твердых телах можно отнести к высокотемпературному фону ВТ в этом классе материалов, поскольку аморфное состояние этих систем при более высоких температурах переходит либо в кристаллическое состояние, либо в состояние переохлажденной жидкости.

Для объяснения экспоненциального роста ВТ в кристаллических и аморфных твердых телах в ряде научных работ предлагаются различные механизмы затухания, однако общепризнанной точки зрения на эту проблему пока не существует. Характерной особенностью аморфных твердых тел является наличие избыточного свободного объема (областей пониженной плотности, характеризуемых определенным распределением по размерам), что позволило связать экспоненциальное возрастание внутреннего трения с миграцией вакансиоподобных дефектов аморфной структуры. В настоящей работе в рамках вакансионного механизма ВТ проведен анализ температурных зависимостей

16

внутреннего трения в области высокотемпературного фона некоторых твердых тел, исследованных авторами.

На рисунке представлена температурная зависимость ВТ для аморфного металлического сплава Cu<sub>66</sub>Ti<sub>34</sub>, в которой на высокотемпературный фон ВТ накладывается ассиметричный максимум при T = 690 K, высота которого уменьшается с увеличением частоты механических колебаний по закону  $Q^{-1} \sim 1 / f^{1/2}$ .

В соответствии с вакансионным механизмом низкотемпературный участок α-релаксации внутреннего трения связан с миграцией неравновесных, а высокотемпературный (выше температуры стеклования) – равновесных точечных дефектов аморфной структуры. Величину внутреннего трения в этом случае на низкотемпературном и высокотемпературном участках соответственно (см. рис.) можно описать с помощью следующих выражений:

$$Q^{-1} = Q_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_m}{2kT}\right),$$
 (1)

$$Q^{-1} = Q_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_m/2 + E_v}{kT}\right)$$
(2)

Здесь  $Q_0^{-1}$  – предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры,  $E_m$  – энергия активации подвижного дефекта,  $E_v$  – энергия образования дефектов аморфной структуры, k – постоянная Больцмана, T – температура.



a

Рисунок. Температурные зависимости ВТ аморфного (1-3) и кристаллического (4) сплава Си<sub>66</sub>Ті<sub>34</sub> при частоте механических колебаний: 151 (1); 2175 (2); 2786 (3); 200 (4) Гц

в координатах  $Q^{-1}$  от T (а) и  $\ln Q^{-1}$  от 1/T (б).

На вставке - зависимость высоты максимума BT от  $1/f^{1/2}$ 

В таблице представлена информация о величинах энергий миграции и образования вакансиоподобных дефектов аморфной структуры некоторых аморфных твердых тел.

Таблица

	~			~	1		
-11	Jenruu on	парования и мин	manna paranca	ODODODULIY D	emertop	UPVOTOBLIV	CUCTEM
		разования и ми	рации ваканси	людооныл д	CWCKIOD	IICKUIUDDIA	CRUTCIN
		1	1 '		1		

№ п/п	Система	$E_m$ , эВ	$E_{\nu}, \Im \mathbf{B}$
1	Сплав Си <sub>66</sub> Ті <sub>34</sub>	$0,94 \pm 0,04$	$0,93 \pm 0,04$
2	Полимер Т-107	$0,72 \pm 0,05$	$1,41 \pm 0,06$
3	Пленка BiFeO <sub>3</sub>	$0.80 \pm 0.08$	$0.88 \pm 0.08$

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

### **REGULAR REPORTS** Session 1. Theory of Relaxation phenomena in solids

UDC 538.935, 621.3.049

### MECHANICAL STABILITY OF MULTILAYER POROUS POLYMER SEPARATOR IN LITHIUM-ION BATTERIES

A. Maksimov<sup>1</sup>, O. Maksimova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Professor, Doctor of Sciences, a\_v\_maximov@mail.ru
<sup>2</sup>Head of Lab. of Mathematics and Computer Simulation of Nanostructures, og62@mail.ru Cherepovets State University, Sovetskii Pr. 8, Cherepovets, 162600, Russian Federation

We have used Grosberg-Khokhlov theory of coil-globule transition for description of mechanical properties of porous polymer films in electrolyte solvents. It has been shown that the Young's modulus is maximal at the swelling ratio  $\alpha = 1$  that corresponds to the dry film or the film in  $\Theta$ - solvent. In good solvents, with the increase in the value of  $\alpha$ , the Young's modulus monotonously decreases to zero and film is softened. Unlike from Flory theory, the effect of hardening of porous films (the poroelastic effect) is impossible in any good solvents.

Key words: 2-nd virial approximation, porous film, polymer separator, Young's modulus, swelling ratio, lithium-ion batteries,  $\Theta$ - solvent.

The mechanical stability polymer components may play an important role in the long term performance of different devices [1], e.g. in multilayer porous polymer separators in lithium-ion batteries (LIB). Experimental measurements [2] showed, on the one hand, certain solvents such as dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and ethyl acetate cause marked softening of the separator. On the other hand, the authors [2] failed to explain that in other solvents, such as propylene carbonate and acetonitrile, the separator retains the mechanical properties of the dry film. To explain these results and predict new effects, we have developed in the 2-nd virial approximation a phenomenological theory of the mechanical properties of swollen porous polymer films in electrolyte solvents.

The simplest physics-based model for swelling of non-porous polymers induced by solvents is the "beads on a string" model of Gaussian subchains [3]. In this model, the free energy of a swollen film, containing n polymer coils from N strings (subchains) having the root-mean-square dimensions R, has the form [4]

$$F \equiv \frac{3kTn}{2} \left[ \frac{R^2}{Na^2} + \frac{Na^2}{R^2} + \frac{BN^2}{2\pi R^3} \right],$$
 (1)

where a is the root-mean-square distance between adjacent beads, B is the second virial coefficient, n is the number of chains in the film.

The change in the free energy under uniaxial compressive strain is equal to

$$\Delta F = \frac{3kTn}{2} \Big\{ \alpha^2 [C(\varepsilon, \mu) - 1] + \frac{1}{\alpha^2} \Big[ \frac{1}{C(\varepsilon, \mu)} - 1 \Big] + \frac{BN^{0.5}}{2\pi a^3 \alpha^3} \Big[ \frac{1}{C(\varepsilon, \mu)^{1.5}} - 1 \Big] \Big\},$$
(2)

where  $\alpha$  is swelling ratio,  $\varepsilon$  is the relative strain of the swollen film (along the *z* axis),  $\mu$  is Poisson's ratio, the function  $C(\varepsilon, \mu) = 1 + \frac{2\varepsilon(1-2\mu)+\varepsilon^2(1+2\mu^2)}{3}$ .

The stress along the *z* axis in the film is defined as  $\sigma = (1/V_1) \partial \Delta F / \partial \varepsilon$ , where  $V_1 = \alpha^3 V_0$  and  $V_0$  are the volumes of swollen and dry films, correspondently. If we use equation for the swelling ratio  $\alpha$  in Grosberg-Khokhlov theory of coil-globule transition [3]:  $\alpha^5 - \alpha = 3B\sqrt{N}/4\pi a^3$ , then the stress-strain dependence has the form

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{\alpha^3} A(\varepsilon, \mu) \left[ \alpha^2 \left( 1 - \frac{1}{C(\varepsilon, \mu)^{2.5}} \right) - \frac{1}{\alpha^2} \left( \frac{1}{C(\varepsilon, \mu)^2} - \frac{1}{C(\varepsilon, \mu)^{2.5}} \right) \right], \tag{3}$$

where the function  $A(\varepsilon, \mu) = \frac{3}{2} \frac{a(\varepsilon, \mu)}{d\varepsilon} = 1 - 2 \mu + \varepsilon(1 + 2\mu^2), \sigma_0 = kTv_0$ , and  $v_0 = n/V_0$  is the number of chains (coils) per unit volume of the dry film.

At small strain ( $|\varepsilon| \ll 1$ ), the expansions  $1 - 1/C(\varepsilon, \mu)^2 \cong 4\varepsilon(1 - 2\mu)/3$ ,  $1 - 1/C(\varepsilon, \mu)^{2.5} \cong 5\varepsilon(1 - 2\mu)/3$  are valid, and  $\sigma$  is expressed as

$$\sigma \simeq \frac{\sigma_0}{3\alpha^3} \left[ 1 - 2\,\mu + \varepsilon (1 + 2\mu^2) \right] (1 - 2\mu) (5\alpha^2 - \frac{1}{\alpha^2})\varepsilon, \tag{4}$$

Thus, the Young's modulus of the film in the solvent  $E = d\sigma/d\varepsilon_{\varepsilon=0}$  is equal to

$$E = \frac{E_m}{4\alpha^3} \left( 5\alpha^2 - \frac{1}{\alpha^2} \right), \tag{5}$$

where the maximal value of Young's modulus  $E_m=4\sigma_0(1-2\mu)^2/3$  corresponds to the dry film or the film in  $\Theta$ - solvent, when  $\alpha^* = 1$ . The value  $E_m$  decreases with the increase in Poisson's ratio  $\mu$  from  $E_0=1.33\sigma_0$  (at  $\mu$  =0) to zero (at  $\mu$  = 0.5). For values  $\alpha>1$ , the value of *E* monotonously decreases to zero with the increase in the swelling ratio  $\alpha$  (Fig.1). Thus, the effect of hardening of porous films (the poroelastic effect [4]) in Grosberg-Khokhlov theory is impossible in any good solvents.

Note that the maximal value of Young's modulus  $E_{\rm m}$  in Flory theory occurs at  $\alpha^* = (1.8)^{0.5} \sim 1.34$  (Figure 1b). Thus, the effect of hardening of porous films is possible in some good solvents for that the swelling ratio  $\alpha < \alpha^*$ .



Figure. *a* - the reduced Young's modulus  $E/\sigma_0$  of PP films in different solvents vs. swelling ratio  $\alpha$  in Grosberg-Khokhlov theory for  $\mu = 0.1$  (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4). *b* – the quantity  $e = E/\sigma_0(1-2\mu^2)$  vs. swelling ratio  $\alpha$  in Grosberg-Khokhlov theory (1) and in Flory theory (2)

Thus, the decrease in the elastic modulus of the polypropylene (PP) separator could be due to its swelling in solvents that is confirmed by experimental measurements [2]. The findings of this work allow us to better understand mechanical properties of polymer components for long-term operation LIB due to higher their mechanical stability of polymer in electrolyte environment.

#### References

1. Gerasimov R.A. Computer simulation of the mechanical properties of metamaterials /R.A.Gerasimov, V.A. Eremeyev, T.O. Petrova, V.I. Egorov, O.G. Maksimova, A.V. Maksimov // J. *Phys.: Conf. Ser.* – 2016. – V.738. – 012100.

2. Gor G.Y. Swelling and softening of lithium-ion battery separators in electrolyte solvents / G.Y. Gor, J. Cannarella, C.Z. Leng, A. Vishnyakov, C.B. Arnold //Journal of Power Sources. –2015. – V. 294. – P. 167–172.

3. Grosberg A.Y. Statistical Physics of Macromolecules /A.Y. Grosberg, A.R. Khokhlov. – New York: AIP Press, Jericho, AIP Series in Polymers and Complex Materials, –199. – 342 p.

4. Yan S. Unveiling the environment-dependent mechanical properties of porous polypropylene separators /Yan S., Xiao X., Huang X., Li X//Polymer.– 2014.–V. 55, № 24.– P. 6282-6292.

UDC 537.9

### **ABOUT «RANDOM TEMPERATURE» MODEL OF RELAXORS**

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

<sup>1</sup>Doct. of phys.-math. sci, Prof., wladnic@mail.ru <sup>2</sup>Cand. of phys.-math. sci, Assoc. prof., shandvit@rambler.ru Military Educational and Scientific Centre of the Air Force N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy (Voronezh)

The Burns temperature as a function of the parameters of the structural inhomogeneity region was determined and the freezing temperature of a distinct polar nanoregion was estimated, in the frame of a «random temperature» phenomenological model, proposed to describe the properties of ferroelectric relaxors. It has been shown the account of the temperature dependence of the free energy of the polar region is significant to determine the relation of relaxation frequency on temperature.

Keywords: ferroelectric relaxor, Burns temperature.

The relaxor volume contains the regions with a higher phase transition (PT) temperature  $T_c(\vec{r}) = \Theta + c(\vec{r})$  due to the inhomogeneous chemical composition. The PT temperature  $T_c(\vec{r})$  depends on the size of the inhomogeneous region  $l(\vec{r})$ , shape and deviation  $c(\vec{r})$  from the average temperature  $\Theta$  PT in the sample.

We consider a distinct polar region (PR) with the size  $L_p$  which contains an area of structural inhomogeneity with the size l, namely  $L_p >> l$ . We write the Landau – Ginzburg expansion of free energy for this region near the temperature of the second order PT [1]:

$$F = \int_{V} \left( -\frac{\alpha(\vec{r})}{2} \vec{P}^2 + \frac{\kappa}{2} (\nabla P)^2 \right) dV, \qquad (1)$$

where  $\alpha(\vec{r}) = \alpha_0 (T_c(\vec{r}) - T) = \alpha_0 (\Theta - T) + \alpha_0 c(\vec{r}) = \alpha + \alpha_0 c(\vec{r})$  is the expansion coefficient in series;  $\kappa \approx a^2$  is the correlating constant, *a* is the lattice parameter;  $\vec{P} = \{0, 0, P(x, y, z)\}$  is the polarization vector; *V* is the PR volume. Variation functional (1) on polarization gives the equilibrium equation

$$\kappa \Delta P + \alpha_0 c(\vec{r}) P = -\alpha P. \tag{2}$$

The comparison of the equation (2) with the stationary Schrödinger equation

$$\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi - U(\vec{r})\psi = -E\psi, \qquad (3)$$

for a particle of mass *m* in the potential well  $U(\vec{r})$  allows to notice that the polarization *P* is comparable to the wave function  $\psi$ , and the local maximum height  $c(\vec{r})$  is as well as comparable with the well depth  $U(\vec{r})$ , and temperature coefficient  $\alpha$  – the full particle energy *E*. Then the bound states of the particle are comparable to the local PT, and the transition of the material to the conducting state – the PT in relaxor.

The piecewise polarization function  $P(\vec{r})$  at the boundary of the structural inhomogeneity region inside the PR has to satisfy the conditions of smooth stitching; in the center of the PR, the function  $P(\vec{r})$  should be in agreement with the condition of a maximum; and the polarization should be absent in outside the PR, as it follows from the physical considerations. The smallest eigenvalue of the formulated boundary value problem for an inhomogeneous PR determines the Burns temperature deviation  $\Delta T_d = T_d - \Theta$  depending on area size  $l(\vec{r})$ , height and forms of local ejection  $c(\vec{r})$ .

We have considered three types of «potential wells»: rectangular, parabolic and spherical (Fig. 1), for each of it the analytical polarization distribution has been obtained, which is used to numerically find the deviation  $\Delta T_d$  depending on the mentioned parameters. It should be noted that the non-linear character  $\Delta T_d(l)$  was clearly observed for the bulk case only, and the width of the PT diffuse  $\Delta \Theta(l)$  was significantly lower than for the one-dimensional case.



Figure. The dependences of the Burns temperature deviation  $\Delta T_d = T_d - \Theta$  on the local maximum height  $c = \max_{r \in [0, L_p]} c(\vec{r})$  (a), on the region size l/a (b) for the volume case

The Burns temperature deviation  $\Delta T_d$  for the c=20 K at the region size l = 17-33 ML in TGS model crystal lies between 0-6 K (Fig 1b), which correspond with the value 5.85 K, found in the experiment [2] for the relaxor  $Sr_{0.993}Ca_{0.007}TiO_3$ .

References

1. Landau, L.D. Electrodynamics of continuous media. (V. 8 of course of theoretical physics). / L.D. Landau and E.M. Lifshitz. – Oxford, Pergamon Press, 1960.

2. Bianchi, U. Claster and domain-state dynamics of ferroelectric  $Sr_{1-x}Ca_xTiO_3$  (x=0.007) / U. Bianchi, J. Dec and W Kleemann // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51.– Nº14. – P. 8737–8746.

УДК 538.913, 54-145.4

### INFLUENCE OF SOLVENT CONCENTRATION ON RELAXATION PROPERTIES OF POLYMER SOLUTIONS

V.I. Egorov<sup>1</sup>, O.G. Maksimova<sup>2</sup> <sup>1</sup>Post-graduate student, rvladegorov@rambler.ru <sup>2</sup>Leading Researcher, og62@mail.ru Cherepovets State University

We examine the relaxation of polymer chains dissolved in organic solvents by means of molecular dynamics simulations. A coarse-grained model of polypropylene along with organic solvents (acetone, cyclopentane, propylene carbonate, acetonitrile) was employed. To study the relaxation, we calculated the time dependence of the mean square displacement of solvent molecules and polypropylene monomers. The simulation results show that the relaxation time of the polypropylene decreases when it dissolved. Moreover, the relaxation time of the solvent becomes comparable with the one of polymer chains. The effect of solvents on the temperature of the glass transition is also studied.

Keywords: polymer solutions, molecular dynamics, relaxation time, polypropylene, organic solvents.

The addition of polymer components to Newtonian solvents strongly affects their rheological properties [1]. Particularly, it was shown that the presence of polymer particles in the fluid leads to emergence of two peaks in the flow velocity distribution (Fig. a) [2]. The extensional viscosity of such solutions becomes quite large which can be useful for many industrial applications such as inkjet printing. In this work, we investigated the relaxation properties of polymer solutions by the molecular dynamics method.

We implemented the model of polypropylene based the TRAPP force field which is described in [3]. To simulate the organic solvents, we applied the rigid coarsegrained models with Lennard-Jones and Coulomb interactions [4, 5]. The solutions with different polymer concentrations were built. The simulation was performed by the LAMMPS package.

To estimate the relaxation times of the polymer and the solvents, we calculated the mean square displacement of monomers and solvent's molecules:

$$g(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left| \mathbf{r}_{i}(t) - \mathbf{r}_{i}(t_{0}) \right|^{2}$$

where N is the number of solution atoms or monomers,  $\mathbf{r}_i$  is the radius vector of *i*-th atom (monomer),  $t_0$  is the initial time of the simulation.

Some of the results for polypropylene-acetone solutions are shown in Fig. b. As one can see, the relaxation time of the polypropylene decreases when it dissolved. Furthermore, the shape of the mean square displacement curves of the polymer and the solvent significantly changes compared with ones for the pure components. Consequently, the relaxation times of the solvent and the polymer become comparable.



Figure. (a) The normalized velocity distribution of the dilute polymer solution along the flow direction (b) Time dependence of the mean square displacement of acetone molecules and polypropylene monomers. 1 – pure acetone, 2 – acetone in the solution, 3 – polypropylene in the solution, 4 – pure polypropylene. The concentration of polypropylene in the solvent is 25%.

The temperature of polymer glass transition was estimated by the change in the slope of the energy-temperature curve. We found that the transition temperature decreases with increasing the solvent concentration.

#### References

1. Sur S., Rothstein J. Drop breakup dynamics of dilute polymer solutions: Effect of molecular weight, concentration, and viscosity //Journal of Rheology. – 2018. – Vol. 62. – no. 5. – p. 1245-1259.

2. Egorov V. et al. Stochastic fluid dynamics simulations of the velocity distribution in protoplasmic streaming //Physics of Fluids. – 2020. – Vol. 32. – no. 12. –p. 121902.

3. Kuppa V. K., Veld P. J., Rutledge G. C. Monte Carlo simulation of interlamellar isotactic polypropylene //Macromolecules. – 2007. – Vol. 40. – no. 14. – p. 5187-5195.

4. Muñoz-Muñoz Y. M. et al. Lennard-Jones force field parameters for cyclic alkanes from cyclopropane to cyclohexane //Fluid Phase Equilibria. – 2015. – Vol. 404. – p. 150-160.

5. Mountain R. D. Molecular dynamics simulation of water–acetonitrile mixtures in a silica slit //The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117. – no. 8. – p. 3923-3929.

# ОПИСАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ МАГНЕТИКА МЕТОДАМИ ФРАКТАЛЬНОЙ ГЕОМЕТРИИ

 Е.М. Семенова<sup>1</sup>, Д.В. Иванов<sup>2</sup>, Н.Ю. Сдобняков<sup>3</sup>, М.Б. Ляхова<sup>4</sup>, A.И. Синкевич<sup>5</sup>, А.С. Антонов<sup>6</sup>
 <sup>1</sup>доцент, semenova\_e\_m@mail.ru
 <sup>2</sup>аспирант, dmitrii-ivanov-1994@bk.ru
 <sup>3</sup>доцент, <u>nsdobnyakov@mail.ru</u>
 <sup>4</sup>доцент, Lyakhova.MB@tversu.ru
 <sup>5</sup>аспирант, artem.sinkevich2602@gmail.com
 <sup>6</sup>научный сотрудник, s014451@mail.ru
 ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

В работе представлены результаты исследования поведения фрактальной размерности доменной структуры поверхности монокристалла  $DyFe_{11}Ti$  в процессе релаксации. Проанализированы экспериментальные магнитооптические изображения доменов поверхности после механических напряжений. Показано, что релаксационный процесс на базисной плоскости одноосного магнетика, сопровождающийся трансформацией доменов, может быть охарактеризован временной зависимостью фрактальной размерности D(t), которая имеет экспоненциальный вид.

Ключевые слова: релаксация, фрактальная размерность, доменная структура.

Ha базисной поверхности магнетика с магнитокристаллической анизотропией типа «ось легкого намагничивания» формируется структура дополнительных доменов, которые уменьшают его магнитостатическую энергию. В соединениях DyFe<sub>11</sub>Ti paнее [1] был продемонстрирован эффект влияния механической обработки поверхности на ее доменную структуру (ДС): напряжения изменяют анизотропию поверхностного слоя и для восстановления равновесной ДС требуется длительное время. Релаксацию ДС поверхности к равновесному состоянию можно визуально наблюдать по трансформации доменов, которые регистрируются на одном и том же участке поверхности через разные промежутки времени. На рис. 1 представлены изображения ДС, полученные методом полярного эффекта Керра на базисной плоскости монокристалла DyFe<sub>11</sub>Ti после механической полировки поверхности. На первом снимке (см. рис. 1 а) представлена ДС, полученная через 15 минут после механической полировки. С течением времени (см. рис. 1 б-г) формируется равновесная ДС, типичная для одноосных магнетиков: первыми проступают контуры основных доменов, т.е. появляется лабиринтная ДС, что соответствует максимальным полям рассеяния, а затем становятся различимыми контуры замыкающих доменов. Таким образом, в течение 10 часов восстанавливается равновесная ДС поверхности.

В данном исследовании сравнительный анализ ДС на разных этапах релаксации выполнялся методами фрактальной геометрии. Для этого определялась их фрактальная размерность *D*<sub>L</sub>. Возможность описания магнитной

ДС с помощью аппарата фрактальной геометрии известна достаточно давно [2]. Для определения фрактальной размерности использовалась методика, развитая в работах [3, 4]. На рис. 2 приведена временная зависимость фрактальной размерности ДС для монокристалла  $DyFe_{11}Ti$ . Установлено, что в процессе релаксации наблюдается нелинейный временной рост значения  $D_L$ .







Рис. 2. Временная зависимость фрактальной размерности ДС монокристалла DyFe11Ti

Работа выполнена при поддержке Министерства высшего образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007).

#### Литература

1. Semenova E. Stress-induced magnetic domain structure in  $DyFe_{11}Ti$  compound / E. Semenova, M. Lyakhova., D. Karpenkov et al. // EPJ Web of Conferences. – 2018. – V. 185. – Art. no. 04027. – 4 p.

2. Kreyssig A. Probing fractal magnetic domains on multiple length scales in  $Nd_2Fe_{14}B / A$ . Kreyssig, R. Prozorov, C.D. Dewhurst, P. C. Canfield, R. W. McCallum, A. I. Goldman // Physical Review Letters. – 2009. – V. 102. – I. 4. – P. 047204-1-047204-4.

3. Semenova E.M. Fractal geometry of the nano- and magnetic domain structures of Sm–Co– Cu–Fe ferromagnetic alloy in a high coercive state / E.M. Semenova, D.V. Ivanov, M.B. Lyakhova et al.// Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2021. – V. 85. – I. 9. – P. 955-958.

4. Семенова Е.М. Влияние низкотемпературной обработки на магнитные свойства соединения Sm(Co,Cu,Fe)<sub>5</sub> / Е.М. Семенова, М.Б. Ляхова, Д.В. Иванов, Ю.В. Кузнецова, Д.Ю. Карпенков, А.И. Иванова, А.Ю. Карпенков, А.И. Синкевич, А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 149-161.

# МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА Сu57Zr43

В.В. Ожерельев Доцент, к.ф.-м.н., ozher@mail.ru ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

Методом молекулярной динамики проведено моделирование деформации металлического стекла Cu<sub>57</sub>Zr<sub>43</sub> в условиях одноосного сжатия. С использованием статистикогеометрического анализа на основе построения многогранников Вороного изучена эволюция атомной структуры в области зарождения и распространения полосы сдвига.

Ключевые слова: металлическое стекло, атомная структура, молекулярная динамика, моделирование, пластическая деформация.

Методом молекулярной динамики построена модель атомной структуры металлического стекла Cu<sub>57</sub>Zr<sub>43</sub>, содержащая 500000 атомов. Межатомное взаимодействие описывалось многочастичным потенциалом из работы [1]. Расчетная ячейка имела форму прямоугольного параллелепипеда размерами  $L_x = 59.67$  Å,  $L_y = 238.69$  Å и  $L_z = 476.43$  Å, в направлении оси z были наложены периодические граничные условия.

Деформация модели со средней скоростью  $6 \times 10^7$  с<sup>-1</sup> осуществлялась сжатием вдоль оси z. На полученных зависимостях напряжения  $\sigma$  и потенциальной энергии от величины деформации  $\varepsilon$  наблюдается резкий спад при  $\varepsilon \approx 6 \%$  (рис. 1, а).





С целью изучения процессов локализации пластической деформации, для моделей на различных стадиях сжатия производился расчет квадратичных неаффинных смещений  $D_{min}^2$  [2], которые произошли с момента начала нагружения. На рис. 1, б представлено изображение модели при  $\varepsilon = 6$  %, цвет атомов соответствует значению  $D_{min}^2$ . Из рис. 1 видно, что резкий спад на кривой  $\sigma(\varepsilon)$  связан с локализацией пластической деформации в узкой полосе сдвига, распространяющейся от одной грани образца до другой под углом около 45° к направлению сжатия.

Для изучения закономерностей перестроек атомной структуры рассчитывались зависимости доли многогранников Вороного (МВ) с определенными топологическими индексами от степени деформации (рис. 2).



Рис. 2. Зависимости доли основных типов многогранников Вороного от величины деформации, рассчитанные для области распространения полосы сдвига

Установлено, что процесс образования полосы сдвига, в которой локализуется пластическая деформация металлического стекла, связан с резким уменьшением в области полосы количества MB с индексом (0-0-12), т.е. с разрушением плотноупакованных икосаэдрических атомных конфигураций.

#### Литература

1. Mendelev M.I. Development of suitable interatomic potentials for simulation of liquid and amorphous Cu-Zr alloys / M.I. Mendelev, M.J. Kramer, R.T. Ott et al. // Philosophical Magazine. – 2009. – V. 89. – N. 11. – P. 967 – 987.

3. Falk M.L. Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids / M.L. Falk, J.S. Langer // Phys. Rev. E. – 1998. – V. 57. – N. 6. – P. 7192 – 7205.

### ДИСЛОКАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ МАЛОУГЛОВЫХ ГРАНИЦ НАКЛОНА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ

Ю.А. Померанцев

Канд. физ.-мат. наук, доцент, pomerant\_yu@mail.ru ФГБОУ ВО «Воронежский государственный педагогический университет»

В работе предложена дислокационная модель малоугловых межзеренных границ для оксидных сверхпроводников. Модель формируется стенкой 45<sup>0</sup> дислокаций с осями [001]и границей в плоскости (110). Рассматривается последующее расщепление каждой дислокации в плоскости скольжения с образованием дефекта упаковки между расщепленными дислокациями.

Ключевые слова: малоугловые границы наклона, частичные дислокации, дефект упаковки, высокотемпературные сверхпроводники, плотность критического тока.

Границы зерен в оксидных сверхпроводниках с высокой температурой сверхпроводящего перехода испытывают сильное снижение величины критического тока в поликристаллических образцах ПО сравнению С монокристаллами, что связано большей частью с влиянием механических напряжений границ зерен на высокотемпературную сверхпроводимость [1,2]. Так, недавнее исследование влияния границ зерен на плотность критического высокотемпературных сверхпроводниках [1] основывалось тока В на импульсным лазером путем осаждения экспериментах С пленок на бикристаллические подложки, которые отражали естественные границы зерен.

В предложенной модели дислокационной границы компоненты векторов Бюргерса, связанные с кручением и изгибом, чередуются по знаку от дислокации к дислокации.

Расщепление 45<sup>0</sup> дислокаций в границе, подтверждаемое экспериментальными наблюдениями, предполагается по схеме:

$$\frac{a}{2}[011] \to \frac{a}{6}[121] + \frac{a}{6}[\overline{112}], \tag{1}$$

$$\frac{a}{2}[10\bar{1}] \to \frac{a}{6}[1\bar{1}\bar{2}] + \frac{a}{6}[21\bar{1}]. \tag{2}$$

В первой реакции дефект упаковки образуется в плоскости (100), во второй- в плоскости (010).

В рамках теории упругости в работе рассчитаны упругие энергии дислокационных границ (приходящиеся на единицу длины дислокации), образованных стенками краевых 90<sup>°</sup> дислокаций ( $W_0$ ), нерасщепленными 45<sup>°</sup> дислокациями ( $W_1$ ) и расщепленными 45<sup>°</sup> дислокациями ( $W_2$ ) в зависимости от угла наклона границы  $\theta$ . Графики соответствующих зависимостей приведены на рисунке.

Выполненные в работе расчеты упругих энергий дислокационных границ показывают: при углах разориентации зерен  $\theta > 5^0$  упругая энергия границы наклона из расщепленных 45<sup>0</sup> дислокаций становится меньше энергии границы из 90<sup>0</sup> дислокаций с осью [001] и образующих дислокационную границу в плоскости (110), что позволяет говорить о возможности образования первой в границах наклона оксидных сверхпроводников. Все параметры предложенной дислокационной модели фиксировались в соответствии с литературными данными перед расчетами.



Рисунок. Зависимости нормированных значений упругих энергий дислокационных границ, образованных 45<sup>0</sup> нерасщепленными дислокациями  $W_1 / W_0$  и образованных 45<sup>0</sup> расщепленными дислокациями  $W_2 / W_0$  от угла наклона границы  $\theta$ : (1) – зависимость  $W_1 / W_0$  от  $\theta$ ; (2) – зависимость  $W_2 / W_0$  от  $\theta$ 

#### Литература

1. Eisterer M. Predicting critical currents in grain-boundary limited superconductors/ M. Eisterer // Phys. Rev. B. – 2019. - Vol. 99. 094501.

2. Xue F. Critical Current Density Through Grain Boundaries in High-Temperature Superconductors/ F. Xue, Y. Gu, X. Gou // J. Supercond. Nov. Magn. – 2016. - Vol. 29. – pp. 2711–2716.

# РЕЛАКСАЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ИЗГИБЕ ПЛАСТИН КРЕМНИЯ

В.В. Емцев<sup>1</sup>, В.В. Топоров<sup>2</sup>, Г.А. Оганесян<sup>3</sup>, Д.С. Полоскин<sup>4</sup>, А.А. Арефьев<sup>5</sup>
<sup>1</sup>Ст. науч. сотр., канд. физ.-мат. наук., emtsev@mail.ioffe.ru
<sup>2</sup>Ст. науч. сотр., канд. физ.-мат. наук, toporov@mail.ioffe.ru
<sup>3</sup>Ст. науч. сотр., канд. физ.-мат. наук, gagik.oganesyan@mail.ioffe.ru
<sup>4</sup>Ст. науч. сотр., канд. физ.-мат. наук, dmitrii.poloskin@mail.ioffe.ru
<sup>5</sup>Студент, piterpetreli24661@mail.ru
<sup>1-4</sup>ФТИ им. А.Ф. Иоффе
<sup>5</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова

Впервые методом рамановской спектроскопии определены механические напряжения в поверхностном слое растянутой и сжатой сторон пластин кремния при центросимметричном изгибе кольцевым пуансоном. На растянутой стороне механические напряжения растут пропорционально величине деформации, а на сжатой – только до деформации 0.18%, а затем остаются неизменными. На обеих сторонах пластины имеет место упругая деформация.

Ключевые слова: механические напряжения, центросимметричный изгиб, растяжение, сжатие.

Технология изготовления полупроводниковых приборов и интегральных схем включает в себя процесс термообработки, во время которой возникают механические напряжения, присутствия которых существенно влияют на параметры и качество приборов [1]. Для понимания этой проблемы преднамеренное введение механических напряжений и контролирование их релаксации с применением разных методик представляет практический интерес. Цель настоящей работы заключается в сравнительном изучении механических напряжений, возникающих на сторонах пластин Si при центросимметричном изгибе.

Рамановская является эффективным спектроскопия методом для количественной напряжений И деформаций оценки механических В полупроводниковых пластинах. По сдвигу пика рамановского спектра можно определить величину механического напряжения зная, что сжимающее напряжение приводит к повышению, а растягивающее напряжение к понижению частоты фононной линии.

Объектами исследований служили полированные кремниевые пластины Si(100) толщиной 400 мкм, которые подвергались центросимметричному изгибу кольцевым пуансоном в специальном устройстве. С применением устройства кремниевая пластина испытывает растяжение с одной стороны и сжатие с другой. Рамановские спектры возбуждались излучением твердотельного алюмоиттриевого лазера с длиной волны 532 нм (2.32 эВ) и мощностью 36 мВт. Измерения проведены при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния. Спектры регистрировались до приложения механического напряжения к пластине и после действия механического напряжения. В последнем случае спектры были зарегистрированы как на лицевой поверхности пластины (растянутое состояние), так и с обратной стороны, где было приложено механическое напряжение (состояние сжатие).

Для определения величины механических напряжений на растянутой и сжатой стороне измеряли смещение частоты полосы 520.5 см<sup>-1</sup>, а затем определяли величину напряжения по сдвигу частоты этой полосы в рамановских спектрах [2].

На рисунке представлены зависимости частоты фононов от механического напряжения для растянутой и сжатой сторон пластины. Небольшое количество точек при сжатии обусловлено тем, что при увеличении напряжения изменение частоты фононов прекращается. Этот результат был подтвержден многократно на разных пластинах.



Рисунок. Изменение максимума фононной линии в пластине Si с ростом механического напряжения:

1 (точки) - растяжение ; 2 (квадраты) – сжатие

Таким образом, при центросимметричном изгибе Si деформация на растянутой стороне превышала деформацию сжатой стороны. Можно предположить, что наблюдаемый эффект связан с изменением рельефа деформированной поверхности. Однако отметим, что рамановские спектры с обеих сторон пластины полностью восстанавливаются после снятия нагрузки, то есть поверхность снова становиться плоской.

### Литература

1. Сенько С.Ф. Измерение локальных остаточных напряжений в полупроводниковых кремниевых структурах / С. Ф. Сенько, В. А. Зеленин // Приборы и методы измерений. – 2018. – Т. 9. – Вып. 5. – С. 254-262.

2. Tuschel D. Stress, strain and Raman Spectroscopy / D. Tuschel // Spectroscopy. – 2019. – Т. 34. – Вып. 9. – С. 10-21.

### ПРИЗНАКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ВТОРОГО РОДА ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА Zr65Cu15Al10Ni10

Р.А. Кончаков<sup>1</sup>, А.С. Макаров<sup>2</sup>, В.А. Хоник<sup>3</sup>, Н.П. Кобелев<sup>4</sup>
 <sup>1</sup>Старший научный сотрудник, konchakov.roman@gmail.com
 <sup>2</sup>Старший научный сотрудник, a.s.makarov.vrn@gmail.com
 <sup>3</sup>Зав. науч.-исслед. лаб. ФНМ, v.a.khonik@yandex.ru
 <sup>4</sup>Старший научный сотрудник, kobelev@issp.ac.ru
 <sup>1-3</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный педагогический университет»
 <sup>4</sup>Институт физики твердого тела РАН

Выполнены измерения модуля сдвига металлического стекла Zr<sub>65</sub>Cu<sub>15</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub> от комнатных температур вплоть до начала кристаллизации. На этой основе с использованием общих термодинамических соотношений рассчитаны флуктуационная энтропия и флуктуационная теплоемкость. Выполнена оценка корреляционных радиусов и параметров порядка. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в состоянии переохлажденной жидкости может иметь место фазовый переход 2-го рода.

Ключевые слова: металлическое стекло, модуль сдвига, флуктуационная теплоемкость, параметр порядка, фазовый переход.

Измерения модуля сдвига G выполнялись методом ЭМАП, детали эксперимента аналогичны описанным в работе [1]. Температура стеклования  $T_g$ определялась методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На рис.1 показаны температурные зависимости G(T) для исходного и релаксированного состояний. Черным пунктиром показана сумма электронной и ангармонической компоненты, вычитая которую из модуля сдвига, можно получить релаксационную компоненту  $G_{rel}$ .





Рис. 2. Флуктуационная теплоемкость в исходном и релаксированном состояниях

Согласно [1], минимальная работа  $R_{min}$  по перестройке подсистемы дефектов металлических стекол (МС) определяется величиной  $G_{rel}$ 

$$dR_{\min} = -\frac{N_A V_0}{\beta} dG_{rel}, \qquad (1)$$

где  $V_0$  - характерный объем локальных атомных перестроек в дефектных областях,  $N_A$  - число Авогадро,  $\beta$  - сдвиговая восприимчивость [2].

флуктуационной термодинамики известно, Из что R<sub>min</sub> равна квазиравновесному изменению энергии Гиббса  $\Phi_{f}$ связанному с флуктуационными перестройками. Эти перестройки можно интерпретировать как переходы дефектов из одного квазиравновесного состояния в другое [1]. Исходя из этого, и используя стандартное разложение  $\Phi_f$  по степеням параметра порядка ξ, мы вычислили флуктуационную теплоемкость С<sub>f</sub>, связанную с локальными атомными перестройками при структурной релаксации (рис. 2).

Оказалось, что вблизи  $T_0$ , соответствующей максимумам кривых  $C_f(T)$ , флуктуационная теплоемкость имеет вид  $C_f \Box 1/\sqrt{T_0 - T}$ . На рис.3 эта зависимость показана в двойных логарифмических координатах. На рис.4 показано поведение  $\xi$  вблизи  $T_0$ .



Рис. 3. Флуктуационная теплоемкость в двойных логарифмических координатах

Из рис.3-4 видно, что  $C_f$  и  $\xi$  имеет температурную зависимость, характерную для критических явлений. Характер температурных зависимостей  $C_f$  и  $\xi$  позволяет предположить, что процесс стеклования металлической переохлажденной жидкости в масштабе микрообластей можно описывать в рамках теории фазовых переходов Гинзбурга-Ландау.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 20-62-46003.

### Литература

1. Makarov A.S. Thermodynamic approach for the understanding of the kinetics of heat effects induced by structural relaxation of metallic glasses / A.S. Makarov, G.V. Afonin, A.S. Aronin, N.P. Kobelev, V.A. Khonik // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2022. – V. 34. – P. 125701.

2. Khonik V.A. Metallic glasses: A new approach to the understanding of the defect structure and physical properties / V.A. Khonik, N.P. Kobelev// Metals. – 2019. – V. 9. – P. 605.

# БОЗОННЫЙ ПИК ТЕПЛОЕМКОСТИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО АМОРФНОГО СПЛАВА TiZrHfCuNiBe

А.С. Макаров<sup>1</sup>, Г.В. Афонин<sup>2</sup>, К.В. Захаров<sup>3</sup>, А.Н. Васильев<sup>4</sup>, J.C. Qiao<sup>5</sup>, Н.П. Кобелев<sup>6</sup>, В.А.Хоник<sup>7</sup> <sup>1,2,7</sup> Воронежский государственный педагогический университет <sup>3,4</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова <sup>5</sup>Northwestern Polytechnical University, Xi'an, China <sup>6</sup>Институт физики твердого тела РАН

Выполнены измерения низкотемпературной теплоемкости высокоэнтропийного объемного аморфного сплава TiZrHfCuNiBe, подвергнутого различной предварительной термообработке. На основе результатов специально выполненных калориметрических измерений и измерений нерелаксированного модуля сдвига в рамках межузельной теории показано, что высота бозонного пика линейно увеличивается как с возрастанием величины избыточной энтальпии сплава, так и с увеличением концентрации дефектов межузельного типа.

Ключевые слова: высокоэнтропийные объемные аморфные сплавы, модуль сдвига, бозонный пик теплоемкости, калориметрия.

В рамках межузельной теории (МТ) бозонный пик (БП) теплоемкости вызван резонансными низкочастотными колебательными модами дефектов межузельного типа аморфной матрицы [1]. Низкочастотные моды колебаний дефектов связаны с большой податливостью сдвиговым напряжениям группы атомов вблизи ядра дефекта, что обеспечивает значительное изменение нерелаксированного модуля сдвига при рекомбинации и/или генерации дефектов. Концентрацией дефектов с может определяется выражением

$$c = -\frac{1}{\alpha\beta} \ln \frac{\mu}{G},\tag{1}$$

где  $\alpha, \beta$  – безразмерные параметры сплава (характеристика поля деформации дефекта, сдвиговая восприимчивость),  $\mu/G$  – отношение модуля сдвига кристаллического и аморфного сплава соответственно [1]. Если аморфный сплав содержит определенную концентрацию *с* дефектов межузельного типа, то высота БП  $h_B$  в рамках МТ определяется выражением

$$h_B = \frac{234R}{\Theta_D^3} \left[ 0.09 f\left(\frac{\omega_D}{\omega_R}\right)^3 + \frac{3}{2}\alpha\beta \right] c, \qquad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная,  $\Theta_D, \omega_D$  – температура и частота Дебая соответствующего,  $\omega_R$  – частота резонансных колебаний дефекта, f – число резонансных мод,  $\alpha, \beta$  определены выше [1].





Рис. 1. Высота бозонного пика, определенная экспериментально и рассчитанная с помощью уравнения (2) в зависимости от концентрации дефектов

Рис. 2. Зависимость высоты бозонного пика от величины избыточной энтальпии сплава

На рис.1 приведена зависимость высоты БП  $h_B$  от концентрации дефектов межузельного типа c, определенной с помощью уравнения (1). Показана высота БП  $h_B$ , которая рассчитана с помощью уравнения (2) вместе с определённой на основе экспериментальных измерений низкотемпературной теплоемкости. Видно, что зависимость  $h_B = h_B(c)$  линейна, а расчет с помощью уравнения (2) обеспечивает очень хорошее воспроизведение экспериментальной высоты БП. Следует также подчеркнуть, что наклон зависимости  $h_B = h_B(c)$  составляет  $dh_B / dc = (3,3\pm0,4) \times 10^{-3} \text{Дж/(моль} \times \text{K}^4)$ .

На рис.2 представлена зависимость высоты БП *h*<sub>B</sub> от величины избыточной энтальпии сплава. Избыточная энтальпия сплава была определена на основе экспериментальных данных дифференциальной сканирующей калориметрии при помощи соотношения

$$\Delta H = \frac{1}{\dot{T}} \int_{T_1}^{T_2} \Delta W(T) dT, \qquad (3)$$

где  $\dot{T}$  – скорость нагрева (3 К/мин),  $\Delta W$  – дифференциальный тепловой поток. Линия на рис.2 иллюстрирует линейную аппроксимацию исходных данных по методу наименьших квадратов, которая показывает, что  $h_B = h_B(\Delta H)$  имеет наклон  $dh_B / d\Delta H = 8.8 \times 10^{-9}$  К<sup>-4</sup>. Коэффициент Пирсона составляет 0,991.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда 20-62-46003.

#### Литература

1. Makarov Andrei. Boson heat capacity peak and its evolution with the enthalpy state and defect concentration in a high entropy bulk metallic glass / Andrei Makarov, Gennadii Afonin, Konstantin Zakharov, Alexander Vasiliev, Jichao Qiao, Nikolai Kobelev, Vitaly Khonik // Intermetallics. – 2022. – Vol. 141. – P. 107422.

### LOW-FREQUENCY INTERNAL FRICTION IN THE Na<sub>0.875</sub>Li<sub>0.125</sub>NbO<sub>3</sub> CERAMIC

### L.N. Korotkov<sup>1</sup>, S.A. Gridnev<sup>2</sup>, M.A. Belousov<sup>3</sup>, L.A. Reznichenko<sup>4</sup> <sup>1-3</sup>Voronezh State Technical University, 394026, Voronezh, Russia. <sup>4</sup>Southern Federal University, Research Institute of Physics, Rostov-on-Don, Russia

The temperature and amplitude dependences of internal friction  $Q^{-1}$  and shear modulus *G* for the Na<sub>0.875</sub>Li<sub>0.125</sub>NbO<sub>3</sub> solid solution were studied in the temperature range of 300 - 700 K. It was found that the material undergoes two structural phase transitions near temperatures  $T_1 \approx 620$  K and  $T_2 \approx 559$  K. Both low-temperature phases are ferroelectric one, whereas the phase above the temperature  $T_1$  is paraelectric one. It is shown that the main contribution to mechanical losses below  $T_1$  is related to the motion of domain walls. The  $Q^{-1}$  maxima observed near temperatures  $T_1$  and  $T_2$ are satisfactory described within the framework of the low-frequency fluctuation mechanism of internal friction. The amplitude dependences of  $Q^{-1}$  are in agreement with the Friedel dislocation model.

Keywords: Internal friction, Amplitude dependences, Ferroelectric ceramics, Phase transitions, Domain and Dislocation contributions.

Lead-free piezoelectric materials, due to their environmental friendliness, are currently attracting close attention as an alternative to widely used today the "toxic"  $Pb(Zr,Ti)O_3$  type ferroelectric ceramics. Solid solutions based on NaNbO<sub>3</sub> occupy a leading place among such materials. They are characterized by a large number of structural phase transitions and have a unique combination of physical characteristics, which make these materials interesting for practical use.

The crystal structure and electro-physical properties of  $(Na_{1-x}Li_x)NbO_3$  system are well studied at present in contrast to the elastic and inelastic properties. Therefore, Therefore, this work was devoted to studying the low frequency sound attenuation in  $Na_{0.875}Li_{0.125}NbO_3$  solid solution.

The results of the studies (Fig) have shown that solid Na<sub>0,875</sub>Li<sub>0,125</sub>NbO<sub>3</sub> solution undergo two structural phase transitions within the temperature range of 300 - 700 K. Along with the ferroelectric phase transition near the temperature  $T_1 \approx 620$  K, another structural phase transition was found near the temperature  $T_2 \approx 559$  K.

The  $Q^{-1}$  maxima observed near of both phase transitions are mainly due to the motion of the interphase boundaries and can be satisfactory described in the framework of the low-frequency fluctuation mechanism of internal friction.

The analysis of obtained data revealed that both low-temperature phases are ferroelectric one, whereas the phase that occurs above the temperature  $T_1$  is paraelectric ones. Both phase transitions at  $T_1$  and  $T_2$  are first-order transitions. The volumes of the critical nucleus at both phase transitions estimated as  $V_0 \approx 10^{-23}$  m<sup>3</sup>.

We revealed that the main contribution to mechanical losses in the ferroelectric region, excluding the temperature regions near structural phase transitions is associated with the domain walls kinetics.


Figure. Temperature dependences of shear modulus G (a) and internal friction  $Q^{-1}$  (b) in heating (1) and cooling (2) modes

Besides, a noticeable increase in the value of internal friction with the deformation amplitude of the sample was found. The amplitude dependences of  $Q^{-1}(x_m)$  can be satisfactory described within the framework of Friedel dislocation model. The study showed that the parameter *s*, which characterizes the dependence of internal friction on the deformation amplitude, depends on temperature in the same way as the shear modulus *G*. The abrupt increase in the parameter *s* during the transition to the paraelectric phase is presumably associated with a significant increase in the modulus *G* above  $T_1$  and redistribution of elastic stresses in the sample because of the disappearance of the domain structure.

УДК 539.213.27:548.5

## ВЛИЯНИЕ НАГРЕВА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО СПЛАВА

С.В. Васильев<sup>1</sup>, Т.В. Цветков<sup>2</sup>, Е.А. Свиридова<sup>3</sup>, В.М, Ткаченко<sup>4</sup>, А.С. Аронин<sup>5</sup>, В.И. Ткач<sup>6</sup> <sup>1</sup>Канд. физ.-мат. наук, ст. научн. сотр., vasils75@gmail.com <sup>2</sup>Вед. инженер, tamerlan1925@mail.ru <sup>3</sup>Канд. физ.-мат. наук, научн. сотр., ksvir@list.ru <sup>4</sup>Канд. физ.-мат. наук, ст. научн. сотр., vfti@mail.ua <sup>5</sup>Д-р физ.-мат. наук, зав. лаб., aronin@issp.ac.ru <sup>6</sup>Д-р физ.-мат. наук, гл. научн. сотр., stalker\_1345@mail.ru ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», Донецк ГО ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка

Исследована связь между структурными состояниями, формирующимися в процессе непрерывного нагрева стекла Al<sub>86</sub>Ni<sub>9</sub>Gd<sub>5</sub>, и механическими свойствами частично и полностью закристаллизованных образцов. Установлено, что кристаллизация приводит к немонотонному

изменению свойств и показано, что повышение уровня пластичности закристаллизованных образцов обусловлено формированием сетки кристаллов алюминия.

Ключевые слова: металлическое стекло, нагрев, кристаллизация, структура, микротвёрдость, пластичность.

Металлические стёкла на основе Al, легированные редкоземельными и переходными металлами, и формирующиеся в процессе их частичной кристаллизации нанофазные композитные структуры обладают высокими прочностными свойствами (примерно 900–1000 и 1300–1500 МПа соответственно [1]). Однако практическое применение этих материалов ограничивается низкой склонностью к аморфизации и практически нулевой пластичностью кристаллических структур, образующихся при консолидации быстроохлаждённых материалов.

Целью работы являлось изучение связей между структурными состояниями, образующимися в типичном стекле Al<sub>86</sub>Ni<sub>9</sub>Gd<sub>5</sub> в процессе перехода в кристаллическое состояние в условиях непрерывного нагрева. Структура ленточных образцов толщиной 40 мкм, полученных спиннингованием расплава, изучалась методами рентгенографии, просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии, а термическая устойчивость оценивалась по данным дифференциального термического анализа (ДСК). Механические свойства изучались испытаниями на трёхточечный изгиб и измерениями микротвёрдости.

Сопоставление термограммы ДСК (рис. 1) и рентгенографических данных показало, что кристаллизация стекла  $Al_{86}Ni_9Gd_5$  протекает в две стадии, на первой из которых образуется нанокомпозитная структура, состоящая из нанокристаллов Al, средний размер которых составляет 18 нм и аморфной матрицы, в которой на второй стадии (580–610 K) формируются кристаллы интерметаллидов на основе Al с размерами примерно 32–34 нм. Третий максимум тепловыделения в интервале 615–650 K обусловлен укрупнением кристаллов всех фаз до примерно 100 нм (рис. 2).



Рис. 1. ДСК термограмма стекла Al<sub>86</sub>Ni<sub>9</sub>Gd<sub>5</sub> при 10 К/мин и изменения пластичности по результатам испытаний на трёхточечный изгиб лент, нагретых до различных температур



Рис. 2. Микроструктура образца, нагретого до температуры (675 K) завершения третьей стадии превращения

Установлено, что формирование наномасштабных кристаллов приводит к значительному возрастанию микротвёрдости (от 3,0 до 4,7 ГПа), в то время как огрубление кристаллической структуры на третьей стадии превращения сопровождается снижением твёрдости до 2,9 ГПа. Оценки пластичности термобработанных образцов по кривым «нагрузка-деформация» испытаний на трёхточечный изгиб показали, что процессы структурной релаксации и нанокристаллизации приводят к практически полному охрупчиванию, что согласуется с ранее опубликованными результатами [2]. Однако по мере исчезновения аморфной матрицы и увеличения размеров фазовых составляющих пластичность начинает возрастать до 1% (рис. 1). Аналогичный эффект возрастания пластичности наблюдался в образцах сплава Al<sub>87</sub>Ni<sub>8</sub>La<sub>5</sub>, полученных искровым плазменным спеканием аморфных порошков [3] и объяснялся образованием непрерывной сетки пластичных кристаллов чистого Al. В стекле относительно высокая доля интерметаллидов не позволила  $Al_{86}Ni_9Gd_5$ сформировать такого рода сетку (рис. 2), однако уровень механических свойств, достигнутый в полностью закристаллизованных образцах, свидетельствует о перспективности выбранного направления исследований.

#### Литература

1. Inoue, A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems / A. Inoue // Progr. Mater. Sci. – 1998. – Vol. 43. – P. 365–520.

2. Свиридова, Е.А. Влияние химического состава аморфных сплавов на основе Al на термически индуцированное охрупчивание / Е.А. Свиридова, В.В. Максимов, С.Г. Рассолов, В.К. Носенко, В.И. Ткач // ФТТ. – 2014. – Т. 56, вып. 7. – С. 1304–1311.

3. Scudino, S. High-strength  $Al_{87}Ni_8La_5$  bulk alloy produced by spark plasma sintering of gas atomized powders / S. Scudino, K.B. Surredi, H.V. Nguyen [at. el.] // J. Mater. Res. -2009. -24. - P. 2909-2916.

УДК 538.953

# КИНЕТИКА РЕЛАКСАЦИИ ПЛОТНОСТИ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ СТЕКЛЕ Zr56C028Al16

М.А. Кретова<sup>1</sup>, Р.С. Хмыров<sup>2</sup> А.С. Макаров<sup>3</sup>, В.А. Хоник<sup>4</sup> <sup>1,3,4</sup>Воронежский государственный педагогический университет <sup>2</sup> Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»

Выполнены изотермические измерения модуля сдвига для исследуемого металлического стекла Zr<sub>56</sub>Co<sub>28</sub>Al<sub>16</sub>. Полученные результаты выполненной работы тесно связаны с межузельной теорией.

Ключевые слова: структурная релаксация, металлическое стекло, плотность, модуль сдвига.

Плотность металлических стекол (МС) обычно на 0.3–1% меньше плотности их материнских кристаллов. Рост плотности происходит также при структурной релаксации в некристаллическом состоянии, вызванной

термообработкой. Это явление наблюдается как в процессе нагрева MC, так и при изотермических испытаниях. В рамках межузельной теории кинетика релаксации плотности MC при нагреве описывается соотношением [1]

$$\frac{\Delta\rho(T)}{\rho_{rt}} = \frac{\alpha - 1}{\beta} ln \left[ \frac{\mu_{rt}}{G_{rt}} \frac{G(T)}{\mu(T)} \right],\tag{1}$$

где *G* и  $\mu$  – модули сдвига MC и его материнского кристалла, соответственно, индекс *rt* обозначает комнатную температуру, *T* – абсолютная температура,  $\alpha$  и  $\beta$  – релаксационный объем и сдвиговая восприимчивость, которые могут быть оценены для конкретного MC. В настоящей работе представляется эксперимент по проверке этого соотношения для объемного MC  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ .

Дилатометрические измерения были выполнены на приборе Netzsh DIL 402, измерения модуля сдвига осуществлены методом электромагнитного акустического преобразования. Относительные изменения плотности рассчитывались как  $-\Delta\rho/\rho = \Delta V/V$ , где относительное изменение объема определялось из дилатометрических кривых. Были выполнены измерения модуля сдвига и релаксации объема исследуемого МС в исходном состоянии и после релаксации, осуществляемой нагревом в состояние переохлажденной жидкости. Показано, что в обоих случаях формула (1) дает вполне удовлетворительное соответствие дилатометрическим данным и измерениям модуля сдвига.

Полученные данные подтверждают, что модуль сдвига является важнейшим макроскопическим параметром, контролирующим кинетику релаксации MC.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда №20-62-46003.

#### Литература

1. Makarov A.S. Density and shear modulus changes occurring upon structural relaxation and crystallization of Zr-based bulk metallic glasses: In situ measurements and their interpretation / A.S. Makarov, Yu.P. Mitrofanov, R.A. Konchakov, N.P. Kobelev, K. Csach, J.C. Qiao, V.A. Khonik // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2019. – P. 1-5.

## УДК: 539.213.27 + 539.385

## СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОФАЗНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМООБРАБОТКОЙ И ДЕФОРМАЦИЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА Al<sub>86</sub>Ni<sub>9</sub>Gd<sub>5</sub>

Е.А. Свиридова<sup>1</sup>, С.В. Васильев<sup>2</sup>, Т.В. Цветков<sup>3</sup>, А.И. Лимановский<sup>4</sup>, В.Н. Саяпин<sup>5</sup>, В.М. Ткаченко<sup>6</sup>, В.В. Бурховецкий<sup>7</sup>, А.С. Аронин<sup>8</sup>, В.И Ткач<sup>9</sup>
<sup>1</sup>Канд. физ.-мат. наук, научн. сотр., ksvir@list.ru
<sup>2</sup>Канд. физ.-мат. наук, ст. научн. сотр., vasils75@gmail.com
<sup>3</sup>Вед. инженер, tamerlan1925@mail.ru
<sup>4</sup>Канд. физ.-мат. наук, ст. научн. сотр., alexlim53@mail.ru
<sup>5</sup>Вед. инженер, den\_syaopin@mail.ru
<sup>6</sup>Канд. физ.-мат. наук, ст. научн. сотр., vfti@mail.ua

<sup>7</sup>Научн. сотр., val-bur\_63@mail.ru
 <sup>8</sup>Д-р физ.-мат. наук, зав. лаб., aronin@issp.ac.ru
 <sup>9</sup>Д-р физ.-мат. наук, гл. научн. сотр., stalker\_1345@mail.ru
 ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», Донецк
 ГО ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», Макеевка Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка

Представлены результаты сравнительного анализа структуры и механических свойств образцов с нанокомпозитными структурами, полученными частичной кристаллизацией аморфного сплава Al<sub>86</sub>Ni<sub>9</sub>Gd<sub>5</sub> в условиях линейного нагрева и в процессе деформации методом кручения под высоким давлением. Обсуждены связи между структурными различиями нанофазных композитов и их механическими свойствами.

Ключевые слова: аморфный сплав на основе алюминия, линейный нагрев, кручение под высоким давлением, нанокомпозитные структуры, размер зерна, твёрдость, пластичность.

Практический интерес К сплавам на Al аморфнооснове с нанокристаллическими структурами обусловлен исключительно высоким уровнем прочностных свойств нанокомпозитных структур, которые вследствие низкой склонности алюминиевых сплавов к аморфизации до настоящего времени могут быть получены лишь в образцах относительно малых (≤ 1 мм) размеров. Проведенные в последние годы исследования [1,2] показали возможность использования методов интенсивной пластической деформации для консолидации быстроохлаждённых материалов с сохранением высокого уровня прочностных свойств. Однако для установления закономерностей процесса деформационно-индуцированной нанокристаллизации необходимы дальнейшие исследования.

В работе методами рентгенографии, просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии, испытаний на трёхточечный изгиб и измерения микротвёрдости изучены структура и свойства нанофазных композитов в образцах, полученных консолидацией аморфных лент сплава Al<sub>86</sub>Ni<sub>9</sub>Gd<sub>5</sub> методом кручения под высоким давлением (2–4 оборота под давлением 2 и 4 ГПа) и в процессе нагрева со скоростью 10 К/мин до температуры 479 К.

Рентгенографические исследования деформация показали, ЧТО двухслойных пакетов приводит к полной консолидации лент в дисках диаметром 5 мм и формированию нанокомпозитных структур, содержащих 23-26% нанокристаллов Al со средними размерами около 6 нм, в то время в процессе термически индуцированной кристаллизации В лентах формируются нанокристаллы со средним размером 21 нм и объёмной долей 17%. Анализ электронномикроскопических изображений показал, размеры что нанокристаллов в термообработанном и деформированных образцах хорошо аппроксимируются логнормальными распределениями (рис.), в которых усредненные по объему размеры нанокристаллов близки к рентгенографическим оценкам.



Рисунок. Распределение экспериментально измеренных размеров нанокристаллов Al (гистограмма) в термообработанных (а) и деформированных (б) образцах и логнормальная аппроксимация (линии)

Образцы с нанокомпозитными структурами имели значительно более высокую твёрдость (4,1 и 4,6 ГПа диски и 3,7 ГПа термообработанные ленты) по сравнению с аморфной лентой (2,7 ГПа). Однако термически индуцированная кристаллизация приводит к резкому охрупчиванию образцов (снижению пластичности от 2 до 0,4%), в то время как пластичность консолидированных дисков составляла 1,9 и 2,3%, что обусловлено повышенной концентрацией свободного объёма аморфной матрицы, создаваемого в процессе пластического течения. Комбинация высокой твёрдости, приемлемой пластичности и хорошей свидетельствуют перспективности использования методов адгезии 0 интенсивной пластической деформации для получения объёмных материалов на основе Al с улучшенными механическими свойствами.

#### Литература

1. Yavari, A.R. Nanostructured bulk  $Al_{90}Fe_5Nd_5$  prepared by cold consolidation of gas atomized powder using severe plastic deformation / R. Yavari, W.J. Botta Fihlo, C.A.D. Rodrigues [at.el.] // Scr. Mater. – 2002. – Vol. 46. – P. 711–716.

2. Shpak, A.P. Nanostructured  $Al_{86}Gd_6Ni_6Co_2$  bulk alloy produced by twist extrusion of amorphous melt-spun ribbons / A.P. Shpak, V.N. Varyukhin, V.I. Tkatch [at.el.] // Mater. Sci. Eng. A. – 2006. – Vol. 425. – P. 172–177.

## MECHANISMS OF DIELECTRIC RELAXATION IN PYROCHLORES

M.V. Talanov

Senior researcher, mvtalanov@gmail.com FSAEI HE "Southern federal university"

The work presents the results of a comparative dielectric study of two main groups of pyrochlores: ferroelectrics based on  $Cd_2Nb_2O_7$  crystal and nonferroelectrics based on Bi-containing ceramics and crystals. The mechanisms of dielectric relaxation in the studied pyrochlore crystals and ceramics are discussed.

Key words: Pyrochlore, dielectric relaxation, ferroelectricity, displacive disorder, domainwall freezing.

Crystals with pyrochlore structure are diverse family of materials with the various functional properties including high radiation resistance, ionic conductivity, magnetoresistance, superconductivity and many others. However, despite rich variety of physical properties, there are only a few confirmed examples of the bulk ferroelectrics – all of them refer to  $Cd_2Nb_2O_7$  [1] and to its solutions. Reasons for absence of the long-range ferroelectricity in the vast majority of pyrochlores are discussed in terms of geometrical frustration which leads to the dispalcive disorder of the "ferroelectrically active" cations, in particular in Bi-containing pyrochlores [2-4].

In this report, we compare the studied mechanisms of dielectric relaxation in two main groups of dielectric materials: ferroelectrics based on  $Cd_2Nb_2O_7$  crystal and non-ferroelectrics based on Bi-containing ceramics and crystals. It is shown that  $Cd_2Nb_2O_7$  crystals demonstrate all typical features of the domain-wall "freezing" dynamics [5] instead of the previously suggested relaxor behavior. Dielectric relaxation in Bi-containing pyrochlores can be explained within the temperature-activated Bi-hopping model.

The reported study was funded by Russian Science Foundation (RSF) research projects no. 22-72-10022.

#### References

1. Jona F. Dielectric, X-Ray, and optical study of ferroelectric Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and related compounds / F. Jona, G. Shirane, R. Pepinsky// Phys. Rev. 1953. – V. 92. - P. 903-909.

2. Seshadri R. Lone pairs in insulating pyrochlores: Ice rules and high-k behavior / R. Seshadri // Solid State Sci. 2006. – V. 8. - P. 259-266.

3. Trump B. A. Universal geometric frustration in pyrochlores / B. A. Trump, S. M. Koohpayeh, K. J. T. Livi, J.-J. Wen, K. E. Arpino, Q. M. Ramasse, R. Brydson, M. Feygenson, H. Takeda, M. Takigawa, K. Kimura, S. Nakatsuji, C. L. Broholm and T. M. McQueen// Nature Commun. 2018. – V. 9. - P. 2619.

4. Bush A.A. Relaxor-like behavior and structure features of  $Bi_2Ti_2O_7$  pyrochlore single crystals / A. A. Bush, M. V. Talanov, A. I. Stash, S. A. Ivanov, K. E. Kamentsev // Cryst. Growth Des. 2020. – V. 20. – P. 824-831.

5. Talanov M.V. Domain-wall freezing in Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore single crystal/ M. V. Talanov, A.A.Pavelko, L.S. Kamzina // Materials Research Bulletin. 2022. – V. 145. - P. 111548.

# МИКРОСТРУКТУРА И ДИЭЛЕКРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ГАЛЛИЯ И АЛЮМИНИЯ

О.Н. Сергеева<sup>1</sup>, А.В. Солнышкин<sup>2</sup>, Е.Ю. Каптелов<sup>3</sup>, И.П. Пронин<sup>4</sup>, М.Л. Федосеев<sup>5</sup>, Ш. Ш. Шарофидинов<sup>5</sup>, М.Л. Федосеев<sup>6</sup>, С.А.Кукушкин<sup>7</sup>
<sup>1</sup> К-т физ-мат наук, вед. инженер, о\_n\_sergeeva@mail.ru
<sup>2</sup>Д-р физ-мат наук @mail.ru
<sup>3</sup>К-т физ-мат наук, с,н,с, Kaptelov@mail.ioffe.ru
<sup>4</sup>Д-р физ.-мат. наук, в.н.с., Petrovich@mail.ioffe.ru
<sup>5</sup>К-т физ.-мат. наук, с.н.с., Sh.Shams@mail.ioffe.ru
<sup>6</sup>Инженер 1 категории, fedoseevml@hotmail.com
<sup>7</sup>Д-р физ.-мат. наук, зав.лаб., sergey.a.kukushkin@mail.ru
<sup>1.2</sup>Тверской государственный университет, Тверь, Россия
<sup>3-5</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия,
<sup>6</sup>НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, Россия

<sup>7</sup>Институт Проблем Машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

Исследованы микроструктура и диээлектрические свойства композитных слоев Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, эпитаксиально выращенных на гибридных подложках SiC/Si методом хлорид-гидридной эпитаксии. Обнаружены релаксорные свойства композитов, вызванные межслойной поляризацией.

Ключевые слова: подложки SiC/Si, эпитаксиальные слои AlGaN, релаксорные свойства

Широкозонные полупроводники нитридов алюминия (AlN), галлия (GaN), индия (InN) и их твердые растворы в ближайшее время станут базовыми материалами для создания силовой электроники, лазерных и светодиодных матриц. Вместе с тем, их полярная структура позволяет использовать их для создания пьезоэлектрических и пироэлектрических устройств, стабильно работающих в широком диапазоне температур [1-2].

Недавно развитая оригинальная технология твердотельного замещения кремния углеродом с получением атомно-гладких нанослоев карбида кремния на кремниевой подложке (SiC/(111)Si) [3] позволяет выращивать тонкие эпитаксиальные слои нитридов на таких подложках [4]. В настоящей работе исследовались структура и диэлектрические свойства композитов нитридов алюминия и галлия с различным элементным соотношением Al и Ga (AlGaN), выращенных методом гидрид-хлоридной эпитаксии на подложках SiC/Si. Толщина исследованных структур варьировалась от единиц до десятков микрометров. Кристаллическая структура образцов контролировалась методом рентгеноструктурного анализа  $\theta$ -2 $\theta$  (Rigaru, Ultima IV). Микроструктурные изображения поверхности и торцевых сколов образцов были получены с помощью метода растровой электронной микроскопии (PEM) на установке LIRA 3 (Tescan) (рис. 1). Диэлектрические свойства исследовались с помощью измерителей иммитансов Е7-20 и Е7-30.



Рис.1. РЕМ - изображения торцевых сколов гетероструктур Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N, сформированных на подложках SiC/(110)Si (a) и SiC/(111)Si б)

В результате проведенной работы: a) обнаружено явление процессе роста образования самопроизвольного, слоев, системы В гетеропереходов, состоящих ИЗ периодических расположенных перпендикулярно направлению роста слоев AlGaN различного состава, б) на частотных зависимостях емкости выявлена сильная релаксация емкости у всех исследованных образцов. Обсуждаются причины наблюдаемых явлений.



Рис 2. Частотные зависимости емкости (а) и диэлектрических потерь (б) композитного образца AlGaN

#### Литература

1. Muralt P. Recent progress in materials issues for piezoelectric MEMS. / P. Muralt // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – V. 91, № 5. P. 1385-1425.

2. Muralt P. // Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films / P. Muralt // Reports on Progress in Physics. -2001. - V. 64. P. 1339-1388.

3. Кукушкин С.А. Эпитаксиальный карбид кремния на кремнии. Метод согласованного замещения атомов (обзор). // С.А. Кукушкин, А.В. Осипов // Журнал общей химии. – 2022. Т. 92, № 4. - С. 547–577.

4. Кукушкин С.А. Новый метод получения объемных кристаллов AlN, GaN и AlGaN с использованием гибридных подложек SiC/Si. / С.А. Кукушкин, Ш.Ш. Шарофидинов // Физика твердого тела. - 2019. - Т. 61, № 12, - С. 2338-2343.

# ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФАЗЫ ПЕРОВСКИТА В ТОНКИХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ

С.В. Сенкевич<sup>1</sup>, Е.Ю. Каптелов<sup>2</sup>, А.С. Елшин<sup>3</sup>, В.П. Пронин<sup>4</sup> <sup>1</sup>Научный сотрудник, канд. физ.-мат. наук, SenkevichSV@mail.ioffe.ru ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена» <sup>2</sup>Старший научный сотрудник, канд. физ.-мат. наук, kaptelov@mail.ioffe.ru ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН <sup>3</sup>Научный сотрудник, канд. физ.-мат. наук, elshin\_andrew@mail.ru ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет» <sup>4</sup> Профессор, докт. физ.-мат. наук, pronin.v.p@yandex.ru ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена»

Изучены особенности двухстадийной твердотельной кристаллизации перовскитовой фазы тонких пленок цирконата-титаната свинца, осажденных на подложку Si/SiO<sub>2</sub>/Pt методом ВЧ магнетронного распыления при низкой температуре и затем отожженных при высоких температурах. Обсуждается связь микроструктуры и диэлектрических свойств тонких пленок. Ключевые слова: тонкие пленки, цирконат-титанат свинца, фаза перовскита

Одним из базовых материалов для создания разнообразных устройств микроэлектромеханики являются тонкие сегнетоэлектрические пленки цирконата-титаната свинца Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT). В работе исследовались фазовое состояние, состав и микроструктура поликристаллических тонких пленок PZT, соответствующих области морфотропной фазовой границы. Пленки толщиной 500 нм изготавливались двухстадийным методом ВЧ магнетронного распыления на платинированные кремниевые пластины (осаждение при низкой температуре подложки с последующим отжигом при T<sub>отж</sub> = 530-600 °C). Методами растровой электронной микроскопии, линейной и нелинейной оптической микроскопии изучалась сформированных микроструктура пленок. Для изучения диэлектрических свойств использовался автоматизированный комплекс на базе измерителя иммитанса Е7-20.

Изучались особенности кристаллизации двух типов сферолитовых перовскитовых структур, отличавшихся кольцевой (рис.1, а, в) или лучистой микроструктурой (рис. 1, б, г) [1, 2]. Результаты структурных исследований показали, что процесс кристаллизации таких перовскитовых сферолитов из промежуточной фазы пирохлора протекал в два этапа. На первом этапе (неплотной) происходило образование рыхлой фазы перовскита, сопровождавшейся образованием многочисленных пор (рис. 1, а, б). Поры возникали на границе раздела между фазами, образуя так называемую корку, которая сопровождала фазовую границу при ее движении. На втором этапе происходило формирование более плотной перовскитовой структуры (рис. 1, в, г). На обоих этапах процесс сопровождался уменьшением содержания избыточного свинца. Изучение диэлектрических характеристик тонких пленок

46



Рисунок. Оптические (a,б) и СЭМ (в,г) изображения процесса кристаллизация и рекристаллизация фазы перовскита в отдельных сферолитовых островках (a,б) и образования сплошной перовскитовой фазы в тонких пленках РZT (в, г)

выявило аномальные изменения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь в диапазоне частот 100 Гц - 1 МГц, изменение величин внутреннего поля и самополяризации.

#### Литература

1. Пронин В.П. Особенности формирования перовскитовой фазы в тонких поликристаллических пленках Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> / В.П. Пронин, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – Т.9. – С. 5 – 9.

2. Елшин А.С. Нелинейно-оптическая диагностика поликристаллических тонких пленок цирконата-титаната свинца / А.С. Елшин, И.П. Пронин, С.В. Сенкевич, Е.Д. Мишина // Письма ЖТФ. – 2020. – Т.46. – Вып.8, – С. 32 – 35.

## PHASE TRANSITIONS AND RELAXOR PROPERTIES OF THE SOLID SOLUTIONS $(1-x)BiFeO_3-xANbO_3$ (A - K, Na) WITH x = 0 - 1

D.I. Rudsky<sup>1</sup>, Yu.V. Kabirov<sup>2</sup>, K.P. Andryushin<sup>3</sup>, A.G. Rudskaya<sup>4</sup>, A.R. Lebedinskaya<sup>5</sup>, L.A. Reznichenko<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Postgraduate student, rudskiy@sfedu.ru

<sup>2</sup>Associate Professor, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, uvkabirov@sfedu.ru
 <sup>3</sup>Leading Researcher, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, kpandryushin@gmail.com
 <sup>4</sup>Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, agrudskaya@sfedu.ru
 <sup>5</sup>Head of the Department of Engineering and Construction Disciplines of the Academy of
 Architecture and Arts, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, arlebedinskaya@sfedu.ru
 <sup>6</sup>Chief Researcher, Head of Department, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, lareznichenko@sfedu.ru
 <sup>1-6</sup>Southern Federal University", Rostov-on-Don

In the compositions of the system of the solid solutions  $(1-x)BiFeO_3-xKNbO_3$  at room temperature, the following sequence of the phases was found with increasing of x from 0 to 1:  $R3c \rightarrow Pbnm \rightarrow P4mm \rightarrow Amm2$ , and in the compositions of the system of the solid solutions  $(1-x)BiFeO_3-xNaNbO_3$  at room temperature, depending on x, the following phases are stabilized:  $R3c \rightarrow Pbnm \rightarrow Pm3m \rightarrow P4/mbm \rightarrow Pbcm$ . The solid solutions combining ferro-relaxor and magnetic properties are determined.

Keywords: BiFeO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>, NaNbO<sub>3</sub>, solid solutions, ferroelectric relaxors, multiferroics.

In recent years intensive searches for new materials that combine ferroelectric, magnetic, and relaxor properties have led to studies of various solid solution systems based on the classical multiferroic BiFeO<sub>3</sub> [1–3]. The systems with the substitution of the Bi<sup>3+</sup> ions by the K<sup>+</sup> ions [4] and Na<sup>+</sup> ions [5] are of particular interest. The studies of several compositions of the (1-*x*)BiFeO<sub>3</sub>–*x*KNbO<sub>3</sub> ( $0 \le x \le 0.7$ ) system showed that in the compositions with x = 0.1 and 0.2 at room temperature, ferroelectric properties appear in the form of hysteresis loops, and in the composition with x = 0.1, there is magnetic hysteresis. Preliminary measurements of the dielectric and magnetic properties of the compositions of the (1-*x*)BiFeO<sub>3</sub>–*x*NaNbO<sub>3</sub> [5, 6] allow them to be classified as multiferroics. The analysis of temperature changes in the structures of BiFeO<sub>3</sub> and NaNbO<sub>3</sub> shows that they manifest the effects of the interaction of different order parameters of ferroelastic and ferroelectric character.

The compositions of the solid solutions of the  $(1-x)BiFeO_3-xKNbO_3$  ( $0 \le x \le 1$ with  $\Delta x = 0.1$ ) and  $(1-x)BiFeO_3-xNaNbO_3$  ( $0 \le x \le 0.3$  c  $\Delta x = 0.1$ ;  $0.35 \le x \le 0.65$  with  $\Delta x = 0.05$ ;  $0.7 \le x \le 1.0$  c  $\Delta x = 0.1$ ) systems were synthesized by the solid-phase reactions from the oxides  $Bi_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  and preliminarily synthesized KNbO<sub>3</sub> and NaNbO<sub>3</sub> at  $T_1 = 800$  C,  $\tau = 10$  h, repeated firing of these solid solutions was performed at  $T_2 = 900$  C,  $\tau = 5$  h. The temperature dependences of permittivities at different frequencies were measured using a Wayne Kerr 6500B impedance analyzer. The structural parameters were studied on a DRON-3M X-ray diffractometer (CuK $\alpha$ radiation, Ni filter). The X-ray diffraction patterns were processed using the Powder Cell 2.4 program. Figure shows the temperature dependences of permittivities at different frequencies of the  $(1-x)BiFeO_3-xKNbO_3$  (*a*) and  $(1-x)BiFeO_3-xNaNbO_3$  (*x* = 0.3; 0.5; 0.7) (*b*) samples.



Figure. Temperature dependences of dielectric permitivities of the (*a*)  $(1-x)BiFeO_3-xKNbO_3$  and (*b*)  $(1-x)BiFeO_3-xNaNbO_3$  (x = 0.3; 0.5;0.7) samples at different frequencies

It can be seen that the temperatures of the permittivity maxima strongly depend on the frequency of the measuring field, which indicates the relaxor nature of the phase transitions in all the studied compositions.

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

#### References

1. Smolensky, G.A. Ferromagnetics / G.A. Smolensky, I.E. Chupis // Advances in the Physical Sciences. – 1982. – V. 137, N 3. – P. 415-448.

2. Ianculescu, A. The role of doping on the structural and functional properties of  $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$  magnetoelectric ceramics / A. Ianculescu, F.P. Gheorghiu, P. Postolache, O. Oprea, L. Mitoseriu // J. Alloys and Compounds. – 2010. – V. 504. – P. 420-426.

3. Khomchenko, V.A. Doping strategies for increased performance in BiFeO<sub>3</sub> / V.A. Khomchenko, D.A. Kiselev, M. Kopcewicz, M. Maglione, V.V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann, A.M.L. Lopes, Y.G. Pogorelov, J.P. Araujo, R.M. Rubinger, N.A. Sobolev, J.M. Vieira, A.L. Kholkin // J. Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – V. 321. – P. 1692-1698.

4. Nakashima, Yo. Fabrication and properties of BiFeO<sub>3</sub> – KNbO<sub>3</sub> ceramics / Yo. Nakashima, T. Shimura, W. Sakamoto, T. Yogo // Ferroelectrics. – 2007. – V. 356. – P. 180-184.

5. Raevski, I.P. A new lead-free family of perovskites with diffuse phase transition:  $NaNbO_3$ -based solid solutions / I.P. Raevski, S.A. Prosandeev // J. Phys. And Chem. Of Solids. – 2002. – V. 63. – P. 1939-1950.

6. Raevski, I.P. Studies of magnetic and ferroelectric phase transitions in BiFeO<sub>3</sub> – NaNbO<sub>3</sub> solid solution ceramics / I.P. Raevski, S.P. Kubrin, J.L. Dellis, S.I. Raevskaya, D.A. Sarychev, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin, M.A. Seredkina // Ferroelectrics. – 2008. – V. 371. – P. 113-118.

# **ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА НИТРАТ РУБИДИЯ - ПОРИСТЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ**

С.В.Барышников<sup>1</sup>, А.Ю. Милинский<sup>2</sup>, Е.В. Стукова<sup>3</sup>, А.А. Зеева<sup>4</sup> <sup>1</sup>Д-р физ.-мат. наук, профессор, svbar2003@list.ru <sup>2</sup>Д-р. физ.-мат. наук, доцент, a.milinskiy@mail.ru <sup>3</sup>Д-р физ.-мат. наук, доцент, lenast@bk.ru <sup>4</sup>Аспирант, anutka\_2010.1997@mail.ru <sup>1,2</sup> ФГБОУ ВО «Благовещенский государственный педагогический университет» <sup>3,4</sup> ФГБОУ ВО «Амурский государственный университет»

Приведены результаты исследования линейных и нелинейных свойств нанокомпозита RbNO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Определены времена диэлектрической релаксации выше и ниже температуры фазового перехода 436 К. Показано, что для RbNO<sub>3</sub> в порах матрицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается понижение температуры фазового перехода и изменение времен релаксации.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, нанокомпозит, нитрат рубидия, диэлектрические свойства.

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

Для получения нанокомпозитов использовался химически чистый RbNO<sub>3</sub> и оксидные пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, изготовленные фирмой «TopMembranes Technology» с размерами ячеек 125 нм, диаметром пор 100 нм и толщиной 10 мкм. Внедрение нитрата рубидия в поры производилось из нагретого насыщенного раствора. В качестве эталонных образцов использовались образцы RbNO<sub>3</sub> в виде дисков с диаметром 10 мм и толщиной 1.5 мм, полученные прессованием при давлении  $8*10^3$  кг/см<sup>2</sup>.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'(T)$  и коэффициента третьей гармоники  $\gamma_{3\omega}(T)$  для поликристаллического нитрата рубидия представлены на рис. 1*а*. Фазовый переход наблюдается в процессе нагрева при температуре 439 К и в ходе охлаждения – при 436 К. Коэффициент третьей гармоники имел значение около 1%.

На рис. 1*b* приведены температурные зависимости емкости образца и коэффициента третьей гармоники  $\gamma_{3\omega}(T)$  для композита. Как следует из графиков, для композита температуры фазовых переходов снижаются до 433 К при нагреве

и до 427 К – при охлаждении. Коэффициент третьей гармоники вблизи фазового перехода увеличивается примерно в 2.5 раза.



Рис. 1. Зависимости  $\varepsilon'(T)$  и  $\gamma_{3\omega}(T)$  для объемного RbNO<sub>3</sub> (*a*) и C(*T*) и  $\gamma_{3\omega}(T)$  для нанокомпозита RbNO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*b*), нагрев –заполненные символы, охлаждение – пустые символы

На рис. 2 приведены зависимости tgб от частоты при разных температурах и зависимость времен релаксации от температуры вблизи фазового перехода для нанокомпозита RbNO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Рис. 2. Зависимости tg $\delta(F)$  (*a*) и  $\tau(T)$  (*b*) для композита RbNO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Таким образом, в работе обнаружено, что для RbNO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с диаметром пор 100 нм происходит смещение фазового перехода в низкотемпературную область. Увеличение коэффициента третьей гармоники вблизи фазового перехода может свидетельствовать о том, что уменьшение размеров частиц RbNO<sub>3</sub> до нанометрового диапазона приводит к переходу нитрата рубидия из пироэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние. Резкое уменьшение времен релаксации на фазовом переходе может объясняться изменением проводимости при переходе RbNO<sub>3</sub> в суперионное состояние.

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

#### Литература

1. Bury, P.C. Ionic Diffusion in Solid Thallous and Rubidium Nitrates / P.C. Bury, A.C. McLaren // Phys. Stat. Sol. – 1969. – V. 31. - P. K5-K7.

2. Salhotrae, P.P. Polymorphism of Rubidium Nitrate / P.P. Salhotrae, A.C. Subbarao, P. Venkateswarlu // Phys. Stat. Sol. – 1968. – V. 29. - P. 859-864.

3. Dantsiger, Ya. Dielectric parameters of rubidium nitrate / Ya. Dantsiger // Soviet Phys. - Solid State. - 1966. - V. 7. - P. 1845-1848.

4. Ikeda, S. Nonlinear dielectric constant and ferroelectric-to-paraelectric phase transition in copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene / S. Ikeda, H. Kominami, K. Koyama, Y. Wada // J. Appl. Phys. – 1987. – V. 62. - P. 3339-3342.

УДК 538.9

# СПЕКТР ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ С ПРИМЕСЬЮ ЖЕЛЕЗА

Е.М.Зобов<sup>1</sup>, М.Е.Зобов<sup>2</sup>, С.П.Крамынин<sup>3</sup>, Р.М.Магомадов<sup>4</sup>, С.Н.Цебаев<sup>5</sup>
 <sup>1</sup>Главный ученый секретарь ДФИЦ РАН, zem\_07@mail.ru
 <sup>2</sup>Старший научный сотрудник, marat\_zobov@mail.ru
 <sup>3</sup>Младший научный сотрудник, kraminin@mail.ru
 <sup>4</sup>Профессор кафедры «Общая физика», Rukman20031@yandex.ru
 <sup>5</sup>Старший преподаватель кафедры «Общая физика», ceb-salakh@yandex.ru
 <sup>1-3</sup>Институт физики им.Х.И.Амерханова ДФИЦ РАН, г. Махачкала
 <sup>4,5</sup>ФБГОУ ВО «Чеченский государственный университет им. А.Кадырова», г. Грозный

В работе представлены результаты термической очистки ловушек захвата электронов в кристаллах ниобата лития с примесью железа 0.06%. Характерной особенностью этих ловушек захвата электронов является их малое сечение захвата и это позволяет предположить, что данная ловушка захвата электронов локализована в области неоднородности кристалла с отрицательным электрическим полем.

Ключевые слова: кристалл, ниобат лития, примесь, термостимулированная люминесценция, ловушка захвата электронов, сечение захвата.

В кристаллах ниобата лития с примесью железа 0.06%, исследована термостимулированная люминесценция. Исследования проводились на оптической установке которая состояла из спектрометра ДМР-23 рабочая область которого от 350нм до 1000нм, монохроматического лазера с длиной волны излучения 350 нм и мощностью 200 мВт, ксеноновой лампы с излучением в диапозоне (340-600)нм, фотоэлектрического умножителя Хамаматсу который чувствителен в диапозоне (230-920)нм и азотного криостата, который позволял изменять температуру от 77К до 300К. Форвакуумный насос позволял создавать в криостате вакуум 10<sup>-5</sup>Па. Спектр ТСЛ снимался при температуре 78К,после предварительной засветки кристалла ксеноновой лампой в течении 5минут, вырезая спектр излучения лампы с помощью светофильтра СЗС-23 в диапозоне (350-560) нм[1]. В ТСЛ проявляется электронная ловушка с глубиной Е — (0.19-0.2) эВ. Значения энергии ловушек и сечения захвата электронов при различных температурах приведены в таблице. Как видно из таблицы характерной особенностью этих ловушек является их малое сечение захвата электрона. Для электронных ловушек сечение должно быть порядка 10 минус пятнадцатой степени см в квадрате. Следовательно, мы имеем дело не с природным сечением захвата, эффективным. Малая величина эффективного сечения свидетельствует о том, что ловушка локализована в области неоднородности кристалла с отрицательным коллективным электрическим полем. Поэтому при захвате на ловушку электрону приходится преодолевать энергетический барьер. Величину барьера можно оценить по зависимости — сечения захвата от температуры максимума элементарной полосы ТСЛ. В работе [2] показано, что максимум фотовольтаического тока приходится на  $\lambda = 400$ нм, что соответствует полосе поглощения Fe<sup>+2</sup>.Иследование ЭПР спектров[3] и эффекта Мессбауэра[4] в кристаллах LiNbO<sub>3</sub>: Fe указывает на наличие комплексов Fe<sup>+2</sup> ориентированных вдоль оси [001], причем замещающего Nb<sup>5+</sup>.Имеются данные указывающие на донорный и акцепторий характер комплексов Fe<sup>+2</sup> и Fe<sup>+3</sup> [5]

Таблица

N⁰	E <sub>t</sub> [eV]	St $[cm^2]$	T <sub>m</sub> [K]
1	0.186 ∓0.014	6.693·10 <sup>-18</sup>	101
2	$0.203 \mp 0.03$	3.564 10-18	112
3	0.190 \mp 0.1	1.608 10-19	121
4	$0.200 \mp 0.01$	8.334 10 <sup>-20</sup>	130
5	0.183 ∓ 0.011	5.04110-21	138
6	$0.189 \mp 0.017$	1.837 10-21	150
7	$0.206 \mp 0.06$	1.513 10-21	162
8	0.0854 + 0.08	2.15110-26	194

Результаты термоочистки кристаллов ниобата лития с примесью железа(0.06%)

Расчет энергии центра Fe<sup>2+</sup> [6] дает значение энергии этого центра 3.6эВ, если учесть что ширина запрещенно зоны исследуемого кристалла равна 3,7эв[6], то природа изученных центров захвата электронов пока неясна.

Литература

1. Вейнберг Т.И. Каталог цветного стекла. – М: Издательство «Машиностроение», 1967г.- 400с.

2. В.М.Фридкин. Аномальный фотовольтаический эффект./ В.М.Фридкин, Б.Н.Попов. //Успехи физических наук. - Т.126,вып.4,стр.657-671.1978г.

3. G u  $\eta$  t e  $\Gamma$  P. In: Third Symposium on Semiconducting Ferroelectrics.Rostov-on-Don.

28—30, May 1976 /G u η t e r P., M i c h e r o n F.// Ferroelectrics.- 1977.- V. 18.- P.27.

4. K r a t ζ i g E., K u r ζ H.// Ferroelectrics. – 1976. - V. 13. - P. 295.

5. Тсуя Х.Эффект оптического повреждения в кристаллах ниобата лития легированного ионами переходных металлов. //Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1977. - Т. 41. - С. 740.

6. Магомадов Р.М. Исследование спектров поглощения кристаллов ниобата лития легированных железом. /Магомадов Р.М., Цебаев С.Н., Дельмиханов Р.Р. // Труды международной конференции «Инноватика – 2011».- Ульяновск. - 2011г.- Т 2.- С.36-37.

# DIELECTRIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTION SYSTEMS BASED ON BISMUTH FERRITE AND LEAD FERRONIOBATE MODIFIED WITH GERMANIUM OXIDE

K.M. Zhidel<sup>1</sup>, A.V. Pavlenko<sup>2</sup>, E.I. Sitalo<sup>3</sup>, P.A. Astafev<sup>4</sup>, L.A. Reznichenko<sup>5</sup> <sup>1</sup>Researcher, postgraduate student, Research Institute of Physics, karinagidele@gmail.com <sup>2</sup>Leading Researcher, Research Institute of Physics, Chief Researcher, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, avpavlenko@sfedu.ru

<sup>3</sup>Senior Researcher Research Institute of Physics, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, sitalo@sfedu.ru

<sup>4</sup> Researcher, postgraduate student, 1.6.e.9.w.4.a.9.p@yandex.ru

<sup>5</sup> Chief Researcher, department head, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor,

lareznichenko@sfedu.ru

<sup>1-5</sup>FSAEI HE «Southern Federal University»,

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

The paper presents the investigation results of the dielectric properties for the compositions of ferroelectric ceramics  $(1-x)BiFeO_3-xPbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$  (BFO-PFN) solid solutions with x = 0.3, superstoichiometrically modified with GeO<sub>2</sub> in amounts of (0.5-1.0) wt. %. Solid solutions were obtained using conventional ceramic technology. The modified compositions show temperature regions with a relaxor state on the dielectric spectra.

Keywords: solid solutions, modification, dielectric spectra, multiferroic, ferroelectric relaxor.

The creation of materials based on ferroelectric complex oxides with desired improved properties is an important material science problem, without which it is impossible to satisfy the growing demands of radio electronics.

Modification, i.e. the introduction of small (not more than 10 wt. %) amounts of certain oxides in order to change or study the physical properties of ferroelectric solid solutions is widely used [1]. The modification of oxides solid solutions with a perovskite-type structure has become most widely used due to the wide isomorphism characteristic of this structural type. Modification as a method of creating new materials is of an auxiliary nature [2-3] and is most often used to bring the values of individual parameters to a level that meets certain technical requirements.

In this work, solid solutions of systems based on multiferroics of bismuth ferrite BiFeO<sub>3</sub> (BFO) and lead ferroniobate PbFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (PFN) were used as the basis for modification. The subsequent modification of GeO<sub>2</sub> with germanium oxide was carried out in order to significantly improve the electrical characteristics and create industrial materials.

The objects of study were solid solutions of the binary system  $(1-x)BiFeO_3-xPbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$  (BFO-PFN) with x = 0.3, superstoichiometrically modified with GeO<sub>2</sub> in amounts of (0.5-1.0) wt. %, which was introduced at the stage of mixing the initial reagents. All solid solutions under study were obtained by single or double solid-phase synthesis followed by sintering using conventional ceramic technology. The density of the resulting ceramics was 90% of the theoretical. After grinding, electrodes were

applied to the samples by burning silver paste.

At the first stage, to certify the electrophysical properties of the studied solid solutions, their dielectric properties were measured. In this case, the real and imaginary parts of the complex permittivity ( $\epsilon'$  and  $\epsilon''$ ) and the tangent of the dielectric loss angle (tan  $\delta$ ) of ceramic samples were determined as a function of temperature.

The dielectric studies were carried out in the  $10^2$  to  $10^6$  Hz range in the course of both heating and cooling at a rate of 2 to  $3^{\circ}$ C/min with the aid of a Novocontrol Alpha-A high-performance impedance analyzer (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Hundsangen, Germany). The calculation of the permittivity was carried out according to the capacitance values of a flat capacitor.

Additional studies aimed at analyzing the spectra of dielectric spectroscopy and elucidating the nature of the dielectric response in objects are currently being carried out.

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

#### References

1. Pavlenko A.V. Microstructure and dielectric and piezoelectric properties of  $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$  ceramics modified with  $Li_2CO_3$  and  $MnO_2$  / A.V. Pavlenko, N.A. Boldyrev, L.A. Reznichenko [et al.] // Inorganic Materials. – 2014. – Vol. 50. – No 7. – P. 750-756. – DOI 10.1134/S0020168514070115.

2. Valant M. Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO<sub>3</sub> / M. Valant, A.-K. Axelsson, N. Alford // Chem. Mater. — 2007. — Vol. 19. — P. 5431–5436.

3. Maitre A. Experimental study of the  $Bi_2O_3$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pseudo-binary system / A. Maitre, M. Francois, J.C. Gachon // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. — 2004. — Vol. 25, No 1. — P. 59–67.

УДК 538.935, 538.975

## ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПЬЕЗОРЕЗОНАНСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РЕЛАКСОРЕ РbMg1/3Nb2/3O3

#### А.А. Павелко

#### Ведущий научный сотрудник, aapavelko@sfedu.ru ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

В работе представлены результаты исследования пьезоэлектрической активности неполяризованных керамических образцов классического сегнетоэлектрика-релаксора PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>, индуцированной приложением слабого (субкритического) постоянного электрического поля, в широком диапазоне температур (80...400К). Установлено, что предложенный метод исследования позволяет получать информацию о коллективной динамике локальных полярных областей за счет их связи с упругой подсистемой.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики-релаксоры, магнониобат свинца, пьезоэлектрические свойства, диэлектрическая релаксация.

Острой необходимостью в области исследования релаксорных материалов является улучшение экспериментальных методов для идентификации полярных областей с высокой чувствительностью. Так, в работе [1] при исследовании кристаллов релаксорных сегнетоэлектриков КТа<sub>1-х</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> была впервые продемонстрирована возможность индуцирования пьезоэлектрического резонанса слабым электрическим полем (<50 В/см). Авторы наблюдали резонансные пики на частотных спектрах диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь области температур тангенса угла В выше перехода сегнетоэлектрического фазового Было показано,  $T_{\rm c}$ . что индуцированная выше T<sub>c</sub> макроскопическая поляризация метастабильна и сохраняется в течение длительных периодов времени после удаления электрического поля. Позже авторами были проведены более детальные исследования обнаруженного эффекта в кристаллах той же системы [2], однако дальнейшего развития данная экспериментальная методика не получила.

Другой группой авторов был разработан экспериментальный метод, названный резонансной пьезоэлектрической спектроскопией (RPS), с помощью которого были обнаружены полярные области в керамических образцах PbSc<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (PST), BaTiO<sub>3</sub> и SrTiO<sub>3</sub> [3–5]. Предложенная экспериментальная методика предполагает приложение переменного напряжения амплитудой 1...20 В к неполяризованному образцу, которое, в свою очередь, через пьезоэлектрический эффект возбуждает в образце механические колебания, что пропорциональные деформации, электрическому создает поля полю. Результирующая упругая волна становится резонансной, если ее частота соответствует одной из собственных частот образца. Это делает RPS чувствительным как к макроскопическому, так и к микроскопическому полярному упорядочению, поскольку установление резонансных колебаний чрезвычайно усиливает амплитуду упругих волн. В образцах релаксора PST, кристаллическая структура которых находилась макроскопически в неполярном состоянии, данная методика позволила проследить за динамикой локальных полярных пьезоэлектрически активных областей. При этом, резонансные частоты, детектируемые с помощью RPS, полностью соответствовали резонансным частотам, измеряемым ультразвуковым методом.

В настоящей работе предложено описание экспериментальной методики – резонансной пьезоэлектрической импеданс-спектроскопии (RPIS) – являющейся развитием идей, изложенных в [1], а также представлены результаты исследования индуцированного пьезоотклика в неполяризованных керамических образцах PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> в широком интервале температур (80...400К), применяя протоколы «нагрев в поле», «нагрев без поля – охлаждение в поле» и «охлаждение в поле – нагрев без поля».

На известной *E-T* фазовой диаграмме магнониобата свинца была установлена граница, отделяющая область существования полностью «замороженных» полярных состояний от области, в которой возможно индуцирование резонансного отклика за счет пьезоэлектрического

56

взаимодействия между поляризацией и деформацией. Особо следует отметить, что данная граница находится в области температур, много меньших температур замерзания, определяемых из анализа параллельно исследуемой диэлектрической релаксации, используя эмпирический закон Фогеля-Фулчера, что говорит о недостаточности последнего для описания эволюции полярных состояний в сегнетоэлектриках-релаксорах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № (0852-2020-0032)/(БА30110/20-3-07ИФ), на оборудовании центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики ЮФУ.

#### Литература

1. Pattnaik R., Toulouse J. New dielectric resonances in mesoscopic ferroelectrics // Physical Review Letters. 1997. V. 79 (23), pp. 4677-4680

2. Toulouse J., Cai L., Pattnaik R. K., Boatner L. A. Multiscale dynamics in relaxor ferroelectrics // EPL. 2014. V. 105, p. 17001

3. Aktas O., Salje E. K. H., Crossley S., Lampronti G.I., Whatmore R.W., Mathur N.D., Carpenter M.A. Ferroelectric precursor behavior in  $PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3$  detected by field-induced resonant piezoelectric spectroscopy // Physical Review B. 2013. V. 88, p. 174112

4. Aktas O., Carpenter M.A., Salje E. K. H. Polar precursor ordering in BaTiO<sub>3</sub> detected by resonant piezoelectric spectroscopy // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103, pp. 142902-4

5. Salje E. K. H., Aktas O., Carpenter M. A. Domains within domains and walls within walls: evidence for polar domains in cryogenic SrTiO<sub>3</sub> // Phys.Rev.Lett. 2013. V. 111, pp. 247603-5

## УДК 538.9

## ПРОБЛЕМА ОПИСАНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ МОД В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

С.В. Чучупал<sup>1</sup>, А.А. Волков<sup>2</sup> <sup>1</sup>Научный сотрудник, MirrorMan@yandex.ru <sup>2</sup>Главный научный сотрудник, aavol@bk.ru Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

Обсуждается проблема выбора модели для описания широких релаксационных полос поглощения в спектрах диэлектрического отклика веществ. Приводится пример преодоления трудности описания диэлектрических спектров жидкой воды заменой дебаевского релаксатора переторможенным лоренцевским осциллятором.

Ключевые слова: диэлектрические спектры, проводимость, релаксация Дебая, гармонический осциллятор.

Важную практическую задачу в диэлектрической спектроскопии составляет описание широких релаксационных мод. Для описания спектров диэлектрической проницаемости широко используется простая формула дебаевской релаксации

$$\varepsilon_D(\omega) = \Delta \varepsilon / (1 + i\omega \tau_D), \qquad (1)$$

где  $\Delta \varepsilon$  — диэлектрический вклад,  $\tau_D$  — время релаксации. На хрестоматийном уровне известно, что на частотах выше  $1/\tau_D$  её применение некорректно из-за производимого ею нефизично высокого вклада в проводимость и нарушения этим правила сумм. Причина появления паразитного хвоста кроется в том, что исходное диффузионное уравнение движения для релаксации не учитывает быструю вторую производную координаты по времени.

Диалектический отклик вещества по форме (1) выглядит как мощный ε(ω)колокол диэлектрических потерь. Задачу составляет описание спада потерь на высоких частотах. Типично, для подавления этих потерь предлагаются изощрённые модели: например, в случае жидкой воды модель случайной частотной модуляции [1].

В настоящей работе мы предлагаем подход, радикально упрощающий описание широких спектров, основанный на применении лоренцевского переторможенного осциллятора. Считается, что при сильном затухании частота и затухание осциллятора как независимые параметры теряют смысл. Мы находим путь, заимствованный из физики электролитов, допускающий эффективное применение переторможенного лоренцевского осциллятора взамен дебаевского релаксатора и снимающий проблему интерпретации высокочастотных диэлектрических потерь.

Литература

1. Shiraga K. Reconsideration of the relaxational and vibrational line shapes of liquid water based on ultrabroadband dielectric spectroscopy / K. Shiraga, K. Tanaka, T. Arikawa, S. Saito, Y. Ogawa // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20, No. 41. – P. 26200-26209. УДК 538.91538.95

## ПОТЕНЦИАЛЫ БЛОКОВ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНКИ NaNbO<sub>3</sub>

М.А. Бунин<sup>1</sup>, В.А Ёршин<sup>2</sup>, К.С. Чумаченко<sup>3</sup>, А.В. Павленко<sup>5</sup>, И.П. Раевский<sup>4</sup>
<sup>1</sup>Ведущий научный сотрудник, bunin.m.a@gmail.com
<sup>2</sup>Студент, iorshin2015@yandex.ru
<sup>3</sup>Аспирант, 79034880301@yandex.ru
<sup>4</sup>Главный научный сотрудник, igorraevsky@gmail.com
НИИ физики Южного федерального университета
<sup>5</sup>Зав.лаб. tolik\_260686@mail.ru
Южный научный центр РАН

Рассмотрено происхождение собственного потенциала блоков размером ~ 0.1 мкм<sup>2</sup> на поверхности пленки NaNbO<sub>3</sub> (NNO). Он невелик по сравнению с потенциалами искусственно инжектированных участков (M.A.Bunin et.al. Ferroelectrics, 2022, 590:1, 190), но стабильнее во времени. В рамках предложенной М.Д. Глинчук феноменологической теории самополяризации и электретного состояния в тонких пленках поверхности оценена возможность электретного состояния блоков. Результат сравнивается с данными первопринципных DFT-расчетов и эксперимента по керамике.

Ключевые слова: тонкие пленки, ниобат натрия, потенциал, электрет

Понимание и контроль явлений инжекции, захвата и переноса заряда – одна из важнейших проблем повышения надежности компонентов электронных устройств на основе тонких пленок сегнетоэлектриков. В последние годы резко возрос интерес к экологичным составам на основе ниобата натрия.

Ниобат натрия, NaNbO<sub>3</sub>, известен как ферроик с кристаллической структурой перовскита и сложной последовательностью семи структурных фазовых переходов: неполярное состояние  $\rightarrow$ антисегнетоэлектрик  $\rightarrow$ сегнетоэлектрик. Рассмотрению роли  $O(Pmc2_1)$ и **Р**(*Pbcm*) – фаз в эпитаксиальной деформации несоответствия (ДН; U<sub>m</sub>) пленок NNO посвящены первопринципные DFT-расчеты [1 и ссылки в ней], и эксперимент [2 и ссылки в ней]. В зависимости от ДН возможны три разные фазы, а одна из них, *Pca2*<sub>1</sub> – существует только в очень узком интервале значений U<sub>m</sub> (1.27% ÷ 1.50%). В феноменологическом описании влияния ДН на свойства тонких сэ пленок в ЛГДприближении [3], толщина, при которой происходит переход  $FE \leftrightarrow PE$ , оценивалась параметром h<sub>cr</sub>. При h < h<sub>cr</sub> ДН и пьезо-свойства порождают поверхности внутреннее электрическое нормальное поле Ė.,, некомпенсированная разность которого и коэрцитивного поля Е<sub>0</sub> индуцирует электретоподобное состояние.

Структура и электрические свойства эпитаксиальной [001] пленки NaNbO<sub>3</sub> на слое SrRuO<sub>3</sub> и подложке MgO, полученной методом BЧ- распыления, исследованы в [4]. В [5] та же пленка исследована методом сканирующей зондовой микроскопии. Рельеф ее поверхности образован сонаправленными блоками, некоторые из которых обладают небольшим (~ –(10-20)мВ) собственным потенциалом. Диссипация потенциала при инжекции зондом ACM в участки поверхности (0.5×0.5) мкм<sup>2</sup> при смещениях -1 V, -2 V, -3 V исследована методом силовой микроскопии зонда Кельвина [5]. Этот потенциал спадал в течение нескольких часов. В конце измерений на том же месте, что в исходном состоянии, отчетливо проявлялся собственный отрицательный потенциал блоков [5]. Это означало, что для блоков поверхности диссипация заряда протекала иначе.

В рамках теории [3] рассчитана  $U_m(T)$  - сложная нелинейная функция, изза чего значения ДН могут быть неоднородны и по толщине и латерально. Последнее может обеспечивать неодинаковость свойств блоков по поверхности, что соответствует наблюдаемому отсутствию потенциала у некоторых блоков. Оценка величины внутреннего поля в пленке дала  $E_m \sim -(10-150)$  kV/cm, что согласуется с значениями  $E_C$  от 11 до 50 kV/cm [6]. Эта подтвердило возможность существования внутреннего поля E < 0, объясняющего сдвиг влево петли гистерезиса d33(U<sub>m</sub>) в [5], в согласии с [4], где такой сдвиг петли соответствует сочетанию U<sub>m</sub> > 0 и E<sub>m</sub> < 0. Возможное электретное состояние блоков поверхности объясняет униполярность поверхности пленки ниобата натрия [4] и согласуется с обнаруженными ранее [7] слабыми электретными свойствами в керамике NNO. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ [Государственное задание в сфере научной деятельности, научный проект № 0852-2020-0032 (БАЗ0110/20-3-08ИФ)].

#### Литература

1. K. Patel, S. Prosandeev, Bin Xu, et.al. Properties of (001) NaNbO3 films under epitaxial strain: A first-principles study, PHYSICAL REVIEW B. –2021.-T.103. – 094103 (8).

2. A. V. Pavlenko, D. V. Stryukov, M. V. Vladimirov, et.al. Phase transition between two different orientations of the Q phase in the NaNbO3 thin film, arXiv:2112.04579v1 [cond-mat.mtrl-sci] 8 Dec 2021.-2021.-C.1-11.

3. Glinchuk, M.D.; Morozovska, A.N.; Eliseev, E. A. Ferroelectric thin films phase diagrams with self-polarized phase and electret state Journal of Applied Physics.-2006.-V. 99.-№11.-C.114102(12).

4. А.В. Павленко, Д.В. Стрюков, Н.В. Тер-Оганесян Структура и сегнетоэлектрические свойства гетероэпитаксиальных тонких пленок NaNbO3, полученных методом RF-катодного распыления Письма в ЖТФ. -2020.- Т.46.- С.16-18.

5. M. A. Bunin, V. A. Yorshin, M. D. Miruschenko, et.al. Dissipation of the charge injected into micro-areas at the sodium niobate film surface, Ferroelectrics.-2022.-V. 590.-№ 1.-C. 190-199

6. T. Mino, S. Kuwajima, et al. Piezoelectric Properties of Epitaxial NaNbO3 Thin Films Deposited on (001)SrRuO3/Pt/MgO Substrates Japanese Journal of Applied Physics.- 2007.-T. 46.-№10.- C.6960-6968.

7. S. O. Lisitsina, E. M. Panchenko, I. P. Raevskii, et al., Role of structural point defects in the formation of electret state in perovskite-type oxides, J. Electrostat.-1990.-T. 24.- C. 295-302.

## УДК 538.91538.95

# ДИССИПАЦИЯ ПОТЕНЦИАЛА БЛОКОВ И ИНЖЕКТИРОВАННОГО ЗАРЯДА НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНКИ NaNbO<sub>3</sub>

М.А. Бунин<sup>1</sup>, К.С. Чумаченко<sup>2</sup>, А.В. Павленко<sup>3</sup>, И.П. Раевский<sup>4</sup>
<sup>1</sup> Ведущий научный сотрудник, bunin.m.a@gmail.com
<sup>2</sup>Аспирант, 79034880301@yandex.ru
<sup>4</sup>Главный научный сотрудник, igorraevsky@gmail.com
НИИ физики Южного федерального университета
<sup>3</sup>Зав.лаб., tolik\_260686@mail.ru
Южный научный центр РАН

Рассмотрена диссипация потенциала на поверхности пленки NaNbO3 (NNO), созданного вкладами от искусственно инжектированных участков и блоков поверхности. Для объяснения предложена качественная модель трех компонент действующего на носители поля.

Ключевые слова: тонкие пленки, ниобат натрия, потенциал, электрет

В докладе рассмотрено происхождение небольших собственных потенциалов блоков поверхности пленки NNO и показана возможность их электретной природы.

Эпитаксиальная [001] пленка получена методом ВЧ- распыления в [1], где исследованы ее структура и электрические свойства. В участки (0.5×0.5) мкм<sup>2</sup>

поверхности той же пленки зондом атомного силового микроскопа Veeco Multimode VS инжектировался заряд, а затем методом силовой микроскопии зонда Кельвина исследовалась диссипация потенциала поверхности [2]. Рельеф ее поверхности образован сонаправленными блоками, некоторые из которых обладают небольшим (~ -(10-20)мВ) собственным потенциалом. На участок инжекции попадало 2-3 блока, потенциал которых изменялся намного медленнее, чем инжектированный и отчетливо проявлялся на том же месте в конце измерений.

Учтем потенциал блоков при рассмотрении диссипации инжектированного заряда. В [2] показано, что для описания потенциала инжектированных участков достаточно уравнения Гаусса. Пятно потенциала на поверхности плёнки имеет эллиптическую форму, которая характеризуется отношением длин осей  $\frac{a}{b}$ , а его сечения – функцией Гаусса. Рассчитанное в [2] по данным для *r*-фазы значение этой величины = 2.88, что больше экспериментального почти для всех этапов измерений меньше. Последнее зависит от величины смещения на зонде и изменяется со временем. Это означает, что влияем блоков нельзя пренебрегать.

Действующее на носители поле  $\vec{E}$  представлено суммой трех компонент:  $\vec{E} = \vec{E}_{crst} + \vec{E}_{s} + \vec{E}_{elt}$ , где  $\vec{E}_{crst}$  определяется из кристаллографических соображений о латеральной компоненте поля инжектированного заряда [2], и двух направленных нормально поверхности:  $\vec{E}_{elt}$  - поля «электретных» блоков на поверхности и  $\vec{E}_{s}$  - поля утечки инжектированного заряда в подложку. Размеры пятна определяются латеральной проекцией  $\vec{E}$ . Результирующее поле  $\vec{E}_{elt}$  не обязательно совпадает с  $\vec{E}_{m}$  отдельного блока.  $\vec{E}_{s}$  определяется нормальной проекцией компонент тензора удельной проводимости и зависит от величины остающегося на поверхности инжектированного заряда. Рассмотрено изменение потенциала для всех величин смещений на зонде (-1 V, -2 V, -3 V).

Растекание инжектированного заряда по поверхности создает внешнее поле для электретных блоков, которое ослабевает с течением времени, но поддерживает электретный заряд стабильным, препятствуя его экранированию свободными носителями. Поэтому их потенциал заметен даже после того как потенциал инжектированного заряда уменьшился (более чем) на порядок. Утечка в подложку и латеральное растекание определяют скорость диссипации инжектированного заряда в разные интервалы времени, длительность которых зависит от величины смещения, толщины пленки и расстояния между площадками. На результат латеральной диссипации после завершения основной утечки в подложку влияет заряд, расположенный на расстоянии ~ 4 характерных размеров инжектированной площадки.

Размеры пятна потенциала инжектированного заряда зависят от смещения на зонде, наличия вблизи положительного заряда и электретного потенциала

блоков поверхности. Изменяя первые две причины, можно регулировать время релаксации инжектированного заряда. Утечка в подложку невелика. При небольших смещениях важную роль играет электретная природа заряда блоков поверхности, которая обусловлена неустойчивым misfit ом.

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

#### Литература

1. А.В. Павленко, Д.В. Стрюков, Н.В. Тер-Оганесян. Структура и сегнетоэлектрические свойства гетероэпитаксиальных тонких пленок NaNbO3, полученных методом RF-катодного распыления Письма в ЖТФ. -2020.- Т.46.- С.16-18.

2. M. A. Bunin, V. A. Yorshin, M. D. Miruschenko, et.al. Dissipation of the charge injected into micro-areas at the sodium niobate film surface, Ferroelectrics.-2022.-V. 590.-№ 1.-C. 190-199.

УДК 538.91, 538.95

# К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СТЕПЕНИ КОМПОЗИЦИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ *АВ*<sup>'</sup><sub>1/2</sub>*B*<sup>''</sup><sub>1/2</sub>*O*<sub>3</sub> ИЗ ДАННЫХ ПОРОШКОВОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

О.А. Бунина<sup>1</sup>, В.А. Чичканов<sup>2</sup>, М.А. Бунин<sup>3</sup> <sup>1</sup>Старший научный сотрудник, obunina@gmail.com <sup>2</sup>Студент, chichkanov.2000@mail.ru <sup>3</sup>Ведущий научный сотрудник, bunin.m.a@gmail.com НИИ физики Южного федерального университета

Анализируется методика количественной оценки степени композиционного упорядочения s сложных перовскитов по интенсивностям одиночных сверхструктурных рефлексов. Показано, что такой подход дает корректные значения s только для центросимметричных пространственноых групп. В случае отсутствия центра инверсии определенные значения параметра s будут, скорее всего, выше значений, соответствующих его физическому смыслу.

Ключевые слова: перовскит, упорядочение, дифрактометрия, сверхструктурные рефлексы, структурная амплитуда отражений

Одной из наиболее привлекательных групп объектов для изучения связи структурного упорядочения и макроскопических характеристик образцов являются сложные оксиды семейства перовскита (ОСП).

Настоящая работа сфокусирована на структурных аспектах композиционного упорядочения двойных перовскитов  $AB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ , в которых два различных катиона В' и В'' могут занимать позиции в двух подрешетках В1 и В2, распределение катионов в узлах которых может быть статистическим (Disordered, D) либо упорядоченным (Ordered, O). Среди ОСП  $AB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$  известны и такие, которые могут существовать как в О-, так и в D- состояниях Для таких составов описан промежуточный между О и D характер упорядочения

[1-4].

Термодинамическое описание двойных перовскитов с упорядочивающейся В- подрешеткой использует понятие степени композиционного, или химического упорядочения *s*. Значение s = 1 описывает упорядоченное состояние O, a s = 0 – неупорядочнное состяние D. Промежуточный между O и D характер упорядочения соответствует значениям степени упорядочения 0 < s < 1

Известное и часто применяемое определение физического смысла степени *s* композиционного упорядочения 1:1 двойных перовскитов дается в [1-3]

$$s = 2p - 1 \tag{1},$$

где *p* – вероятность заполнения ионами В' позиций в их «собственной» подрешетке В1. Параметр р входит в структурные амплитуды F(hkl), то есть в интенсивности дифракционных рефлексов.

Одной из ключевых задач в процессе создании материалов является контроль результатов синтеза. Экспериментальное определение параметра s согласно (1) может быть основано на измерении значения фактора р результате полнопрофильного уточнения структуры. Такой метод не подходит для эксперсс- анализа результатов синтеза. Поэтому намного чаще применяется упрощенная экспериментальная методика, требующая менее объёмного эксперимента - определение параметра s по приведенным относительным интенсивностям сверхструктурных рефлексов. Широко используемая оценка [4]:

$$s^{2} = \frac{(I_{ss} / I_{main})_{meas}}{(I_{ss} / I_{main})_{calcorder}}$$
(2)

смысл этого уравнения состоит в анализе относительных интенсивностей сверхструктурных рефлексов Iss; интенсивности в знаменателе, нужны для приведения Iss к общей относительной шкале.

При этом по умолчанию принимается совпадение значений, определенных соотношениями (1) и (2). Никогда не учитывается, что это тождество неочевидно, поскольку. физический смысл параметра *s* в (1) и применяемое для его экспериментального определения соотношение (2) основаны на разных представлениях. Несложный анализ структурных амплитуд приводит к пониманию того, что для центросимметричных групп значения степени композиционного упорядочения s, определенные по формулам (2) и (1), совпадают, а отсутствие центра инверсии обусловливает расхождение между этими величинами. Подробный анализ соответствия значений параметра композиционного упорядочения s двойных перовскитов приведен в нашей работе В.А. Чичканов, О.А. Бунина, М.А. Бунин, - «О погрешности определения степени композиционного упорядочения двойных перовскитов  $AB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$  на основе интенсивностей сверхструктурных рефлексов», представленной на конференцию RPS-25.

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

#### Литература

1. Stenger C.G.F., Scholten F.L. and Burggnaf A.J .// Solid State Comm. - 1979 - V.32, - №11.- P.989-992.

2. Bokov A. A., Shonov V. Y., Rayevsky I. P., Gagarina E. S. and Kupriyanov M.F. Compositional ordering and phase transitions in Pb (Yb0. 5Nb0. 5) O3 //Journal of Physics: Condensed Matter.  $-1993. - T. 5. - N_{2}. 31. - C. 5491.$ 

3. V. P. Sakhnenko and N. V. Ter-Oganessian. Theory of B-cation order–disorder transitions/ Acta Cryst B. - 2018. - V. 74.- N 3. P. -264-273.

4. Setter N., Cross L. E. The contribution of structural disorder to diffuse phase transitions in ferroelectrics //Journal of Materials Science. – 1980. – V. 15. – №. 10. – C. 2478-2482.

УДК 538.91538.95

# О ПОГРЕШНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ КОМПОЗИЦИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $AB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ на ОСНОВЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ СВЕРХСТРУКТУРНЫХ РЕФЛЕКСОВ

В.А. Чичканов<sup>1</sup>, О.А. Бунина<sup>2</sup>, М. А. Бунин<sup>3</sup> <sup>1</sup>Студент, chichkanov.2000@mail.ru <sup>2</sup>Старший научный сотрудник, obunina@gmail.com <sup>3</sup>Ведущий научный сотрудник, bunin.m.a@gmail.com НИИ физики Южного федерального университета

В работе анализируется общепринятая методика количественной оценки параметра s степени композиционного упорядочения двойных перовскитов по интенсивностям одиночных сверхструктурных рефлексов (N. Setter and L. E. Cross, 1980). Показано, что корректные значения s можно получить только для центросимметричной пространственной группы. В случае отсутствия центра инверсии определенные таким способом значения параметра s будут, вероятнее всего, выше значений, соответствующих его физическому смыслу (A.A. Bokov 1993; V.P. Sakhnenko 2018). Эту разницу следует учитывать при анализе свойств двойных перовскитов с разной степенью композиционного упорядочения.

Ключевые слова: перовскит, упорядочение, степень композиционного упорядочения, рентгеновская дифрактометрия, сверхструктурные рефлексы, структурная амплитуда отражений

Проблемы корректности методики определения значений параметра композиционного упорядочения *s* двойных перовскитов, сформулированные в докладе О.А. Буниной, В.А. Чичканова, М.А. Бунина «К определению степени композиционного упорядочения двойных перовскитов  $AB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$  из данных порошковой дифрактометрии» анализируются на примерах ОСП  $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ ,  $CaCr_{1/2}Sb_{1/2}O_3$ .

Структурное состояние двойных перовскитов  $AB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$  с возможным упорядочением в В-подрешетках принято характеризовать термодинамическим

параметром, называемым степенью композиционного, или химического упорядочения,  $0 \le s \le 1$ . Согласно [1-3]:

$$s = 2p - 1 \tag{1}$$

заполнения позиций в одной из двух подрешёток В' и В" атомами одного, определенного сорта, из двух, входящих в состав данного оксида:  $0 \le p \le 0.5$  или  $0.5 \le p \le 1$ .

При экспресс-анализе экспериментальные значения *s* принято определять по относительным интенсивностям сверхструктурных рефлексов [4]:

$$s^{2} = \frac{(I_{ss} / I_{main})_{meas}}{(I_{ss} / I_{main})_{calcorder}}$$
(2)

где  $(I_{ss}/I_{main})$  -отношение интенсивностей сверхструктурного (ss) и одного из основных рефлексов (main) – измеренное (meas) и вычисленное (calc.order).

Поскольку (1) и (2) получены на основе принципиально различных соображений, анализ их соответствия актуален и определяет цель работы.

Для двойных перовскитов задавалась исходная модель структуры и затем анализировались модельные рентгендифракционные данные для разных значений вероятности заполнения позиций *p*.

Показано, что для центросимметричных пространственных групп «экспериментальные» значения (2) совпадают с «теоретическими» (1) во всём допустимом интервале значений *p*.

Также показано, что состояние полного разупорядочения (p = 0.5, s = 0) и частичного упорядочения (0 , <math>0 < s < 1) характеризуется завышенным «экспериментальным» значением степени композиционного упорядочения *s*. Это может быть связано с тем, что существенный вклад в интенсивности сверхструктурных рефлексов вносят смещения атомов в подрешетках A и кислорода.

Максимальное отклонение между значениями степени композиционного упорядочения *s*, полученными на основе соотношений (1) и (2) наблюдается для модельного соединения  $CaCr_{1/2}Sb_{1/2}O_3$ и составляет около 40% вблизи состояния полного разупорядочения.

Результат определяется только наличием/отсутствием в структуре центра инверсии и поэтому справедлив для любых ОСП  $AB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ .

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

#### Литература

1. Stenger C. G. F., Scholten F. L., Burggraaf A. J. Ordering and diffuse phase transitions in Pb (Sc0. 5Ta0. 5) O3 ceramics //Solidstatecommunications. – 1979. – T. 32. – №. 11. – C. 989-992.

2. Sakhnenko V. P., Ter-Oganessian N. V. Theory of order–disorder phase transitions of Bcations in AB' 1/2B" 1/2O3 perovskites //Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. – 2018. – T. 74. – No. 3. – C. 264-273. 3. Bokov A. A. et al. Compositional ordering and phase transitions in Pb(Yb0.5Nb0.5)O3 //Journal of Physics: Condensed Matter. - 1993. - T. 5. - №. 31. - C. 5491.
4. Setter N., Cross L. E. The contribution of structural disorder to diffuse phase transitions in

ferroelectrics //Journal of Materials Science. – 1980. – T. 15. – No. 10. – C. 2478-2482.

## СТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И ПЬЕЗООТКЛИКИ КЕРАМИКИ BiFeO3-PbFe1/2Nb1/2O3-PbTiO3

Н.А., Болдырев<sup>1</sup>, Е.И. Ситало<sup>2</sup>, Л.А. Шилкина<sup>3</sup>, Л.А. Резниченко<sup>4</sup> <sup>1</sup>Старший сотрудник Научно-исследовательского института физики, nboldyrev@sfedu.ru <sup>1</sup>Старший сотрудник Научно-исследовательского института физики, sitalo@sfedu.ru <sup>3</sup>Научный сотрудник Научно-исследовательского института физики, lashilkina@sfedu.ru <sup>4</sup>Главный научный сотрудник Научно-исследовательского института физики, lareznichenko@sfedu.ru

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

Методом твердофазных реакций с последующим спеканием по обычной керамической технологии получены образцы керамики твердых растворов тройной системы (0.4-x)BiFeO<sub>3</sub>-0.6PbFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>-*x*PbTiO<sub>3</sub> (0.075  $\leq x \leq 0.175$ ,  $\Delta x = 0.025$ ). При помощи рентгенографических исследований определен фазовый состав исследуемых объектов. Установлены закономерности формирования структурных и электрофизических свойств керамики. Исследование диэлектрических характеристик выявило поведение, характерное для сегнетоэлектриков-релаксоров, а также наличие устойчивого пьезоэлектрического отклика (свыше 300 пКл/Н) в ряде исследуемых образцов.

Ключевые слова: мультиферроики, твердые растворы, диэлектрические характеристики, фазовая диаграмма, пьезомодуль.

Мультиферроики с сосуществующим электрическим, магнитным или упругим упорядочением в настоящее время являются одними из наиболее интенсивно изучаемых объектов в материаловедении [1] из-за широкого спектра их возможных применений. Феррониобат свинца  $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$  (PFN) ( $T_C \sim 370$ К, *T<sub>N</sub>* ~ 120–150 К) и феррит висмута BiFeO<sub>3</sub> (BF) (*T<sub>C</sub>* ~ 1103 К, *T<sub>N</sub>* ~ 643 К) – одни из представителей данного класса материалов и давно рассматриваются как основа для новых магнитоэлектрических структур. Одной из наиболее перспективных систем является тройная система (1-*x*-*y*)BF-*y*PFN-*x*PT, в которой, согласно литературным данным [2] и нашим предварительным исследованиям присутствует морфотропная область (MO) сосуществующими [3], с ромбоэдрической (Рэ) и тетрагональной (Т) фазами. В связи с этим представляется целесообразным установить закономерности формирования структурных, диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик образцов тройной системы (1-х-у)BF-уPFN-хРТ в области фазовой диаграммы с высоким содержанием PFN, что и стало целью данной работы.

Объектами исследования явились керамические образцы ТР тройной системы (0.4-x)BiFeO<sub>3</sub>-0.6PbFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>-*x*PbTiO<sub>3</sub> (0.075 $\leq x \leq 0.175$ ,  $\Delta x = 0.025$ ), полученные путём двукратного твердофазного синтеза с последующим спеканием по обычной керамической технологии. Рентгенофазовый анализ показал, что все исследуемые твердые растворы кристаллизуются в структуре перовскита. В трех образцах с x = 0.075, 0.125 и 0.175 на рентгенограммах видны следы посторонней фазы, предположительно, пирохлора. Составы с

67

 $0.075 \le x \le 0.15$  кристаллизовались в кубической (К) фазе (с присутствием кластеров тетрагональной (Т) фазы), а состав с x = 0.175 - в Т фазе (рис. 1а).



Рисунок. Концентрационные зависимости параметров и объема кубической (V - (1), a - (2))и тетрагональной (V - (3), c - (4), a - (5)) элементарной ячейки; зависимости  $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$  и tg $\delta(T)$ объектов на частоте f = 50 кГц

На температурных зависимостях  $\varepsilon'/\varepsilon_0$  присутствуют два максимума. В температурном интервале (350÷420) К на малых частотах наблюдается формирование «горба», который при увеличении f трансформируется в первый сильно размытый максимум (рис. 1б). Второй еще более размытый максимум формируется в интервале (550÷750) К. Во всех образцах и первый, и второй максимумы,  $T_{m1}$  и  $T_{m2}$ , сдвигаются в область более высоких температур по мере увеличения f, при этом степень размытия и значения диэлектрической проницаемости в точке максимума у второго значительно выше. Первый максимум на зависимостях  $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ , скорее всего, связан с фазовым переходом из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу (который в образцах  $0.075 \le x \le 0.15$  происходит в кластерах Т фазы). Второй максимум на зависимостях  $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$  связан с эффектами Максвелл-Вагнеровской поляризации и релаксацией носителей зарядов на межзеренных границах. Размытие СЭ — ПЭ перехода может быть следствием усиления кристаллохимического беспорядка из-за встраивания ионов металлов переменной валентности (Fe, Ti) в кристаллическую структуру базового соединения (PFN) и возможности их расселения в нерегулярных позициях и межкристаллитных прослойках. Также у ряда образцов удалось зафиксировать высокие и стабильные по времени пьезоотклики. Максимальные значения пьезомодуля  $d_{33}$  наблюдались в образце 0.25BF-0.6PFN-0.15PT (~ 320 пКл/Н). Полученные данные целесообразно использовать при разработке новых материалов на основе мультиферроиков.

#### Литература

1. Пятаков А.П., Звездин А.К. 2012. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики. УФН, 182, 593.

2. Pang D. et al. 2015. A new multiferroic ternary solid solution system of BiFeO<sub>3</sub>–  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ –  $PbTiO_3$ , J. Eur. Ceram. Soc., 35, 2033

3. Boldyrev N.A. et al. 2019. Structure, microstructure, dielectric and piezoelectric properties of (1-x-y)BiFeO3-xPbFe0.5Nb0.5O3-yPbTiO3 ceramics, Ceramics International, 45(12), 14768.

# ОСОБЕННОСТИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ КЕРАМИКИ НИОБАТА НАТРИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ФАЗАХ

О.В. Малышкина<sup>1</sup>, М.Али<sup>2</sup> <sup>1</sup>Профессор, Olga.Malyshkina@mail.ru <sup>2</sup>Аспирантка, maisalihasan@gmail.com <sup>1,2</sup>ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» <sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Тверской государственный медицинский университет»

В работе представлены результаты исследования влияния температуры синтеза материала ниобата натрия на диэлектрические свойства керамики на его основе. Установлено, что в случае одиночного синтеза сегнетоэлектрическая Q фаза переходит в R фазу при той же температуре (360°C), что и антисегнетоэлектрическая P фаза. Вид дисперсионных зависимостей  $\varepsilon''(\varepsilon')$  и характер релаксационных механизмов определяется как числом предварительного синтеза материала ниобата натрия, так и температурой (т.е. структурной фазой материала).

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, ниобат натрия, бессвинцовые материалы, диэлектрическая проницаемость, релаксационные процессы.

В настоящей работе методом диэлектрической спектроскопии исследованы релаксационные процессы в образцах керамики ниобата натрия NaNbO<sub>3</sub> (NN), в температурном интервале от 25 до 650°С. Твердофазный синтез материала для получения керамики NN осуществлялся тремя различными способами: одиночный синтез при температуре 650°С (NN650) или 700°С (NN700); и двойной синтез, оба при 700°С (NN700-700).

Научный интерес к керамике NN вызван тем, что синтетический NN имеет семь различных структурных фаз [1], а в температурном интервале от 25 до 360°С сосуществование сегнетоэлектрической возможно фазы И антисегнетоэлектрической фазы *P*, зависящее от условий синтеза [2]. Ранее нами было показано [3], что образцы керамики NN, полученные в результате синтеза материала обладают при комнатной температуре одиночного сегнетоэлектрическими свойствами. Авторами [1] не указана верхняя граница Q поскольку, на температурных зависимостях диэлектрической фазы, но, проницаемости у образцов NN650 и NN700 (рис. 1a, б) при T ~ 360°C наблюдается выраженный максимум, естественно четко предположить существование при этой температуре структурного перехода ИЗ сегнетоэлектрической *Q* фазы в *R* фазу. У образца NN700-700 максимум при  $T \sim 360^{\circ}$ C отсутствует, и на отдельных частотах имеет место при  $T \sim 400^{\circ}$ C. Отрицательный минимум, наблюдаемый на частоте 10 МГц, вызван резонансом – антирезонансом имеющем место на частотах выше 1 МГц.

Построение диаграмм дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости показало зависимость от температуры релаксационных механизмов, в частности частоты перехода от линейной дисперсии к дисперсии, описываемой «классическим» уравнением Гаврильяка – Негами. Анализ



линейной дисперсии проводился с использованием эмпирического приема по диаграммам электрического модуля  $\beta''(\beta')$  (рис. 1).

Рисунок. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (слева) и диаграммы линейной дисперсии (справа) образцов NN650 (а), NN700 (б) NN700-700 (в)

#### Литература

1. Mitchell R.H. The crystal structure of lueshite at 298 K resolved by high-resolution time-of-flight neutron powder diffraction / R.H. Mitchell, B.J. Kennedy, K.S. Knight // Physics and Chemistry of Minerals. -2018. -V. 45. -N. 1. -P. 77-83.

2. Johnston K.E. The polar phase of NaNbO<sub>3</sub>: a combined study by powder diffraction , solid state NMR, and first principles calculations / K.E. Johnston, C.C. Tang, J.E. Parker, K.S. Knight, P. Lightfoot // J Am Chem Soc. -2010. - V. 132. - P. 8732-8746.

3. Малышкина О.В. Особенности поляризации пьезоэлектрической керамики на основе ниобата натрия / О.В. Малышкина, М. Али, А.И. Иванова, И.А. Чернышова, Д.В. Мамаев // Физика твердого тела. – 2021. – Т. 63. – Вып. 11. – С. 1890–1894.

# ОСОБЕННОСТИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ КЕРАМИКИ СВN30 В РАЙОНЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

О.С. Гусева<sup>1</sup>, О.В. Малышкина<sup>2</sup>, И.Л.Кислова<sup>3</sup> <sup>1</sup>Старший преподаватель, 4ikulaeva@mail.ru <sup>2</sup>Профессор, Olga.Malyshkina@mail.ru <sup>3</sup>Доцент, inkis3333@mail.ru <sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Тверской государственный медицинский университет» <sup>2,3</sup>ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

В работе представлены результаты исследования релаксационных процессов керамики ниобата бария-кальция, проведенных на основе анализа дисперсионных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости в температурном интервале, включающем точку Кюри. Установлено, что нестабильное поведение комплексной диэлектрической проницаемости, свойственное сегнетоэлектрическим керамикам на низких частотах, имеет место только в сегнетоэлектрической фазе. В параэлектрической фазе обнаружено «перекрытие» дисперсионных кривых, соответствующих различным механизмам релаксационных процессов.

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, бессвинцовые материалы, диэлектрическая проницаемость, керамика ниобата бария–кальция.

Образцы керамики со структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы, состава  $Ca_{0.3}Ba_{0.7}Nb_2O_6$  (CBN30) были получены методом твердофазного синтеза. Спекание образцов осуществлялось при температуре 1300 °С. Целью работы являлось исследование температурной зависимости релаксационных процессов. Температурные исследования, проводились в диапазоне частот от 1 Гц до 30 МГц, в температурном интервале от 25 до 300 °С. Если для монокристаллов CBN30 температура Кюри 220°С [1], то у керамических образцов максимум диэлектрической проницаемости наблюдался при 282°С [2], поэтому при температурных исследованиях дисперсионных зависимостей особое внимание было уделено этому интервалу.

Обнаружено, что разброс значений диэлектрической проницаемости в интервале частот 0,1 – 30 Гц, характерный для сегнетоэлектрических керамик (рис. 1) имеет место только до температуры 220°С. Обращает на себя внимание слабая зависимость диэлектрической проницаемости от температуры на частотах выше 100 Гц и сильный рост при более низких температурах. В диапазоне частот 7 –12 МГц, с приближением к 200°С, появляется аномалия в виде резонанса – антирезонанса. Согласно [3], на диаграммах дисперсии этой области частот должна соответствовать окружность, что мы и наблюдали (рис. 2). Радиус окружности резко увеличивается с ростом температуры. Для области линейной дисперсии с ростом температуры имело место изменение угла наклона к оси  $\varepsilon'$ . Причем при комнатной температуре прямая практически параллельна оси  $\varepsilon'$ , а затем со 170°С начинает «подниматься».



Рис. 1. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости керамики CBN30 для различных температур (°С)



Рис. 2. Диаграммы дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости керамики CBN30 для различных температур (°C)

#### Литература

- 1. Малышкина О.В. Пироэлектрические и диэлектрические свойства монокристаллов ниобата кальция бария / О.В. Малышкина, В.С. Лисицын, J. Dec, T. Łukasiewicz // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. Вып. 9. С. 1763–1766.
- Малышкина О.В. Влияние модификаторов SrTiO<sub>3</sub>, KTaO<sub>3</sub> и LiTaO<sub>3</sub> на диэлектрические свойства керамики Ca<sub>0.3</sub>Ba<sub>0.7</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> / О.В. Малышкина, О.С. Гусева, А.С. Митченко, И.Л. Кислова // Физика твердого тела. – 2022. – Т. 64. – Вып. 7. – С.810–815.
- Jonscher A.K. Dielectric relaxation in solids / A.K. Jonscher. London.: Chelsea Dielectrics Press, 1983. – 400 p.
# ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ НИОБАТА НАТРИЯ-ЛИТИЯ

# O.B. Малышкина<sup>1</sup>, К.В.Пацуев<sup>2</sup> <sup>1</sup>Профессор, Olga.Malyshkina@mail.ru <sup>2</sup>Аспирант, kirpats3333@gmail.com ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

В работе представлены результаты исследования влияния модификаторов 5% LiTaO<sub>3</sub> и 5% SrTiO<sub>3</sub> на диэлектрические свойства керамики ниобата натрия-лития. Установлено, что введение данных модификаторов приводит к исчезновению максимума диэлектрической проницаемости, наблюдаемому у керамики ниобата натрия-лития в области температур 450 – 500 °C. Характер релаксационных процессов, определяемый по диаграммам дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости, не зависит от вида модификатора.

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, бессвинцовые материалы, диэлектрическая проницаемость, керамика ниобата натрия-лития.

Образцы керамики на основе ниобата натрия–лития в соотношении 90% NaNbO<sub>3</sub> + 10% LiNbO<sub>3</sub> (LNN) модифицированные 5% LiTaO<sub>3</sub> или 5% SrTiO<sub>3</sub> были получены методом твердофазного синтеза. Спекание образцов осуществлялось при температуре 1150 °C. Целью исследования являлось выяснения влияние данных примесей на диэлектрические свойства и релаксационные процессы модифицированной керамики LNN.

Температурные исследования, проводимые в диапазоне частот от 1 Гц до 15 МГц, показали, слабую зависимость диэлектрической проницаемости от температуры на частотах выше 100 Гц, не зависимо от типа модификатора (Рис. 1).



Рис.1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов керамик LNN +5%LiTaO<sub>3</sub> (a) и LNN +5%SrTiO<sub>3</sub> (б) для различных частот

Для обоих составов на частотных зависимостях диэлектрической

проницаемости наблюдается резкий спад диэлектрической проницаемости на определенной частоте (рис. 2), которому соответствует максимум на частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. Частота «спада» растет с ростом температуры. Анализ диаграмм дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости соответствующее показал уменьшение наиболее вероятного времени релаксации для образцов LNN с обоими модификаторами. Несмотря на то, что вид диаграмм дисперсии для образцов с разными модификаторами различен (Рис. 3), во всех случаях присутствует характерная для пьезокерамических керамик линейная дисперсия на низких частотах. Частота перехода от линейной дисперсии к «классической» увеличивается с ростом температуры.



Рис. 2. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости образцов керамик LNN +5% LiTaO<sub>3</sub> (a) и LNN +5% SrTiO<sub>3</sub> (б) для различных температур



Рис. 3. Диаграммы дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости образцов керамик LNN +5% LiTaO<sub>3</sub> (a) и LNN +5% SrTiO<sub>3</sub> (б) для различных температур

# ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ПАРАТЕЛЛУРИТА НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ KNN

O.B. Малышкина<sup>1</sup>, Д.В.Мамаев<sup>2</sup>
 <sup>1</sup>Профессор, Olga.Malyshkina@mail.ru
 <sup>2</sup>Аспирант, yaamamoto@yandex.ru
 ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

В работе представлены результаты исследования влияния паров парателлурита в процессе спекания на диэлектрические свойства многокомпонентной системы на основе керамики ниобата натрия-калия. Установлено, что парателлурит входит в состав керамики, на порядок увеличивая размер зерен. Его присутствие приводит к исчезновению максимума на температурной зависимости диэлектрической проницаемости при температуре 240°С, соответствующему несегнетоэлектрическому структурному фазовому переходу, и сглаживанию резонансного – антирезонансного пика в диапазоне 5 – 15 МГц, появляющегося в системе KNN при введении модификаторов.

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, бессвинцовые материалы, комплексная диэлектрическая проницаемость, механизмы релаксационных процессов.

Образцы модифицированной керамики на основе ниобата натрия–калия (mKNN) общей формулой (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.49</sub>Li<sub>0.05</sub>Sr<sub>0.05</sub>)(Nb<sub>0.9</sub>Ta<sub>0.05</sub>Ti<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> были получены методом твердофазного синтеза. Спекание образцов осуществлялось при температуре 1100 °C. Было произведено две партии образцов, в одну была введена примесь TeO<sub>2</sub> ~ 5 массовых %. Целью исследования являлось выяснения влияние примеси парателлурита на диэлектрические свойства и релаксационные процессы модифицированной керамики KNN.

Температурные исследования, проводимые в диапазоне частот от 1 Гц до 15 МГц, показали, что введение в состав mKNN добавки TeO<sub>2</sub> приводит к исчезновению дополнительного максимума, наблюдаемого у mKNN на температурной зависимости диэлектрической проницаемости в районе 220 – 250°C (Рис. 1). Этот максимум соответствует структурному фазовому переходу в керамике KNN.

Обращает на себя внимание аномальное поведение диэлектрической проницаемости на высоких частотах (Рис. 2). Четкий пик, вид которого аналогичен пьезоэлектрическому резонансу–антирезонансу, появляется у модифицированной керамики mKNN при введении парателлурита. В отсутствии в образце примеси парателлурита резонансная составляющая пика отсутствует, имеет место только слабый антирезонансный минимум. Необходимо отметить, что минимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости, наблюдаемый на частотах выше 5 МГц, обусловлен данной аномалией.



Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов керамик mKNN (a) и mKNN +TeO<sub>2</sub> (б) для различных частот измерительного поля



Рис. 2. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости образцов керамик mKNN (a) и mKNN +TeO<sub>2</sub> (б) для различных температур

Получение и исследование образцов проводилось на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

# ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ СТРОНЦИЯ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ТИТАНАТ БАРИЯ

О.В. Малышкина<sup>1</sup>, И.Л.Кислова<sup>2</sup>, А.И. Иванова<sup>3</sup>, В.В. Иванов<sup>4</sup>
 <sup>1</sup>Профессор, Olga.Malyshkina@mail.ru
 <sup>2</sup>Доцент, inkis@mail.ru
 <sup>3</sup>Доцент, alex.ivanova33@yandex.ru
 <sup>4</sup>Студент, vladislav\_40@mail.ru
 ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

В работе методом диэлектрической спектроскопии исследованы релаксационные процессы в керамике титаната бария-стронция. Выявлено, что на дисперсионных зависимостях у всех образцов на частоте, соответствующей уменьшению значений диэлектрической проницаемости, наблюдался максимум тангенса угла диэлектрических потерь. На низких частотах имеет место линейная дисперсия, что свидетельствует о релаксационной природе проводимости. Установлено, что от соотношения Ba/Sr в составе керамики зависит не только ход температурных зависимостей диэлектрической проницаемости в области фазового перехода, но и частота, при которой происходит изменение типа дисперсии, зависит.

Ключевые слова: керамика титаната бария, дисперсия диэлектрической проницаемости, бессвинцовая пьезоэлектрическая керамика.

В работе проведены сравнительные исследования структуры и комплексной диэлектрической проницаемости керамики  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  (BST) с x=0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,35; 0,4; 0,5. Образцы были получены методом твердофазного синтеза. Исследования структуры проводились на растровом электронном микроскопе JEOL JSM6610LV. Спектральные исследования комплексной диэлектрической проницаемости на измерителе иммитанса BEKTOP–175 в диапазоне частот от 0,1 Гц до 30 МГц.

В интервале частот 0,1 – 10 Гц у всех исследуемых составов наблюдался разброс значений, как диэлектрической проницаемости, так и тангенса угла диэлектрических потерь, характерный для сегнетоэлектрических керамик (рис. 1). Тангенс угла диэлектрических потерь имеет максимум на частоте, которая соответствует резкому уменьшению значений диэлектрической проницаемости. Данная частота зависит от соотношения Ba/Sr в составе керамики BST. Введение в состав керамики титаната бария стронция не только понижает температуру фазового перехода, но и существенно изменяет ход температурной зависимости диэлектрической проницаемости в области фазового перехода (рис. 2а). Положение максимума зависит от частоты, что свидетельствует O TOM, соединение что данное является типичным сегнетоэлектриком – релаксором.

Диаграммы дисперсии ε"(ε') для всех образцов на высоких частотах имеют вид несимметричной дуги полуокружности (рис. 2б), что свидетельствует о том, что в распределении времени релаксации преобладают низкочастотные диполи. На низких частотах наблюдалась линейная дисперсия, что свидетельствует о релаксационной природе проводимости.



Рис. 1. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для образцов Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> (кривая 1), Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> (кривая 2) и Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> (кривая 3)



Рис. 2. Температурные зависимости є (а) на частоте 10 кГц и диаграммы дисперсии (б) для образцов Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> (кривая 1), Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> (кривая 2) и Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> (кривая 3)

Установлено, что частота, при которой происходит изменение типа дисперсии, зависит от соотношения Ba/Sr в составе керамики. При уменьшении содержания Sr граница области линейной дисперсии сдвигается в сторону низких частот: от 260 Гц для состава с x = 0,5 до 30 Гц для состава с x = 0,1. Сравнение диаграмм дисперсии со структурными данными (рис. 3), позволяет предположить, что область линейной дисперсии, которую традиционно связывают с миграционной поляризацией, непосредственно связана с размером зерен, поскольку их размеры увеличиваются с уменьшением концентрации Sr.



Рис. 3. РЭМ изображения структуры зерен керамики Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> (a), Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> (б) и Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> (в). Масштабная метка 5 мкм

## ВЛИЯНИЕ БАРИЯ НА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК КММ

С. Р. Аль Саиди<sup>1</sup>, А.В. Сопит<sup>2</sup>, Л.В. Жога<sup>3</sup> <sup>1</sup>аспирант, srs.noor@yahoo.com <sup>2</sup>доцент, sandrej74@mail.ru <sup>3</sup>доктор, levzhoga@yandex.ru ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»

Исследовано поведение фототока в короткозамкнутых образцах сегнетопьезокерамики KNN–хВа облученных светом оптического диапазона мощностью 0.15 Вт/см<sup>2</sup> при комнатной температуре. Выявлено, что с увеличением концентрации Ва, как максимальные, так и установившееся значения фототока возрастают. Предполагается, что примесь Ва, с одной стороны уменьшает ширину запрещенной зоны, облегчая процессы фотопроводимости, а с другой, ионы Ва могут захватывать заряды и быть источниками его накопления, который высвобождается при облучении образца.

Ключевые слова: фототок, стационарный ток, фотопроводимость, свинец не содержащая сегнетокерамика KNN, легирование барием, время релаксации.

В работе исследовано поведение кинетики фототока сегнетокерамических  $(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3+0.5mol.\%MnO_2+xBa$ (KNN-xBa), образцов где x = 0; 0,02 и 0,04 mol%Ba, которые изготовлены традиционным методом твердофазного синтеза. Образцы были состарены В темноте после Перфорированные высокотемпературного отжига течение полугода. В электроды были нанесены методом вжигания серебренной пасты. Методика измерения применялась аналогичная [1]. Данные материалы имеют структуру типа перовскита и при данном соотношении К/Na 50/50 находятся на морфотропной фазовой границе, демонстрируя наилучшие диэлектрические, сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства [2,3].



Рисунок. Кинетика плотности фототока при комнатной температуре в образцах KNN+xBa

Рисунок иллюстрирует временную кинетику плотности фототока KNN+xBa. Из поведения кривы видно, что увеличение относительно малых концентраций Ba, приводит к существенному увеличению фототока, как в переходной области, так и области установившегося тока при включении света. При отключении света ток спадает до нуля, что характерно для сегнетоэлектрических материалов [4].

Поскольку KNN известны как дефектные сегнетоэлектрические перовскиты из-за высокой летучести Na и K [5] можно предположить, что плотность дефектов KNN за счет легирования барием может снижаться. При этом, когда образец не подвергается воздействию излучения и хранится в темноте, дефекты могут временно заряжаться. При освещении заряды высвобождаются, способствует возбуждаются И что возникновению наблюдаемого фототока. В то же время для легированного барием образца KNN ширина запрещенной зоны уже (по сравнению с >4 эВ для чистого KNN [6]). и следовательно высвобождение накопленных зарядов будет идти более интенсивно, что может служить объяснением большей плотности тока в сравнении с чистым KNN. После высвобождения большей части захваченных зарядов, наблюдаемые величины плотности фототока тока выходят на насыщение. Для образцов KNN+4Ba, по-видимому, концентрация дефектов способных к накоплению заряда увеличивается – плотность фототока увеличивается в два раза по сравнению с KNN+2Ba (рис.1). Однако высвобождение и последующий захват ловушками носителей заряда идет не так интенсивно, что вероятно, обусловлено меньшей подвижностью носителей заряда и вследствие чего время выработки фототока имеет более длительное интервал.

#### Литература

1. Ярмаркин В. К. Барьерные фотовольтаические эффекты в сегнетоэлектрических тонких пленках РZТ. / В.К. Ярмаркин, Б. М. Гольцман, М. М. Казанин, В. В. Леманов // ФТТ, 2000. - Т. 42. - Вып. 3. - С. 511 - 516.

2. Kurihara K., Kondo M. High-strain piezoelectric ceramics and applications to actuators// Ceram. Int. – 2008. – Vol.34., 695–699.

3. Yu S.W., Kuo S.T., Tuan W.H., Tsai Y.Y., Wang S.F. Cytotoxicity and degradation behavior of potassium sodium niobate piezoelectric ceramics// Ceram. Int. – 2012. – Vol.38(4), 2845–2850.

4. Фридкин В.М. Фотосегнетоэлектрики / В.М. Фридкин – М.: Наука, 1979. – 264 с.

5.I. Izzuddin, M. H. H. Jumali, and Z. Zainuddin, "Structural and electrical evaluation of KNN ceramic," in *AIP Conference Proceedings*, 2014, pp. 90-93.

6. Y. Bai, P. Tofel, J. Palosaari, H. Jantunen, J. Juuti, Adv. Mater. 2017, 29, 1700767.

# ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕССВИНЦОВОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА 0,3(K0,5Bi0,5TiO3) – 0,7(BaNi0,33Sb0,67O3)

С.А. Гриднев<sup>1</sup>, И.Ю. Кобяков<sup>2</sup> <sup>1</sup>Д-р физ.-мат. наук, профессор, s\_gridnev@mail.ru <sup>2</sup>Аспирант, kobyakov.vania@yandex.ru ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

В работе представлены результаты исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в образцах нового твердого раствора 0,7(K<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub>) – 0,3(BaNi<sub>0,33</sub>Sb<sub>0,67</sub>O<sub>3</sub>). Установлено, что на температурных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь вблизи 600 К присутствует ярко выраженный широкий пик, смещающийся вверх по температурной шкале в частотном диапазоне от 25 Гц до 10 кГц, который по своей природе является релаксационным. На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости явно выраженных пиков не имеется.

Ключевые слова: твердый раствор, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, релаксационный процесс.

Исследуемые образцы твердого раствора 0,3(K<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,5</sub>TiO<sub>3</sub>) – 0,7(BaNi<sub>0,33</sub>Sb<sub>0,67</sub>O<sub>3</sub>) были получены по стандартной керамической технологии. Синтез и спекание проводились при температуре 1030 °C в течение 5 часов.

Из результатов рентгеноструктурного фазового анализа следует то, что твердый раствор представляет собой смесь основной фазы (85%) с тетрагональным типом решетки (P4mm, a = 3,933 Å, c = 3,975 Å) и нескольких примесных фаз, таких как  $Bi_{1,74}Ti_2O_{6,624}$  (10%) и  $BaSb_2O_6$  (5%).

На температурных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь вблизи 600 К обнаруживается ярко выраженный широкий пик, смещающийся вверх по температурной шкале при изменении частоты от 25 Гц до 10 кГц, что говорит о его релаксационной природе (рис.1б). На зависимостях действительной части диэлектрической проницаемости є'(T) явно выраженных максимумов не наблюдается (рис. 1а).



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

Предполагая дебаевский характер релаксационного процесса, из условия максимума потерь  $\omega \tau = 1$  определены значения времен релаксации  $\tau$  для каждой из температур пика и построена зависимость  $\ln \tau$  от обратной температуры (рис. 2).



Рис. 2 Зависимость натурального логарифма времени релаксации от обратной температуры

Из рисунка видно, что экспериментальные точки достаточно хорошо лежат на прямой линии графика, что говорит о термически активированном характере процесса релаксации, время релаксации  $\tau$  которого можно описать формулой Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{U}{kT}\right].$$

По частотному сдвигу максимумов на зависимости  $tg\delta(T)$  были оценены активации релаксационного процесса Uзначения энергии И предэкспоненциального множителя  $\tau_0$ , которые составили 0,54 эВ и 3,5·10<sup>-6</sup> с соответственно. Можно предположить, что процесс диэлектрической релаксации в 0,3(K<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>) - 0,7(BaNi<sub>0.33</sub>Sb<sub>0.67</sub>O<sub>3</sub>) связан с кислородными вакансиями, которые образуются при высокотемпературном отжиге в процессе синтеза керамики, а также из-за высокой подвижности кислорода [1].

#### Литература

1. Gridnev S.A. Dielectric relaxation in disordered ferroelectrics // Ferroelectrics, 2002 - V. 266. - P. 171-209.

# ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПЬЕЗОКЕРАМИКЕ В ОБЛАСТИ СЛАБЫХ ПОСТОЯННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

И.А. Швецов<sup>1</sup>, Н.А. Швецова<sup>2</sup>, Е.И. Петрова<sup>3</sup>, Д.И. Макарьев<sup>4</sup>, А.Н. Рыбянец<sup>5</sup>
 <sup>1</sup>Научный сотрудник, wbeg@mail.ru
 <sup>2</sup>Аспирант, yfnfif\_71@bk.ru
 <sup>3</sup>Научный сотрудник, harigamypeople@gmail.com
 <sup>4</sup>Старший научный сотрудник, канд. физ.-мат. наук, dmakarev@rambler.ru
 <sup>5</sup>Главный научный сотрудник, д-р физ.-мат. наук, arybyanets@gmail.com
 ФГБОУ «Южный федеральный университет»

В работе исследованы процессы диэлектрической и пьезоэлектрической релаксации в сегнетомягкой пьезокерамике при воздействии слабого постоянного электрического поля. Прецизионные измерения импедансных спектров тонких пьезокерамических дисков при различных значениях приложенного постоянного электрического поля и направлениях поляризации были выполнены с использованием метода и программы анализа пьезорезонансных спектров (PRAP). Проведен анализ временных зависимостей комплексных параметров пьезокерамических элементов, полученных результате обработки В последовательно измеренных импедансных спектров, И предложена физическая интерпретация результатов.

Ключевые слова: электромеханическая релаксация, сегнетоэлектрическая керамика, комплексные электромеханические параметры, импедансная спектроскопия, доменноориентационные процессы.

Исследование переходных процессов и релаксационных явлений в сегнетоэлектрической керамике и кристаллах при внешних воздействиях является чрезвычайно важным как для оценки свойств, так и для практического использования этих материалов. Стандартные методы определения параметров пьезоэлектрических материалов малопригодны для изучения релаксационных процессов, происходящих в сегнетокерамике при внешних воздействиях. Кроме позволяют оценить комплексные того, ЭТИ метолы не параметры сегнетокерамики, ответственные за несинфазный отклик материала на внешние возлействия.

В нашей предыдущей работе [1] мы предложили новый метод исследования релаксационных и переходных процессов в сегнетокерамике при внешних воздействиях, основанный на измерении и анализе пьезорезонансных спектров. Последовательные прецизионные измерения и анализ спектров пьезоэлектрического резонанса для толщинной и радиальной мод колебаний тонких пьезокерамических дисков позволили получить временные и полевые зависимости комплексных диэлектрических параметров пьезокерамики в области слабых постоянных электрических полей. Предложенный метод обеспечивает высокую точность измерения комплексных диэлектрических и пьезоэлектрических параметров пьезоэлектрических и измерения комплексных диэлектрических и измерения комплексных диэлектрических и изменений при внешних воздействиях.

В настоящей работе представлены результаты исследования процессов диэлектрической и пьезоэлектрической релаксации в сегнетомягкой пьезокерамике состава PbTi<sub>0.45</sub>Zr<sub>0.53</sub>(W<sub>1/2</sub>Cd<sub>1/2</sub>)<sub>0.02</sub>O<sub>3</sub> при воздействии слабого постоянного электрического поля. Представлены результаты измерения временных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon_{33}^{T}$  и  $\varepsilon_{33}^{S}$ ) и пьезоэлектрических постоянных постоянных (d<sub>31</sub> и h<sub>33</sub>) при различных значениях приложенного постоянного электрического поля и направлениях поляризации пьезоэлементов.

Последовательные прецизионные измерения и анализ пьезорезонансных спектров для радиальной и толщинной мод колебаний тонких пьезокерамических дисков сегнетомягкой пьезокерамики под действием постоянного электрического поля выполнялись с использованием анализатора импеданса Agilent 4294A с интегрированным модулем постоянного напряжения (± 40 B) и программы анализа пьезорезонансных спектров PRAP [2]. Пример полученных зависимостей показан на рисунке.



Рисунок. Временные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей поперечного пьезоэлектрического модуля сегнетомягкой пьезокерамики при воздействии постоянного электрического поля, совпадающего с направлением поляризации образца

Установлено, что релаксационный характер временных зависимостей комплексных электромеханических характеристик сегнетомягкой пьезокерамики под действием слабых постоянных электрических полей, меньших коэрцитивного, обусловлен обратимыми переориентациями 90°-ных (71°-, 109°-ных) доменов, приводящими к изменению остаточной поляризации, и процессами экранирования приложенного электрического поля носителями объемного заряда.

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

#### Литература

1. Швецов И.А. Исследование релаксационных и переходных процессов в сегнетопьезокерамике с использованием метода импедансной спектроскопии / И.А. Швецов, М.А. Луговая, Н.А. Швецова, Е.И. Петрова, А.Н. Рыбянец // Письма в ЖТФ. - 2020. - Т. 46. - Вып. 8. - С. 14-17.

2. PRAP (Piezoelectric Resonance Analysis Program). TASI Technical Software Inc. (www.tasitechnical.com).

#### ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ТУЛИЯ НА ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА БАРИЯ СТРОНЦИЯ

И.Л. Кислова<sup>1</sup>, О.Н. Сергеева<sup>2</sup>, А.И. Щеглова<sup>3</sup>, П.А. Лыков<sup>4</sup>, Л.И. Ивлева<sup>5</sup>, А.В. Солнышкин<sup>6</sup> <sup>1</sup>К.ф-м.н, доцент, inkis@mail.ru <sup>2</sup>К.ф-м.н, ведущий инженер, o\_n\_sergeeva@mail.ru <sup>3</sup>Магистрант, sheglova.anastasiya2014@yandex.ru <sup>4</sup>К.т.н, старший научный сотрудник, lykov@lst.gpi.ru <sup>5</sup>Д-р т.н, главный научный сотрудник, ivleva@lst.gpi.ru <sup>6</sup>Д-р ф-м.н., профессор, a.solnyshkin@mail.ru <sup>1-3,6</sup>ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» <sup>4,5</sup>ФГБУН ФИЦ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

В работе показано, что введение примеси тулия в кристаллы ниобата бария стронция (SBN:61) приводит к увеличению значения диэлектрической проницаемости и области размытия фазового перехода. Поляризация внешним полем частично стабилизирует полярное состояние образцов, однако неоднородное распределение поляризации по толщине исследуемых образцов свидетельствует о существовании областей с развитой доменной структурой, характерной для сильно легированных кристаллов.

Ключевые слова: кристаллы ниобат бария стронция, легированные ионами тулия, переключаемая поляризация, диэлектрическая проницаемость, пироэлектрический коэффициент.

В работе исследовано влияние примеси тулия на диэлектрические и пироэлектрические свойства монокристаллов ниобата бария стронция (SBN:61), легированных ионами Tm<sup>3+</sup>. Кристаллы получены модифицированным способом Степанова из расплавов, содержащих 0,5, 1,0 и 2,0 вес.% Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Переключаемая поляризация и коэрцитивное поле определялись при комнатной температуре, используя модифицированную схему Сойера-Тауэра. Пироэлектрические свойства были исследованы динамическим методом при прямоугольной модуляции теплового потока в интервале частот 0,5 – 1000 Гц.

Установлено, что для исходных образцов при комнатной температуре наблюдается дисперсия диэлектрической проницаемости во всем интервале частот (рисунок 1).



Рис. 1. Дисперсионные зависимости диэлектрической проницаемости для исходных образцов SBN:61 беспримесных (1) и с примесями тулия (2-4)

В таблице представлены значения диэлектрических, пироэлектрических и переключательных характеристик поляризованных кристаллов SBN:61 с различным содержанием ионов тулия. Как видно, увеличение концентрации примеси тулия приводит к сильному размытию области Кюри.

					Табли	ща
	Диэлектричес	Область	Переключаемая	Коэрцитивное	Пирокоэффици	
	кая	Кюри	поляризация	поле Е, кВ/см	ент	
	проницаемост	θ, Κ	Р, мкКл/см <sup>2</sup>		γ <sub>эфф</sub> , 10 <sup>-4</sup>	
	ь є, f <sub>изм</sub> =1 кГц				Кл/м <sup>2</sup> К	
SBN (pure)	1110	13	50	0,7	4,5	
SBN+0,5 % Tm	1150	18	7	2,6	2,6	
SBN+1 % Tm	1700	24	37	0,8	3,5	
SBN+2 % Tm	2040	30	36	0,6	4,5	

После поляризации образцов постоянным полем дисперсия диэлектрической проницаемости практически исчезает, а величина є уменьшается почти в два раза. Однако поляризация в полях такой величины не приводит к полной монодоменизации образцов, о чем свидетельствуют неоднородные распределения пирокоэффициентов по толщине (L) кристаллов, рассчитанные по частотным зависимостям пиротока (рисунок 2).



Рис. 2. Распределение величины пирокоэффициента γ по толщине L для образцов SBN:61 беспримесных и с примесями тулия. Стрелкой показано направление поляризации в кристаллах.

Полученные результаты, возможно, связаны с тем, что ионы Tm<sup>3+</sup> могут занимать различные положения в кристаллографической решетке SBN [1]. С увеличением концентрации тулия возрастает структурная разупорядоченность кристалла, В результате чего вводимая примесь становится центром зародышеобразования новых доменов, и, как следствие, ведет к значительному увеличению переключаемой поляризации, росту величины диэлектрической проницаемости и уменьшению коэрцитивного поля по сравнению с кристаллами с малым содержанием (0,5 вес.%)  $Tm_2O_3$ . Развитая доменная структура является препятствием для однородного распределения поляризации В сильно легированных кристаллах.

#### Литература

1. U. Caldino *et.al.*, Luminescence of rare earth ions in strontium barium niobate around the phase transition ferroelectrics // Ferroelectrics, - 2008. V.363, P.

# ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА Ва<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>TiO<sub>3</sub>

С.А. Гриднев<sup>1</sup>, И.И. Попов<sup>2</sup> <sup>1</sup>Профессор, s\_gridnev@mail.ru <sup>2</sup>Аспирант, popovich\_vano@mail.ru ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

Исследовано влияние постоянного электрического поля на диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь в сегнетоэлектрическом твердом растворе  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  в окрестности температуры Кюри. Установлено, что внешнее постоянное электрическое поле смещает температуры максимумов диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в сторону более высоких температур, причем полевая зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости близка к линейной, что характерно для материалов с фазовым переходом первого рода.

Ключевые слова: титанат бария-стронция, сегнетоэлектрическая керамика, диэлектрическая проницаемость, постоянное электрическое поле.

Образцы Ва<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>TiO<sub>3</sub> были приготовлены по традиционной керамической технологии [1]. Синтез проводился в атмосфере воздуха при температуре 1300 °C в течение 2 ч, спекание – при температуре 1360 °C в течение 4 ч.

Результаты диэлектрических измерений показали, что приложенное электрическое поле подавляет максимумы диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  (рис. 1, а) и тангенса угла диэлектрических потерь tg $\delta$  (рис. 1, б) и смещает их в сторону более высоких температур, а зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости  $T_m$  от напряженности постоянного электрического поля  $E_{\pm}$  близка к линейной (вставка на рис. 1, а).



Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε (a) и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ (б) в сегнетоэлектрическом твердом растворе Ba<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>TiO<sub>3</sub>, измеренные на частоте 1 кГц при разной напряженности внешнего постоянного электрического поля. На вставке: зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости от напряженности постоянного электрического поля *E*<sub>=</sub>

Такая зависимость объясняется в рамках термодинамической теории [2], согласно которой в сегнетоэлектриках с фазовым переходом 1-го рода смещение температуры Кюри определяется выражением

$$\Delta T_{\rm C} = E_{=}/(P_{\rm S}\alpha_0), \tag{1}$$

где  $P_S$  – спонтанная поляризация,  $\alpha_0 = 1/(2C_W \varepsilon_0)$  – термодинамический коэффициент при  $P^2$  в разложении свободной энергии в ряд по Ландау,  $C_W$  – постоянная Кюри-Вейсса,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная.

Взяв P<sub>s</sub> = 0,25 Кл/м<sup>2</sup> [3] и определив по результатам диэлектрических измерений  $\alpha_0 \approx 7 \cdot 10^5 \text{ м}^2 \cdot \text{H/Kл}$ , была сделана оценка изменения температуры максимума диэлектрической проницаемости при  $E_{=} = 10 \text{ кB/см}$ . Полученное в соответствии с выражением (1) смещение  $\Delta T_m \approx 5,7$  К близко к экспериментальному значению  $\Delta T_m \approx 8,3$  К.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90148.

#### Литература

1. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. Пер. с японского. М.: Энергия. – 1976. – 336 с.

2. Гриднев С. А. Основы физики полярных диэлектриков. Саарбрюккен: Палмариум. – 2014. – 2019 с.

3. Buscaglia V. Size and scaling effects in barium titanate. An overview // Journal of the European Ceramic Society. -2020. - V. 40. - No. 11. - P. 3744-3758.

УДК: 537.9

#### РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ ПОСЛЕ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСКОРЕНИЙ

М.В. Белокобыльский<sup>1</sup>, А.С. Богатин<sup>2</sup>, Ю.В. Кабиров<sup>3</sup>, Е.Н. Сидоренко<sup>4</sup>, E.В. Чебанова<sup>5</sup>, Н.В Пруцакова<sup>6</sup>
<sup>1</sup>Аспирант, marks007@mail.ru
<sup>2</sup>Д-р физ.-мат. наук, профессор, asbbogatin13@yandex.ru
<sup>3</sup>Канд. физ.-мат. наук, доцент, salv62@mail.ru
<sup>4</sup>Канд. физ.-мат. наук, доцент, ensidorenko@sfedu.ru
<sup>5</sup>Канд. физ.-мат. наук, доцент,starphish@yandex.ru
<sup>6</sup>Канд. физ.-мат. наук, доцент,shpilevay@mail.ru
<sup>1,2,3,4</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

Синтезированы и изучены электрические свойства полимерных и керамических композитных материалов вблизи порога протекания после воздействия экстремальных ускорений. После воздействия ускорений от 800g до 5500g электрическое сопротивление полимерных образцов резко возрастает, а восстановление не завершается в течение длительного времени.

Ключевые слова: манганит, композит, электрические свойства.

Композитные материалы отличаются от однофазных материалов наличием неоднородностей разного масштаба. По этой причине при внешних воздействиях свойства таких материалов могут резко изменяться. Цель настоящей работы исследование изменений электрических свойств полимерных и керамических композитных материалов вблизи порога перколяции после воздействия экстремальных ускорений, порядка 5·10<sup>4</sup> м/с<sup>2</sup>.Для нашего эксперимента мы использовали несколько видов синтезированных составов, содержащих 80-90% проводящего компонента, и примерно 10-20% масс. массы упругого: 80%LSMO/20%LDPE, где LSMO – проводящий манганит La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>, LDPE – полиэтилен низкой плотности [1], для сравнения керамику: а \_ 80%LSMO/20%GeO<sub>2</sub>,  $GeO_2$ аморфный оксид \_ германия IV,[2]. Для эксперимента была использована центрифуга ЦЛН-2. Образцы подвергались воздействию ускорений от 800g при 3000 об/мин до 5500g при 8000 об/мин. Для образцов наблюдалось изменений электрического керамических не Это сопротивления. позволяет налеяться использование такой на магниторезистивной керамики в экстремальных условиях.

Для полимерных составов наблюдалось значительное увеличение электрического сопротивления и последующая медленная частичная релаксация. Возможный механизм процесса показан на рис.1.



Рис. 1. Расслоение полимерного образца при воздействии ускорения а

После воздействия ускорений в диапазоне от 800g до 5500g не происходит возвращение к начальным значениям сопротивления, рис. 2, 3.



Рис.2. Зависимость электрического сопротивления образца 80%LSMO/20%LDPE непосредственно после воздействия ускорений



Рис.3. Зависимость электрического сопротивления образца 80%LSMO/20%LDPE от времени после воздействия максимального ускорения 5500 g

В изученных образцах с органической матрицей, вероятно, наблюдается расслоение компонентов по их плотности, что и приводит к возрастанию электрического сопротивления образцов.

#### Литература

1. Кабиров Ю.В. Пьезорезистивность и магниторезистивность полимерных композитов на основе манганита La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/ Ю.В. Кабиров, А.С. Богатин, Е.Н. Сидоренко и др. // Письма о материалах. – 2019. – Вып. 9. – № 2. – С. 223-227.

2. Кабиров Ю.В. Отрицательная магниторезистивность композитной керамики (1-x)La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/x(GeO<sub>2</sub>, Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) / Ю.В. Кабиров, А.С. Богатин, Н.В. Лянгузов и др. // Письма в журнал технической физики. – 2016. – Т. 42. – Вып. 6. – С. 1-5.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ (1-x)BiFeO<sub>3</sub> – хYMnO<sub>3</sub> В РАЙОНЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЗОЛОТОГО СЕЧЕНИЯ

А.В. Назаренко<sup>1</sup>, А.Г. Рудская<sup>2</sup>, А.В. Павленко<sup>3</sup> Е.В. Глазунова<sup>4</sup>, Л.А. Шилкина<sup>5</sup>, Л.А. Резниченко<sup>6</sup> <sup>1</sup>Старший научный сотрудник, к.ф.-м.н., avnazarenko1@gmail.com <sup>2</sup>Профессор, д.ф.-м.н., arudskaya@yandex.ru <sup>3</sup>Ведущий научный сотрудник, д.ф.-м.н., antvpr@mail.ru <sup>4</sup>Научный сотрудник, к.ф.-м.н., kate93g@mail.ru <sup>5</sup>Научный сотрудник, lid-shilkina@yandex.ru, <sup>6</sup>Главный научный сотрудник, д.ф.-м.н., профессор lareznichenko@sfedu.ru <sup>1,3</sup>Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук

<sup>2, 4-6</sup>Южный федеральный университет

В работе будут представлены результаты исследования системы твердых растворов на основе двух мультиферроиков (1–х)ВiFeO<sub>3</sub> – хYMnO<sub>3</sub> с концентрациями х = 0,4–0,5. Проведены анализы структуры, микроструктуры и физических свойств. Обсуждена концентрационная эволюция структуры в пределах данных концентраций.

Ключевые слова: мультиферроики, твердые растворы, феррит висмута, манганит иттрия, перовскитоподобные соединения, микроскопия.

Как известно феррит висмута (BiFeO<sub>3</sub>) и манганит иттрия (YMnO<sub>3</sub>) являются мультиферроиками с сильно различающимися структурами и температурами фазовых упорядочений. BiFeO<sub>3</sub> имеет ромбоэдрическую структуру R3с перовскитового типа с температурами антиферромагнитного  $T_N \sim 640$  K и сегнетоэлектрического  $T_C \sim 1100$  K переходов [1, 2], в то время как YMnO<sub>3</sub> имеет полярную гексагональную фазу P6<sub>3</sub>cm с температурами  $T_N \sim 80$  K и  $T_C \sim 900$  K [3, 4].

Значительное различие температур сегнетоэлектрических и магнитных переходов в BiFeO<sub>3</sub> и YMnO<sub>3</sub> свидетельствует о слабой взаимосвязи явлений магнитного и электрического порядка-беспорядка в этих объектах. Такое сочетание магнитных и электрических свойств в материалах делает их применений привлекательными для В качестве многофункциональных Однако наибольший интерес представляют исследования элементов. возможностей взаимного управления магнитными и электрическими свойствами воздействиями материалов различными внешними (электрическими И магнитными полями, деформации и т.д.).

Ранее было проведено исследование структурных состояний во всем ряде твердых растворов BiFeO<sub>3</sub>–YMnO<sub>3</sub>, которые показали, что с увеличением концентрации YMnO<sub>3</sub> наблюдается следующая эволюция фаз: R3c  $\rightarrow$  Pbnm  $\rightarrow$  C2  $\rightarrow$  Pnma  $\rightarrow$  P6<sub>3</sub>cm [5]. Кроме того, отмечено различие между орторомбическими фазами Pbnm и Pnma, принадлежащих одной пространственной группе симметрии, но отражающих разную установку

91

элементарной ячейки. Наличие моноклинной фазы вызывает большой интерес, так как она подобна фазе, наблюдаемой в мультиферроике BiMnO<sub>3</sub> [6]. Однако, дальнейшее ее изучение выявило особенность. Учитывая то, что она является промежуточной фазой между орторомбическими упорядочениями, ее элементарная ячейка должна быть «похожа» на них [7].

Таким образом, целью дальнейшей работы является изучение системы твердых растворов (1-x)BiFeO<sub>3</sub> – xYMnO<sub>3</sub> с концентрациями x = 0,4–0,5, так как примерно в этом диапазоне проходит так называемая морфотропная фазовая наблюдаются наиболее где сильные, как показали граница, наши предварительные исследования, структурные трансформации. Не маловажным этапом будет являться изучение микроструктуры изготовленных объектов, так как в твердых растворах с участием YMnO<sub>3</sub> синтез может проходить с участием жидких фаз [8, 9]. Кроме того, в широком диапазоне температур будут осуществлены исследования физических характеристик, а также проведены РСА и РФА анализы.

Работа осуществляется в рамках гранта РНФ № 22-72-00143.

#### Литература

1. Catalan G. Physics and Applications of Bismuth Ferrite / G. Catalan, J.F. Scott // Adv. Matet. – 2009. – T. 21. – C. 2463-2485.

2. Silva J. BiFeO<sub>3</sub>: A Review on Synthesis, Doping and Crystal Structure. Integrated Ferroelectrics / J. Silva, A. Reayes, H. Esparza, H. Camacho, L. Fuentes // Integr Ferroelectr. 2011. -T. 126. -C. 47-59.

3. Lonkai, T. Development of the high-temperature phase of hexagonal manganites / T. Lonkai, D. G. Tomuta, U. Amann, J. Ihringer, R. W. A. Hendrix, D. M. Tobbens, J. A. Mydosh // Phys. Rev. B. – 2004. – T. 69. – C. 134108 (10).

4. Huang Z.J. Coupling between the ferroelectric and antiferromagnetic orders in YMnO<sub>3</sub> / Z.J. Huang, Y. Cao, Y.Y. Sun, Y.Y. Xue, C.W. Chu // Phys. Rev. B - 1997. – T. 56. – Вып. 5. – С. 2623.

5. Назаренко А.В. Особенности структурных состояний в твердых растворах BiFeO<sub>3</sub>-YMnO<sub>3</sub> / А.В. Назаренко, А.Г. Разумная, М.Ф. Куприянов, Ю.В. Кабиров, А.Г. Рудская, П.Ю. Тесленко, Н.Б. Кофанова // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – Вып. 8. – С. 1523-1525.

6. Atou T. Structure Determination of Ferromagnetic Perovskite BiMnO<sub>3</sub> / T. Atou, H. Chiba, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, Y. Syono // Journal of Solid State Chemistry. – 1999. – T. 145. – Вып. 2. – С. 639-642.

7. Назаренко А.В. Фазовые состояния твердых растворов феррит висмута-манганит иттрия [дисс.]. – Ростов-на-Дону, 2013. – 115 с.

8. Назаренко А.В. Влияние малых добавок меди на структуру и диэлектрические свойства мультиферроика YMnO<sub>3</sub> / А.В. Назаренко, К.Г. Абдулвахидов, А.В. Павленко // Наука Юга России. – 2019. – Т. 15. – № 4. – С. 12-17.

9. Назаренко А.В. Структура, зеренное строение и диэлектрические свойства керамик твердых растворов YCu<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> / А.В. Назаренко, А.В. Павленко, К.Г. Абдулвахидов // Физика твердого тела. – 2021. – Т. 63. – № 3. – С. 400-405.

# ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПЬЕЗОКЕРАМИКЕ В ОБЛАСТИ СЛАБЫХ ПОСТОЯННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

Н.А. Швецова<sup>1</sup>, И.А. Швецов<sup>2</sup>, Е.И. Петрова<sup>3</sup>, А.Н. Резниченко<sup>4</sup>, А.Н. Рыбянец<sup>5</sup>
<sup>1</sup>Аспирант, yfnfif\_71@bk.ru
<sup>2</sup>Научный сотрудник, wbeg@mail.ru
<sup>3</sup>Научный сотрудник, harigamypeople@gmail.com
<sup>4</sup>Научный сотрудник, reznichenkoan@yahoo.com
<sup>5</sup>Главный научный сотрудник, д-р физ.-мат. наук, arybyanets@gmail.com
ФГБОУ «Южный федеральный университет»

В работе представлены результаты исследования процессов электромеханической релаксации в сегнетомягкой пьезокерамике при воздействии слабого постоянного электрического поля. Прецизионные измерения временных зависимостей комплексных электромеханических параметров при различных значениях приложенного постоянного электрического поля и направлениях поляризации выполнены с использованием метода импедансной спектроскопии и программы анализа пьезорезонансных спектров (PRAP) для толщинной и радиальной мод колебаний тонких пьезокерамических дисков. Предложена физическая интерпретация полученных результатов.

Ключевые слова: электромеханическая релаксация, сегнетоэлектрическая керамика, комплексные электромеханические параметры, импедансная спектроскопия, доменноориентационные процессы.

Исследование зависимостей электромеханических параметров сегнетоэлектрической керамики от электрического поля представляет собой сложную И неоднозначную задачу вследствие временных изменений переходными процессами параметров, вызванных (релаксация доменно-ориентационные пространственного заряда, процессы И т.д.). Стандартные методы исследования (измерение петель гистерезиса и тока, реверсивной диэлектрической проницаемости и др.) принципиально не могут быть использованы для определения комплексных электромеханических параметров и изучения доменно-ориентационных и релаксационных процессов в сегнетокерамике под действием постоянного электрического поля, поскольку имеют низкую точность и не учитывают диэлектрические и пьезоэлектрические потери.

Ранее нами был предложен новый метод исследования и анализа доменноориентационных процессов, происходящих в сегнетопьезокерамике под действием постоянного электрического поля, основанный на использовании импедансной спектроскопии и анализе пьезорезонансных спектров [1]. Предложенный метод обеспечивает высокую точность измерения наборов комплексных упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров сегнетопьезоэлектрических материалов, а также их изменений при внешних воздействиях.

В настоящей работе представлены результаты исследования процессов электромеханической релаксации в сегнетомягкой пьезокерамике состава

93

 $PbTi_{0.45}Zr_{0.53}(W_{1/2}Cd_{1/2})_{0.02}O_3$ воздействии слабого при постоянного измерения электрического поля. Выполнены временных зависимостей комплексных коэффициентов электромеханической связи (kt и kp) и упругих постоянных (C<sub>33</sub><sup>D</sup> и S<sub>11</sub><sup>E</sup>) при различных значениях приложенного постоянного направлениях электрического поля И поляризации. Последовательные прецизионные измерения и анализ пьезорезонансных спектров для радиальной и толщинной мод колебаний тонких пьезокерамических дисков сегнетомягкой пьезокерамики под действием постоянного электрического поля выполнялись с использованием анализатора импеданса Agilent 4294A с интегрированным модулем постоянного напряжения (± 40 В). Для анализа пьезорезонансных спектров использовался модуль сбора данных PRAP [2] для сканирования в постоянном электрическом поле. Время выборки импедансных спектров было равным 3 с. Пример полученных зависимостей показан на рисунке.



Рисунок. Временные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей радиального коэффициента электромеханической связи радиальной моды колебаний тонкого пьезокерамического диска при воздействии постоянного электрического поля, совпадающего с направлением поляризации

Установлено, что релаксационный характер временных зависимостей комплексных электромеханических характеристик сегнетомягкой пьезокерамики под действием слабых постоянных электрических полей, меньших коэрцитивного, обусловлен обратимыми переориентациями 90°-ных (71°-, 109°-ных) доменов, приводящими к изменению остаточной поляризации, и процессами экранирования приложенного электрического поля носителями разработанный объемного заряда. Показано, что метод комплексной характеризации сегнетоэлектриков позволяет исследовать механизмы доменноориентационных процессов в пьезокерамике под действием электрического поля с учетом несинфазного отклика материала на внешние воздействия.

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

#### Литература

1. Швецов И.А. Исследование релаксационных и переходных процессов в сегнетопьезокерамике с использованием метода импедансной спектроскопии / И.А. Швецов, М.А. Луговая, Н.А. Швецова, Е.И. Петрова, А.Н. Рыбянец // Письма в ЖТФ. - 2020. - Т. 46. - Вып. 8. - С. 14-17.

2. PRAP (Piezoelectric Resonance Analysis Program). TASI Technical Software Inc. (www.tasitechnical.com).

УДК: 537.228.1

#### РЕЛАКСАЦИЯ ГАРМОНИК ТОКА ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ КРИСТАЛЛА RB<sub>2</sub>ZNCL<sub>4</sub> В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЕ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТЖИГА

В.В. Горбатенко<sup>1</sup>, Б.Н. Прасолов<sup>2</sup>, С.А. Горбатенко<sup>3</sup>, Н.В. Даценко<sup>4</sup>
<sup>1</sup>К-т физ.-мат. наук, доцент, e-mail: vlgorbatenko@mail.ru
<sup>2</sup>Д-р физ.-мат. наук, профессор, e-mail: vlgorbatenko@mail.ru
<sup>3</sup>Д-р техн. наук, профессор, e-mail: sv\_gorbatenko@mail.ru
<sup>4</sup>К-т техн. наук, доцент, e-mail: natdatsenko@mail.ru
<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»
<sup>2</sup>ООО « Инвестиции и технологии», Воронеж, Россия
<sup>3</sup>ФГБОУ ВО «Воронежская государственная академия спорта»
<sup>4</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

В данной работе исследована релаксация амплитуд реактивных и активных составляющих гармоник плотности тока, возникающего в процессе переполяризации кристалла Rb<sub>2</sub>ZnGl<sub>4</sub> в сегнетоэлектрической фазе после электрического отжига. Выявлены закономерности влияния дефектов на нелинейные физические свойства, связанные с динамикой доменных границ.

Ключевые слова: поляризация, гармонический анализ, доменные границы, сегнетоэлектрики.

An equivalent electrical replacement circuit of the test sample is represented as a parallel inclusion of  $C_x$  capacitance and  $G_x$  conductivity. In this case, it is assumed that in the studied crystal samples, due to the application of  $E(t) = E_m \sin \omega_0 t$ alternating electric field to them with a  $\omega_0$  frequency and  $E_m$  amplitude sufficient for complete monodomenization of the sample, a current of a complex periodic form arises, the density of which is described by a Fourier series:

$$J_{x}(t) = \sum_{k=1}^{\infty} J_{k} \cos(k\omega_{0}t - |\varphi_{k}|),$$

where k are the harmonic numbers of the Fourier series,  $J_k$  – the amplitude of the current density k-harmonic,  $\varphi_k$  – the phase shift angles between the corresponding current harmonics and their reactive components [1].

During the isothermal exposure of the test sample at a temperature of  $T = T_c - 2.5 \text{ K}$  ( $T_c$  – Curie point),  $J_k$  and  $\varphi_k$  are determined by harmonic analysis of the  $J_x(t)$  current density time dependence. The process of the test sample repolarization was carried out in the ferroelectric phase under the E(t) influence of a 0.3 Hz frequency and  $E_m = 1.6 \cdot 10^5 \text{ V/m}$  amplitude, sufficient for complete monodomenization of the sample. The coercive field ( $E_k$ ) of the test sample at

temperature  $T = T_c - 2,5$  K is  $0,3 \cdot 10^5$  V/m. The  $J_x(t)$  time dependences and the time dependences of the  $J_c(t)$  reactive component and the  $J_g(t)$  active component of the  $J_x(t)$  current density are synthesized by using Mathcad application software package. It can be seen from the figure that the currents  $J_g(t)$  and  $J_c(t)$  in magnitude and phase coincide during the first and third quarters of the E(t) period.



Figure. The  $J_x(t)$ ,  $J_c(t)$ , and  $J_g(t)$  current densities dependences time

During the second and fourth quarters of the E(t) period, the currents  $J_g(t)$  and  $J_c(t)$  coincide in magnitude and in phase are in antiphase. Note that the amplitude of the first harmonic of the  $J_c(t)$  current is much larger than the amplitude of the first harmonic of the  $J_g(t)$  current.

Electric annealing [2] was performed with isothermal exposure of the Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> crystal test sample by connecting an alternating electric field ( $E_{\sim}$ ) with a frequency of about 20 kHz and an amplitude higher than  $E_k$ . It is known [2] that the effect of the  $E_{\sim}$  field on the sample leads to a  $E_k$  decrease, which confirms the process of freeing the domain boundaries (DB) from defects. After  $E_{\sim}$  switching off, an  $E_k$  increase occurs, that is, the reverse process is the process of DB fixing with defects.

It is established that after  $E_{\sim}$  switching off, relaxation of the amplitudes of harmonics  $J_g$  and  $J_c$  is observed, and relaxation of the amplitudes of harmonics  $J_x$  is not observed. Thus, it has been experimentally established that in the process of relaxation of the domain structure, the amplitudes of  $J_x$  harmonics remain constant, and their corresponding  $\varphi_k$  angles increase after  $E_{\sim}$  switching off.

References

<sup>1.</sup> Harkevich A. A. // Spectra and analysis. M. GIFML. 1962. – 288 p.

<sup>2.</sup> Gorbatenko V. V., and Prasolov B. N., Harmonic analysis of coefficients of free energy decomposition in the polarization of a  $Rb_2ZnCl_4$  crystal, Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. **80** (9), 1138 (2016). DOI: 10.3103/S1062873816090124.

# ПОЛУЧЕНИЕ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ДВУХСЛОЙНЫХ СТРУКТУР BiFeO<sub>3</sub>/Sr<sub>0.4</sub>Ba<sub>0.6</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

А.В. Павленко<sup>1</sup>, Д.В. Стрюков<sup>2</sup>; Н.В. Маломыжева<sup>3</sup> <sup>1</sup>Зав. лаб., antvpr@mail.ru <sup>2</sup>Старший научный сотрудник, strdl@mail.ru <sup>3</sup>Младший научный сотрудник, nlyahova@sfedu.ru <sup>1,2</sup>ФИЦ ЮНЦ РАН <sup>3</sup>НИИ Физики ЮФУ

В работе представлены результаты по получению и анализу фазового состава и структуры двухслойной гетероструктуры на основе мультиферроика феррита висмута и сегнетоэлектрика ниобата бария стронция, сформированной на подложке MgO(001). Установлены эпитаксиальные соотношения между слоями гетероструктуры и подложкой.

Ключевые слова: гетероэпитаксия, мультиферроик, сегнетоэлектрик.

В настоящее время физическое материаловедение находится на стадии бурного развития, что связанно прежде всего с востребованностью в новых материалах различных областей микроэлектроники, МЭМС и функциональной Одними из наиболее перспективных материалов являются электроники. сегнетоэлектрики и мультиферроики. В данной работе нами представлены исследований двухслойной результаты гетероструктуры мультиферроик/сегнетоэлектрик, в которых в качестве первого выступил феррит висмута (BiFeO<sub>3</sub>, BFO) со структурой типа перовскита и рекордно высокими температурами фазовых превращений, а в качестве второго – ниобат бариястронция (Sr<sub>0.4</sub>Ba<sub>0.6</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, BSN) со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы и значительными величинами электрооптического эффекта. Толщина каждого слоя составляла ~ 300 нм. В качестве подложки использовалась монокристаллическая пластина MgO среза (001) толщиной 0.5 мм. Напыление пленок осуществлялось методом ВЧ катодного распыления на установке «Плазма 50 СЭ» в атмосфере кислорода при давлении 0.5-0.6 Т. Рентгендифракционные исследования были выполнены на измерительном комплексе РИКОР.

По результатам исследований установлено, что полученная двухслойная гетероструктура BFO/SBN/MgO(001) является беспримесной. С использованием θ-2θ съемки, φ-сканирования рефлекса (113) слоя BFO и (221) слоя SBN был доказан их эпитаксиальный рост. При этом в слое SBN обнаружено формирование двух типов ориентационных доменов с поворотом осей в плоскости сопряжения на ±18.4°, при этом оси в плоскости сопряжения напыленного сверху слой BFO формируется параллельно осям подложки. Показано, что элементарная ячейка слоя BFO является моноклинной с практически полной релаксацией параметров, а для слоя SBN деформация элементарной ячейки достигает 0.8% в направлении нормали к поверхности подложки.

Работа выполнена при поддержке ГП МД-483.2022.1.2. и научного проекта № Г30110/22-01-ЭП в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 538.955

# ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА С РАЗЛИЧНЫМИ ПРИМЕСЯМИ

О.М. Голицына<sup>1</sup>, С.Н. Дрождин<sup>2</sup>, Г.С. Григорян<sup>3</sup> <sup>1</sup>Канд.физ.-мат. наук, доцент, golitsynaom@yandex.ru <sup>2</sup>Д-р физ.-мат. наук, профессор, drozhdin@phys.vsu.ru <sup>3</sup>Канд.физ.-мат. наук, доцент, gri7287@yandex.ru ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Действие постоянного магнитного поля на номинально чистый и примесные кристаллы триглицинсульфата (ТГС), зависящее от взаимной ориентации векторов магнитной индукции и спонтанной поляризации, приводит к длительному и немонотонному изменению диэлектрической проницаемости кристалла.

Ключевые слова: постоянное магнитное поле, сегнетоэлектрический кристалл триглицинсульфат.

Одной из малоизученных проблем физики конденсированного состояния является магнитостимулированное изменение макроскопических физических свойств в немагнитных сегнетоэлектрических кристаллах [1-3].

В настоящей работе исследовалось влияние слабого постоянного магнитного поля (постоянный магнит, B = 0.3 T, время экспозиции 30 минут) на диэлектрическую проницаемость є номинально чистого триглицинсульфата  $(T\Gamma C)$ -химическая формула (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> -олноосного сегнетоэлектрического кристалла с модельным сегнетоэлектрическим фазовым переходом II рода при температуре  $T_{\rm C} = 49 \,^{\circ}{\rm C}$ , а также дейтерированного ТГС с содержанием дейтерия в растворе ~ 80% – ДТГС; ТГС с примесью ионов кобальта  $Co^{2+}$  (весовое содержание соли кобальта в растворе ~10%) -TГС+ $Co^{2+}$ ; подвергнутого рентгеновскому облучению с устойчивыми радиационными дефектами – XR-TГС. Рентгеновское облучение ( $CuK_a$ , энергия 30 keV, экспозиционная мощность дозы  $N_{\rm D} = 240 \ {\rm kR} \cdot {\rm h}^{-1}$ ) значительно предшествовало магнитному воздействию. Измерения є проводились в температурном интервале от 20°С до 47 °С (ТГС, ТГС+Со<sup>2+</sup>, ХК-ТГС) и 20°÷54°С (ДТГС). Исследовалось также влияние магнитного поля на значение температуры Кюри T<sub>C</sub>.

Установлены следующие закономерности.

1) Для ТГС, ДТГС и XR-ТГС магнитный эффект существенно анизотропен и зависит от взаимной ориентации векторов B и  $P_S$  : эффект полностью отсутствует, когда векторы B и  $P_S$  коллинеарны. Для ТГС он наиболее сильно выражен, когда B и  $P_S$  взаимно ортогональны и магнитное поле ориентировано вдоль кристаллофизической оси a, при ориентации B вдоль оси c кристалла эффект выражен слабее. Для кристаллов ДТГС и XR-ТГС при совмещении B с осью c эффект не наблюдается; в кристалле ТГС+Со<sup>2+</sup> эффект проявляется независимо от ориентации векторов *B* и *P*<sub>S</sub>.

2) Временно́е поведение  $\varepsilon$  после воздействия на кристалл магнитного поля немонотонное: после удаления образца из магнитного поля сначала наблюдается значительный рост значений  $\varepsilon$ . Экстремальных значений указанный параметр достигает примерно через 30 часов (ТГС), более продолжительное увеличение значений  $\varepsilon$  происходит в кристалле ТГС+Со<sup>2+</sup> (~50 часов). В кристаллах ДТГС и XR-TГС эти процессы менее выражены и непродолжительны (не более 10 часов). В дальнейшем происходит длительное (десятки часов) восстановление их исходных значений (Рисунок).



Рисунок. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  кристалла ТГС до помещения образца в магнитное поле и в различные моменты времени после удаления образца из поля

Релаксационный характер наблюдаемых эффектов может указывать на участие в исследуемых процессах доменной структуры кристалла, его зарядовой подсистемы, а также структурных факторов, связываемых с изменением подвижности элементов кристаллической структуры.

#### Литература

1. Головин Ю.И. Магнитопластичность твердых тел / ФТТ.- 2004.- Т.46.- В. 5.- С.769-803.

2. Якушкин Е.Д. Диэлектрический отклик одноосного сегнетоэлектрика в магнитном поле / Письма в ЖЭТФ.- 2014.- Т.99.- В.7.- С.483-487.

3. Golitsyna O.M., Drozhdin S.N. Influence of a static magnetic field on the dielectric properties of triglycine sulfate / Ferroelectrics.- 2020.-V.567.- No.1.- P.244-263.

## ФОРМАЛИЗОВАННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ СЕТКИ В БИОКОМПОЗИТЕ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ИМПУЛЬСНЫМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

Н.С. Камалова

Канд. физ.-мат. наук, доцент, meetvgltu3@vglta.vrn.ru ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия

В работе методом формализованного моделирования динамики изменения твердости модифицированной трехсторонним сжатием древесины березы после обработки импульсным магнитным полем выявлен механизм формирования физической сетки узлов зацепления. Установлено, что параметры процесса формирования сетки во многом определяется образованием межмолекулярных связей С-О-С между макромолекулами целлюлозы. Методом формализованного моделирования в рамках анализа энтропии выявлен возможный характер зависимости поверхностной твердости биокомпозита от времени.

Ключевые слова: обработка импульсным магнитным полем, формализованное моделирование, биокомпозиты, надмолекулярная структура.

Ранее были получены результаты экспериментально подтверждающие тот факт, что в после обработки импульсным магнитным полем образуются межмолекулярные связи С-О-С между молекулами целюлозы в модифицированной древесине березы [1-2].



Рисунок. Динамика изменения торцевой твердости модифицированной древесины березы после обработки импульсным магнитным полем

Длительность обработки для всех образцов составляла 30 с (при длительности импульса  $t_1 = 30$  мкс). При этом выяснилось, что относительная твердость образцов достигала максимального значения через достаточно длительный промежуток времени (см. рисунок 1). Этот экспериментально полученный факт можно было бы объяснить тем, что образование поверхностной сетки межмолекулярных связей площадью  $\sigma$  уменьшает подвижность макромолекул в приповерхностном слое V формируя условия для появления узлов зацепления,

увеличивающих в свою очередь торцевую твердость образцов биокомпозита. В рамках классической термодинамики для термодинамической вероятности нового макросостояния слоя можно записать:

$$\ln W = \theta (\ln \frac{N}{N^*} - \ln \frac{N^* - N}{N^*})$$
(1)

где *N*, *N*<sup>\*</sup>-соответственно количество узлов зацепления и их максимально возможное число в условиях проведения эксперимента, а  $\theta$ -количество термодинамических возможных состояний макромолекул в слое. С учетом соотношения Больцмана  $S_i = k_b ln W (k_b = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{Дж/K})$  элементарное изменение энтропии S будет определяться соотношением:

$$dS = \theta k_{\rm E} N^* \frac{dN}{dt N \left(N^* - N\right)} = \frac{\delta AV}{\sigma}$$
(2)

где  $\delta A$ -фактор влияния формирования межмолекулярных связей. Соотношение (2) можно преобразовать к диференциальному уравнению, которое имеет аналитическое решение при условии, что в лингоуглеводной матрице модифицированной древесины имеется  $N_0$  узлов в момент обработки импульсным магнитным полем. Поскольку торцевая твердость прямо пропорциональна числу узлов зацепления, то для относительной твердости:

$$\frac{H}{H_0} = 1 + \frac{N_0 \exp(\alpha(t - t_0))}{1 + \eta N_0 (\exp(\alpha(t - t_0) - 1))}$$
(3)

где  $\alpha = \delta AV/(\sigma \theta k_B T)$ -параметр процесса формирования сетки узлов зацепления по сути определяемый временем ее образования и отношением фактора влияния поверхности к тепловой энергии при температуре окружающей среды (T), а  $\eta = 1/N^*$  определяется максимальным количеством узлов зацепления в условиях эксперимента. Вычислительный эксперимент проводился методом оптимизации критерия эффективности Нэша-Сатклиффа (*ME*) [3].

В результате выяснилось, что его максимальная величина для приведенных данных (см. рисунок) составляет 0,98, при этом время формирования физической сетки из узлов зацепления τ=1/α составляет 1,93 часа. Таким образом формализованное моделирование в рамках классической термодинамики позволяет определять параметры процесса формирования узлов зацепления в приповерхностном слое после обработки импульсным магнитным полем.

#### Литература

1. О возможном влиянии импульсного магнитного поля на образование ковалентных связей между макромолекулами целлюлозы в модифицированной древесине / В.В. Постников, Н.С. Камалова, С.В. Кальченко // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – №6. – С. 91-93.

2. Воздействие слабых импульсных магнитных полей на модифицированную древесину / В.В. Постников, М.Н. Левин, Н.Н. Матвеев, Р.В. Скориданов, Н.С. Камалова, В.А. Шамаев // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т.31. – Вып.9. – С.14-19.

3. Nash J.E. Riverflow forecasting through conceptual models part I-A discussion of principles / J.E. Nash, J.V. Sutcliffe // Journal of Hydrology. – 1970. – Vol. 10, № 3. – P. 282-290.

#### ЧАСТНЫЕ ПЕТЛИ ГИСТЕРЕЗИСА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ЛЕНТ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Н.А. Лю-ю<sup>1</sup>, Н.В. Морозова<sup>2</sup>, А.А. Гаврилюк<sup>3</sup>
 <sup>1</sup>Аспирант, ryu888@yandex.ru
 <sup>2</sup>Доцент, natek@mail.ru
 <sup>3</sup>Заведующий кафедрой, zubr@api.isu.ru
 ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»

В ходе эксперимента проведены исследования влияния предварительной обработки постоянным электрическим током различной плотности образцов быстрозакаленной ленты состава  $Fe_{66}Co_{0.9}Ni_1B_{26,5}Si_{5,6}$  в виде узких полосок на ее динамические магнитные параметры, измеренные по частным петлям магнитного гистерезиса. Величина плотности постоянного электрического тока обработки изменялась в интервале j=0 ÷ 30 MA/m<sup>2</sup>. Обработка производилась на воздухе в течение 2 минут. Целью обработки являлось как снятие закалочных напряжений в ленте, так и наведение в ней спиралевидной анизотропии. На зависимостях коэрцитивной силы  $H_c$  от максимального приложенного магнитного поля  $H_{max}$ , остаточной магнитной индукции  $B_r$  от  $H_{max}$  можно выделить 2 участка: на первом участке наблюдается резкий рост  $H_c(H_{max})$ ,  $B_r(H_{max})$ .

Ключевые слова: аморфные ленты, частные петли гистерезиса.

Проведены исследования влияния предварительной обработки постоянным электрическим током различной плотности  $j = 0 \div 30 \text{ MA/m}^2$  образцов быстрозакаленной ферромагнитной ленты состава Fe<sub>66</sub>Co<sub>0.9</sub>Ni<sub>1</sub>B<sub>26,5</sub>Si<sub>5,6</sub>, на динамические магнитные параметры (коэрцитивная сила  $H_c$ , остаточная индукции  $B_r$ , дифференциальная магнитная проницаемость  $\mu_d$ , измеренных по частным петлям магнитного гистерезиса [1]. Измерения осуществлялись индукционным методом.



Рис. 1. Частные петли магнитного гистерезиса лент, прошедших обработку постоянным электрическим током плотности (а - j= 20,7 MA/м<sup>2</sup>, б - j= 27,6 MA/м<sup>2</sup>)

На зависимости остаточной индукции  $B_r(B_{max})$ , можно выделить 2 характерных участка: первый участок связан с процессами смещения доменных границ в ленте при перемагничивании, второй участок – с процессами поворота векторов намагниченности в направлении внешнего поля. С увеличением плотности тока обработки образцов до максимального значения *j*=27,6 MA/м<sup>2</sup>, наблюдается рост  $B_r(B_{max})$ , обусловленный преимущественно смещением доменных границ, что может быть связано с началом процессов кристаллизации образца при данной плотности тока его обработки.

На зависимостях  $H_c(H_{max})$ ,  $B_r(H_{max})$  и  $\mu_d(H_{max})$  также можно выделить 2 участка: на первом участке наблюдается резкий рост  $H_c(H_{max})$ ,  $B_r(H_{max})$  и  $\mu_d(H_{max})$ , на втором – более медленный рост  $H_c(H_{\text{max}})$ ,  $B_r(H_{\text{max}})$  и уменьшение  $\mu_d(H_{\text{max}})$ . Наличие первого участка связано с процессами смещения доменных границ, наличие второго участка, свидетельствует о перестройке доменной структуры в областях, связанных с высокой дисперсией магнитной анизотропии. На основании проведенных исследований можно сделать выводы о том, что обработка постоянным электрическим током быстрозакаленной ленты состава Fe<sub>66</sub>Co<sub>0.9</sub>Ni<sub>1</sub>B<sub>26.5</sub>Si<sub>5.6</sub>, не наводит однородной магнитной анизотропии В исследуемых лентах. Возможной причиной этого является возникновение значительной угловой и амплитудной дисперсии магнитной анизотропии, связанной с различным (противоположным) направлением магнитного поля на противоположных поверхностях лент при ИХ обработке постоянным электрическим током. При этом в объеме ленты происходит постепенная переориентация вектора намагниченности на 180°.



Рис. 2. Зависимости остаточной индукции *B*<sub>r</sub>, измеренной по частным петлям магнитного гистерезиса, от максимальной *B*<sub>max</sub> для лент, прошедших обработку постоянным электрическим током различной плотности j

#### Литература

1. Скулкина Н.А. Термическая обработка и магнитные свойства быстрозакаленных магнитомягких сплавов / Н.А. Скулкина, О.А. Иванов, Е.А. Степанова // Екатеринбург, УрФУ, – 2019. – 154 с.

# ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОВОЛОК CoFeNbSiB

Н.А. Лю-ю<sup>1</sup>, Н.В. Морозова<sup>2</sup>, С.М. Зубрицкий <sup>3</sup>, А.В. Гаврилюк<sup>4</sup>, Е.А. Голыгин <sup>5</sup>, А. А. Гаврилюк<sup>6</sup>
<sup>1</sup>Аспирант, ryu888@yandex.ru
<sup>2</sup>К-т физ.-мат. наук, natek@mail.ru
<sup>3</sup>К-т физ.-мат. наук, szubr58@gmail.com
<sup>4</sup>К-т физ-мат. наук, egolygin2011@gmail.com
<sup>5</sup>К-т физ-мат. наук, zubr@api.isu.ru
<sup>6</sup>Д-р. физ-мат. наук, zubr@api.isu.ru
ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»

В работе представлены зависимости динамических магнитных параметров быстрозакаленных пластически деформированных проволок состава  $Co_{66}Fe_4Nb_{2.5}Si_{12.5}B_{15}$  обработанных постоянным электрическим током. Выявлены основные закономерности зависимости остаточной индукции от максимального значения магнитной индукции.

Ключевые слова: металлические проволоки, термомагнитная обработка, процессы намагничивания.

Известен метод [1,2] определения распределения намагниченности в быстрозакаленных ферромагнитных материалах по частным петлям гистерезиса. В основе его лежит анализ зависимости остаточной индукции образца В, от величины максимального для частной петли магнитной индукции В<sub>т</sub>. Методика, разработанная для быстрозакаленных лент, применена для быстрозакаленных деформированных пластически проволок состава Со<sub>66</sub>Fe<sub>4</sub>Nb<sub>2.5</sub>Si<sub>12.5</sub>B<sub>15</sub> длиной 0,09 м, диаметром 155 мкм. Значение константы магнитострикции  $\lambda_{s}$  проволок в недеформированном состоянии ~10<sup>-7</sup>. Наведение пластической деформации в проволоках проводилось путем пропускания по ним постоянного электрического тока плотностью j=38,7 MA/м<sup>2</sup> на воздухе в течение 2 минут с одновременным приложением растягивающих напряжений в интервале от 5,3 до 106 МПа. Значение пластической деформации проволок  $\Delta l/l_0$ при приложении растягивающих напряжений σ изменялось в интервале от 0,23 (σ = 5,3 МПа) до 4,47 % (σ = 106 МПа). После наведения пластической деформации определялись зависимости B<sub>r</sub>(B<sub>m</sub>).

На рис. 1 (а, б) приведены частные петли гистерезиса исходных в пластически деформированных проволок при  $\Delta l/l_0=4,47$  (где  $l_0$  – длина недеформированной проволоки,  $\Delta l=l-l_0$  – изменение длины под действием деформации). Основными процессами намагничивания в пластически деформированных проволоках являются процессы поворота намагниченности. На рис. 2 приведены зависимости B<sub>r</sub>(B<sub>m</sub>). Выявлены два участка с разным углом наклона по отношению к оси магнитного поля Н. Первый участок связан с процессами ее перестройки в приповерхностной области проволоки, а второй с процессами смещения доменных границ в ядре проволоки. Пластическая

деформация изменяет распределение намагниченности в проволоках, увеличивает объем их приповерхностной области и уменьшает объем ядра. При значительной пластической деформации лент В<sub>r</sub> близка к нулю, а процессы смещения доменных границ начинают протекать в относительно высоких H.



Рис. 1. Частные петли гистерезиса быстрозакаленных проволок состава Co<sub>66</sub>Fe<sub>4</sub>Nb<sub>2.5</sub>Si<sub>12.5</sub>B<sub>15.</sub> а – в отсутствии пластической деформации, **б** - при пластической деформации Δl/l<sub>0</sub>=4,47%



Рис. 2. Зависимости остаточной магнитной индукции Br от величины максимальной магнитной индукции Bm частных петель гистерезиса проволок состава Co<sub>66</sub>Fe<sub>4</sub>Nb<sub>2.5</sub>Si<sub>12.5</sub>B<sub>15</sub>, прошедших пластическую деформацию

#### Литература

1. Скулкина Н.А. Процессы намагничивания в лентах аморфных магнитомягких сплавов / Н.А. Скулкина, О.А. Иванов, А.К. Мазеева, П.А. Кузнецов, Е.А. Степанова, О.В. Блинова, Е.А. Михалицына // ФММ. – 2018. – Т.119, №2. – С. 137-143.

2. Skulkina N.A. Cooling rate upon in air heat treatment and magnetic properties of amorphous soft magnetic alloys / O.A. Ivanov, N.D. Denisov, V.I. Chekis // JMMM. – 2019. – V.470. - P. 156-158.

# ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СЛОИСТОМ КОМПОЗИТЕ ФЕРРИТ БАРИЯ – ТИТАНАТ БАРИЯ

O.B. Малышкина<sup>1</sup>, Г.С.Шишков<sup>2</sup>
 <sup>1</sup>Профессор, Olga.Malyshkina@mail.ru
 <sup>2</sup>Аспирант, grigoriyshishkov@yandex.ru
 ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

В работе представлены результаты исследования влияния постоянного магнитного поля на дисперсионные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости слоистого композита на основе титаната бария – феррита бария. Установлено, что постоянное магнитное поле не влияет на диэлектрические характеристики в переменном электрическом поле на частотах выше 1600 Гц. При более низких частотах, отжиг в параэлектрической фазе увеличивает сопротивление образца, а последующее воздействие постоянного магнитного поля приводит к его уменьшению.

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, мультиферроик, бессвинцовые материалы, диэлектрическая проницаемость, релаксационные процессы.

В настоящей работе методом диэлектрической спектроскопии исследованы релаксационные процессы в образцах двухслойного композита на основе керамик титаната бария и феррита бария (рис. 1, а). Образцы получены методом твердофазного синтеза. Спекание осуществлялось при температуре 1250 °C. Заготовки имели форму дисков диаметром 5 мм. В процессе получения вначале, под давлением ~ 100 атм., прессовался порошок титаната бария (80% массовых %), затем в пресс-форму досыпался порошок феррита бария (20 массовых %) и осуществлялось прессование под давлением 1000 атм.

Диэлектрические измерения проводились в диапазоне частот от 1 Гц до 15 МГц (рис. 1 б, в) до (кривые 1 – 3) и после (кривые 4 – 6) отжига образца при температуре 160°С (температура Кюри керамики титаната бария 130°С); до воздействия постоянным магнитом 250 мТл (кривые 1, 4), в процессе воздействия (расположение образца ребром к плоскости магнита (кривые 2, 5)) и после воздействия (кривые 3, 6).

На частоте электрического поля 1600 Гц и выше диэлектрическая проницаемость и сопротивление образца не зависят от температурного отжига и воздействия постоянным магнитным полем. В тоже время отжиг образца при температуре параэлектрической фазы приводит к увеличению сопротивления и уменьшению диэлектрической проницаемости на более низких частотах. Постоянное магнитное поле оказывает влияние на диэлектрические характеристики только в случае отожженного образца, уменьшая величину электрического сопротивления.

Диаграммы дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''(\varepsilon')$  показали зависимость релаксационных процессов на низких частотах, соответствующих области линейной дисперсии, от воздействия магнитного поля

(рис. 2, а). На этих частотах анализ линейной дисперсии проводился с использованием эмпирического приема по диаграммам электрического модуля  $\beta''(\beta')$  (рис. 2, б). Частота перехода от линейной дисперсии к дисперсии, описываемой «классическим» уравнением Гаврильяка – Негами, соответствует частоте, при которой происходит резкое изменение хода частотных зависимостей, как электрического сопротивления, так и диэлектрической проницаемости (рис. 1 б, в).







Рис.2. Диаграммы дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости (a) и диэлектрического модуля (б) композита титанат бария – феррит бария

Наличие области линейной дисперсии определяется, согласно [1], приповерхностными релаксационными процессами. Поскольку у исследуемого в работе композита одну поверхность составляет слой феррита бария, обладающего магнитными свойствами, то очевидно, что именно этот слой определяет влияние магнитного поля на релаксационные процессы на низких частотах.

В области «классической» дисперсии обращает на себя внимание наличие трех дуг окружности, две из которых разделены достаточно пологим минимумом. Частота, этого минимума составляет ~ 1 MHz. Интересно отметить, что в области частот от 1 до 1,5 MHz имеет место серия пьезорезонансов, соответствующих пьезомодулю d<sub>33</sub>.

#### Литература

1. Jonscher, A.K. Dielectric relaxation in solids / A.K. Jonscher – London: Chelsea Dielectrics Press, 1983. – 400 p.

Session 5. Relaxation phenomena in nano- and low-dimensional systems

УДК 537.868.3, 537.9

# ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ПРОВОДИМОСТИ КЕРАМИКИ НИОБАТА НАТРИЯ-ЛИТИЯ

О.В. Малышкина<sup>1</sup>, Н.Е.Малышева<sup>2</sup> <sup>1</sup>Профессор, Olga.Malyshkina@mail.ru <sup>2</sup>Ассистент, mne.70@mail.ru <sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» <sup>2</sup>ФГКВОУ ВПО «Военная академия воздушно-космической обороны имени Маршала Советского Союза Г.К. Жукова»

В работе представлены результаты сравнительного исследования диэлектрических свойств керамики ниобата натрия – лития с процентным вхождением лития 10 и 40 %. Установлено различие в поведении комплексной проводимости исследуемых образцов. Если керамика ниобата натрия лития с 10% вхождением лития обладает ярко выраженными диэлектрическими свойствами, то у керамики с 40% вхождением лития с повышением температуры преобладают полупроводниковые свойства, что не позволяет использовать ее в качестве пьезоэлектрического материала.

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, бессвинцовые материалы, диэлектрическая проницаемость, керамика ниобата натрия-лития.

Образцы керамики ниобата натрия–лития (LNN)  $Li_{0,1}Na_{0,9}NbO_3$  (LNN0,1) и  $Li_{0,4}Na_{0,6}NbO_3$  (LNN0,4) были получены методом твердофазного синтеза. Спекание образцов осуществлялось при температуре 1100 °С. Целью работы являлось сравнительное исследование диэлектрических свойств (комплексные диэлектрическая проницаемость и проводимость) образцов керамики LNN0,1 и LNN0,4. Температурные исследования проводились в диапазоне частот от 1 Гц до 1 МГц.

Если температурные зависимости составов LNN0,1 и LNN0,4 (Рис. 1) различаются только положением максимума диэлектрической проницаемости, то температурное поведение их проводимости имеет принципиальные различия (Рис. 2). Если у образцов LNN0,1 температурный ход проводимости о соответствует диэлектрикам, то у образцов LNN0,4 он ближе к полупроводникам [1].

Смещение плато на частотных зависимостях проводимости в область высоких частот при увеличении температуры, указывает на релаксационную природу проводимости (Рис. 3). У образца LNN0,4 на высоких частотах происходит смена характера проводимости. На низких частотах, менее 1 кГц, преобладает ионная проводимость, на которую указывает плато частотной зависимости  $\sigma'(f)$ , на частотах  $10^3$  Гц  $\div 10^4$  Гц – прыжковая, поскольку  $\sigma' \propto \omega^s$ , а на высоких, более  $10^4$  Гц, снова ионная.
Выявленные различия в механизме проводимости данных материалов, позволяют объяснить существование спонтанной поляризации, зафиксированной по петле диэлектрического гистерезиса и по наличию пироэлектрического эффекта, только у материала LNN0,1.



Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов керамик LNN0,1 (а) и LNN0,4 (б) для различных частот



Рис. 2. Температурные зависимости действительной части комплексной проводимости образцов керамик LNN0,1 (а) и LNN0,4 (б)



Рис. 3. Частотные зависимости действительной части комплексной проводимости образцов керамик LNN0,1 (а) и LNN0,4 (б)

#### Литература

1. Рез, И. С. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике./ И. С. Рез, Ю. М. Поплавко — М.: Радио и связь, 1989. — 288 с.

#### EFFECT OF RESTRICTED GEOMETRY ON STRUCTURAL TRANSITION AND ATOMIC THERMAL VIBRATIONS IN THE NANOCOMPOSITE NANO3+NANOPOROUS GLASS

O.A. Alekseeva<sup>1</sup>, A.A. Naberezhov<sup>2</sup>, A.V. Kudriavtseva<sup>3</sup> <sup>1</sup>PhD, Engineer, blackhole2010@yandex.ru <sup>2</sup>Doctor of physics and mathematics, Senior research scientist, aanaberezhnov@gmail.com <sup>3</sup>Student, kdrvtsva.a@gmail.com <sup>1,3</sup>Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University <sup>2</sup>Ioffe Institute

The results of a synchrotron radiation diffraction study of the temperature evolution of the crystal structure of NaNO<sub>3</sub> embedded in a porous glass with an average pore diameter of 7 nm in a wide temperature range of 300–515 K are reported. A significant decrease of the structural (orientational) transition temperature by more than 50 K (up to 496 K) compared to bulk NaNO<sub>3</sub> was found. A crossover of the temperature dependence of the critical index  $\beta(T)$  is observed at a temperature T\* = 455 K. The values of anisotropic temperature displacement parameters Uij for all atoms in nanostructured NaNO<sub>3</sub> are obtained and it is found that they are larger than for bulk material and sharply increase in the temperature region above T\* up to T<sub>C</sub> (496 K). The analysis of the results allows us to state that in this NCM, the thermal vibrations of atoms play a fundamental role in the implementation of the structural transition.

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

Bulk sodium nitrate NaNO<sub>3</sub> undergoes an orientational (structural) "orderdisorder" phase transition at 549 K and melts at T ~ 580 K. At a low temperature it crystallizes in the calcite structure (space group R-3c) and upon heating gradual orientational disordering of the nitrate molecular groups of NO<sub>3</sub> occurs around a threefold axis parallel to the crystallographic c axis, and at 549 K a structural transition R-3c  $\rightarrow$  R-3m occurs. It is accompanied by the disappearance of superstructural reflections at the Z points of the reciprocal space. The intensity of superstructural peaks obeys the power law I = I<sub>0</sub> $\tau^{2\beta}$ , where  $\tau$  is the reduced temperature:  $\tau = (Tc - T) / Tc$ ,  $\beta$ is the critical index. In bulk NaNO<sub>3</sub>, the  $\beta$  index exhibits complex behavior upon heating. In a wide temperature range (280–460 K), its value is  $\beta = 0.25$  [1], then in the temperature range 460–543 K, the value of  $\beta$  decreases to 0.22, and then sharply increases to 0.41 in the vicinity of the orientational transition [2].

The nanocomposite was produced by embedded of NaNO<sub>3</sub> from the melt under pressure into the pore space of nanoporous silica glass with average pore diameter 7 nm, which is determined by adsorption and mercury porosimetry. The porosity, determined from the weight loss after leaching, was 23%. The degree of filling was determined by weighing the samples before and after the introduction of sodium nitrate into the pore space and was 90%. The studies were performed by synchrotron radiation diffraction (station BM01A, ESRF, France, wavelength  $\lambda = 0.703434$  Å).

The following results were obtained from the analysis of diffraction data. From the temperature dependence of the intensity of the superstructural peak (113), the dependence of the critical index  $\beta(T)$  for nanostructured sodium nitrite upon heating was determined (fig. 1) and a crossover was observed on this dependence at a temperature T\*  $\approx$  455 K. The values of the critical index  $\beta(T < T^*) = 0.25(2)$ , which coincides with the value for bulk NaNO<sub>3</sub> in this temperature range and  $\beta(T > T^*) =$ 0.48(3) are obtained.



Fig.1.Temperature dependence of the normalized intensity of the superstructural peak (113) (points) and its approximation above and below T\*= 455 K by the power function I =  $I_0 \tau^{2\beta}$  (lines). The squares indicate the experimental points for the temperature dependence of the superstructural peak (-123) intensity of the bulk NaNO<sub>3</sub>



Fig.2. Temperature dependences of anisotropic mean-square displacements  $U_{11}$ (black squares),  $U_{22}$  (blue triangles) and  $U_{33}$ (red rounds) for Na, N and O atoms in NCM NaNO<sub>3</sub> + PG7 (filled symbols) and bulk NaNO<sub>3</sub> (empty symbols) upon heating

The structural transition temperature TC = 496(1) K was determined, which is significantly lower than  $T_C = 549$  K for bulk material. From Bragg peak broadening the average size of nanoparticles at room temperature is estimated 40(5) nm, but it increases sharply above the crossover temperature  $T^* \approx 455$  K. The linear temperature expansion coefficients along ( $\alpha$ 1) and perpendicular ( $\alpha$ 2) to the c axis are larger than for bulk in the entire temperature range, in addition, for  $\alpha$ 2 a sharp increase is observed at a temperature T  $\approx 450$  K. It was shown that the values of anisotropic temperature displacements U<sub>ij</sub> for all atoms in nanostructured sodium nitrate sharply increase (compared to bulk NaNO3) near the crossover temperature T\* and above (Fig.2). Simultaneously, at the same temperature T\*, a noticeable increase of the rotation angle of NO<sub>3</sub> nitrate groups around the c axis begins. The analysis of the results allows us to state that in this NCM, thermal vibrations of atoms play a fundamental role in the implementation of NO<sub>3</sub> groups around the c axis adequately describes the microscopic nature of this transition.

The work was supported by RFBR grant No. 19-52-80019.

#### References

1. W. W. Schmahl, E. Salje. X Ray Diffraction Study of the Orientational Order/Disorder Transition in NaNO<sub>3</sub>: Evidence for Order Parameter Coupling. Phys Chem Minerals Vol. 16, *8*, P. 790 (1989).

2. W.C.-K. Poon, E. Salje. The excess optical birefringence and phase transition in sodium nitrate J. Phys. C. Solid State Phys. Vol. 21, 4, 715 (1988).

УДК: 539.269

# СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК [(C040Fe40B20)34(SiO2)66/ZnO/SnO2]n

И.В.Бабкина<sup>1</sup>, М.А. Каширин<sup>2</sup>, А.В. Ситников<sup>3</sup>, М.Н. Волочаев<sup>4</sup>, Д.Н. Мосолов<sup>5</sup>
 <sup>1</sup>К-т физ.-мат. наук, доцент, ivbabkina@mail.ru
 <sup>2</sup>Инженер-исследователь, mnitro@yandex.ru
 <sup>3</sup>Д-р физ.-мат. наук, профессор, sitnikov04@mail.ru
 <sup>4</sup>К-т физ.-мат. наук, volochaev91@mail.ru
 <sup>5</sup>Магистр, mosolov.dmitry46@gmail.com
 <sup>1-3, 5</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»
 <sup>4</sup>ИФ СО РАН г. Красноярск

В представленной работе изучена многослойная гетерогенная система, состоящая из 33 чередующихся слоев композита (Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub> и оксидов ZnO и SnO<sub>2</sub>, полученная методом ионно-лучевого распыления. Структура образцов исследована методом рентгеновской дифракции и электронной микроскопии в исходном состоянии и после термической обработки. Показано, что после термической обработки 600<sup>0</sup>C фазовые и структурные превращения зависят от количественного соотношения и структурного состояния взаимодействующих фаз. В процессе кристаллизации пленок [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/ZnO/SnO<sub>2</sub>]<sub>33</sub> многослойная структура разрушается.

Ключевые слова: многослойные пленки, структурные методы анализа, фазовые превращения, термическая обработка.

Образцы для исследований были получены методом ионно-лучевого распыления при послойном нанесении материала мишеней на вращающуюся подложку. Толщины пленок измерялись при помощи оптического интерферометра МИИ-4. Толщины слоев рассчитывались исходя из параметров нанесения предварительно осажденных образцов на вращающуюся подложку при распылении с одной мишени. Наличие многослойной структуры пленок подтверждалось экспериментами по малоугловой рентгеновской дифракции в интервале брэгговских углов 20=1-10° и исследованием поперечного сечения многослойной структуры методом просвечивающей электронной микроскопии многослойные В исходном состоянии рис. 1. пленки [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/ZnO/SnO<sub>2</sub>]<sub>33</sub> толщиной 0,23 мкм и 0,41 мкм имеют рентгеноаморфную структуру. Для более толстых пленок в области 20 около 35<sup>0</sup> наблюдается интенсивный пик шириной около 4<sup>0</sup>, который соответствует плоскости (101) SnO<sub>2</sub>.

Пленки были подвергнуты термической обработке в вакууме в интервале температур от 250 до 600  $^{\circ}$ C с шагом в 50  $^{\circ}$ C в течение 30 мин. До 450  $^{\circ}$ C

изменений в структуре по сравнению с исходным состоянием образцов не обнаружено. Проведен фазовый анализ многослойных структур после отжига при 600 <sup>0</sup>C, рис. 2.



Рис. 1 Электронограмма и участок поперечного среза многослойной структуры [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/ZnO/SnO<sub>2</sub>]<sub>33</sub>



Рис. 2. Дифрактограмма пленки [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/ZnO/SnO<sub>2</sub>]<sub>33</sub> толщиной а - 0,41 мкм, b - 0,68 мкм после термообработки при температуре 600 °C в течение 30 мин.

Выявлено, что фазовые и структурные превращения зависят от количественного соотношения и структурного состояния взаимодействующих фаз. Так при толщинах слоев ( $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$ )<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub> 4,7 нм, 1,7 нм и 3,5 нм, соответственно, и аморфной структуры этих слоев выделяются фазы:  $Co_{2.85}Sn_2$ , ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ( $Co_{0.62}Fe_{1.38}$ )FeO<sub>4</sub>. В то же время, при толщинах слоев ( $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$ )<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub> 6,3 нм, 6,1 нм и 5,1 нм, соответственно, и присутствии кристаллитов в фазе SnO<sub>2</sub>, формируются фазы: ( $Co_{0.62}Fe_{1.38}$ )FeO<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub>, CoSn, ( $Zn_{0.35}Fe_{0.65}$ )Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. При температуре ~ 550 °C происходит разрушение слоистой структуры исследуемых образцов.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках государственного задания (проект № FZGM-2020-0007).

# РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МЕМРИСТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТА (С040Fe40B20)x(LiNbO3)100-x

А.В. Ситников<sup>1</sup>, Ю.Е. Калинин<sup>2</sup>, М.Н. Копытин<sup>3</sup>, А.Е. Никонов<sup>4</sup>, А.Р. Шакуров<sup>5</sup>, В.В. Рыльков<sup>6</sup> <sup>1</sup>Д-р физ.-мат. н., профессор, sitnikov04@mail.ru <sup>2</sup>Д-р физ.-мат. н., профессор, kalinin48@mail.ru <sup>3</sup>Канд. физ.-мат. н., доцент mkopytin@cchgeu.ru <sup>4</sup>Аспирант, nikonov.sasha1994@gmail.com <sup>5</sup>Студент, aleks.shakurov@mail.ru <sup>6</sup>Д-р физ.-мат. н., в.н.с., rylkov\_vv@nrcki.ru <sup>1-6</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» <sup>1.6</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

В работе представлены результаты исследования релаксационных процессов в мемристоных структурах Cr/Cu/Cr/(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>X</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>100-X</sub>/Cr/Cu/Cr/ситалл. Показано, что доминирующими механизмами проводимости в низкоомном состоянии структуры является инжекция термически генерируемых избыточных носителей и ток пространственного заряда, ограниченного ловушками, а в высокоомном состоянии основным - эффект Шоттки. Временные зависимости изменения электрической проводимости после перевода структуры в высокоомное и низкоомное состояния описываются суммой экспоненциальной и степенной компонент. Найдены энергии активации и времена релаксации исследуемых процессов, которые составили ~ 0.6 эВ и ~ 5\*10<sup>-8</sup> сек для экспоненциального процесса и ~ 0.75 эВ и ~ 5\*10<sup>-9</sup> сек для степенного.

Ключевые слова: ниобат лития, релаксация проводимости, мемристоры, механизмы проводимости.

Мемристорные элементы получены методом ионно-лучевого распыления. Для формирования структуры использовались маски соответствующих размеров рис.1. Толщина композита составляла ~1 мкм.

Между композитом и нижним электродом путем самоорганизации формировалась прослойки LiNbO<sub>3</sub> толщиной ~ 15 нм.

Исследовались временные зависимости изменения величины проводимости образцов после формирования их высокоомного (Roff) и низкоомного состояния (Ron) при температурах 21°C, 48°C, 67°C и 78°C.

Установлено, что основной вклад в резистивное переключение данной структуры вносит диэлектрическая прослойка LiNbO<sub>3</sub>, расположенная между композитом и нижнем контактом, внутри которой формируется проводящий канал из кислородных вакансий.

Анализ ВАХ структуры Cr/Cu/Cr/(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>X</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>100-X</sub>/Cr/Cu/Cr/ситалл (рис.2) показал, что доминирующими механизмами в низкоомном состоянии в структуре является инжекция термически генерируемых избыточных носителей и ток пространственного заряда, ограниченного ловушками. В высокоомном состоянии основным механизмом проводимости является эффект Шоттки.



Выявлено, что временные зависимости изменения электрической проводимости пленок композитных структур Me/(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>x</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>100-x</sub>/Me после перевода структуры в высокоомное и низкоомное состояние описываются суммой экспоненциальной и степенной компонент.



Рис.3. Аппроксимация а - низкоомных и b - высокоомных кривых

Аппроксимация временных зависимостей изменения электрической проводимости выражением  $G(t) = A_0 + A_1 * e^{\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)^{n_1}} + A_2 * \left(\frac{\tau_2}{\tau_2 + t}\right)^{n_2}$ для различных состояний системы и температуры (рис.3) измерения позволила вычислить энергии активации и времена релаксации исследуемых процессов, которые составили ~ 0.6 эВ и ~5\*10<sup>-8</sup> сек для экспоненциального процесса и ~ 0.75 эВ и ~ 5\*10<sup>-9</sup> сек для степенного.

Экспоненциальный процесс можно отнести к диффузии атомов кислорода в ниобате лития, а степенной к изменениям в объёмном заряде электронов на глубоких ловушках в интерфейсе диэлектрик -электрод.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-19-10233).

# ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МЕМРИСТОРНЫХ СТРУКТУР Ме/НК/Ме и Ме/НК/Дэ/Ме НА ОСНОВЕ LiNbO<sub>3</sub>

А.В. Ситников<sup>1</sup>, Ю.Е. Калинин<sup>2</sup>, А.Е. Никонов<sup>3</sup>, А.Р. Шакуров<sup>4</sup>, И.В. Бабкина<sup>5</sup>, В.В. Рыльков<sup>6</sup>, А.В. Алехин<sup>7</sup>

<sup>1</sup>Д-р физ.-мат. н., профессор, sitnikov04@mail.ru
 <sup>2</sup>Д-р физ.-мат. н., профессор, kalinin48@mail.ru
 <sup>3</sup>Аспирант, nikonov.sasha1994@gmail.com
 <sup>4</sup>Студент, aleks.shakurov@mail.ru
 <sup>5</sup>Канд. физ.-мат. н., доцент ivbabkina@mail.ru
 <sup>6</sup>Д-р физ.-мат. н., в.н.с., rylkov\_vv@nrcki.ru
 <sup>1-7</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»
 <sup>1.6</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

В работе представлены результаты исследования влияния структуры элементов на термическую стабильность их мемристорных свойств. Выявлено, что в структурах  $Cr/Cu/Cr/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_X(LiNbO_3)_{100-X}/Cr/Cu/Cr/ситалл мемристорные свойства деградируют, начиная с температуры термической обработки 100<sup>o</sup>C. Если за функциональные свойства отвечает прослойка LiNbO<sub>3</sub>, осажденная из мишени ниобата лития, то отжиг до 100<sup>o</sup>C увеличивает отношение Roff/Ron. При температуре отжига 350<sup>o</sup>C резистивное переключение исследуемых структур пропадает, что связано с процессами кристаллизации композита (Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)_X(LiNbO<sub>3</sub>)_100-X.$ 

Ключевые слова: ниобат лития, композит, мемристивные свойства, температурная стабильность.

Мемристорные структуры были получены методом ионно-лучевого распыления с использованием масок соответствующих размеров рис.1. Исследовались следующие варианты структур: Cr/Cu/Cr/(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>X</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>100-X</sub>/LiNbO<sub>3</sub>/Cr/Cu/Cr/ситалл И Cr/Cu/Cr/(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>X</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>100-X</sub>/Cr/Cu/Cr/ситалл. Толщина композита варьировалась от 0,4 мкм до 0,2 мкм, толщина прослойки LiNbO<sub>3</sub> составляла 15 нм, в случае ее осаждения из соответствующий мишени, и ~ 15 нм, если она формировалась путем самоорганизации в начальный момент напыления композита. Образцы подвергались последовательным отжигам в вакууме в диапазоне температур от  $100 \, {}^{0}$ С до  $400 \, {}^{0}$ С через  $50 \, {}^{0}$ С в течение 60 минут.



Рис. 1 Структура для измерения мемристорного эффекта

Измерение ВАХ исследуемых структур показало, что в зависимости от температуры отжига наблюдаются большие изменения в ходе кривых (рис.2). Анализ отношения индуцированного высокоомного состояния (Roff) к низкоомному (Ron) (рис.3) показал, что в случае осаждения композита без предварительно нанесенного слоя LiNbO<sub>3</sub> деградация мемристивных свойств наблюдается уже при минимальной температуре. Если в структуре имеется осажденная прослойка ниобата лития, то до температуры отжига 200<sup>0</sup>C отношение Roff/Ron возрастает. По всей видимости, прослойка LiNbO<sub>3</sub>, возникшая за счет процессов самоорганизации на начальных этапах роста нанокомпозита (Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>X</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>100-х</sub>, содержит большое количество дефектов структуры и растворенных атомов металла, что провоцирует процессы релаксации при низких температурах.



Рис. 2 ВАХ структуры а - Cr/Cu/Cr/(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>13.7</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>86.3</sub>/Cr/Cu/Cr/ситалл и b - Cr/Cu/Cr/(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>13.7</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>86.3</sub>/LiNbO<sub>3</sub>/Cr/Cu/Cr/ситалл в исходном состоянии и после термической обработки при различных температурах в течение 60 минут

Температура 350 <sup>о</sup>С оказалась критической в исследуемых структурах, что связано с процессами кристаллизации композита (Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>x</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>100-x</sub>.



Рис. 3. Зависимости отношения R<sub>OFF</sub>/R<sub>ON</sub> структуры а -Cr/Cu/Cr/(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>13.7</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>86.3</sub>/Cr/Cu/Cr/ситалл и b - Cr/Cu/Cr/(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>13.7</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>86.3</sub>/LiNbO<sub>3</sub>/Cr/Cu/Cr/ситалл в исходном состоянии и после термической обработки при различных температурах в течение 60 минут

При кристаллизации композита (Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>X</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>100-X</sub> образуются кристаллиты сплава CoFe, соединений LiNbO<sub>3</sub> и NbO<sub>2</sub>. Наноструктурированная структура пленки разрушается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-19-10233).

#### ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРОПЕРЕНОС В МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУТУРАХ (Ni/ZrO<sub>2</sub>)72

А.Н. Смирнов<sup>1</sup>, О.В. Стогней<sup>2</sup> <sup>1</sup>Инженер-исследователь, deadpunk@inbox.ru <sup>2</sup>Д-р физ. мат наук, профессор, sto.sci.vrn@gmail.com ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

В работе представлены результаты исследования влияния термической обработки на электрические свойства многослойных наносистем (Ni/ZrO<sub>2</sub>)<sub>72</sub>. Установлено, что термический отжиг в вакууме (P ~  $10^{-4}$ Topp) имеет различный характер воздействия на морфологию и электрические свойства многослойных наноструктур (Ni/ZrO<sub>2</sub>)<sub>72</sub> в зависимости от толщины бислоя. В образцах с относительно тонкими толщинами бислоев (2,8 нм) наблюдается монотонный рост сопротивления на всем температурном интервале. В образцах с толщинами бислоя (3 – 4нм) наблюдается резкое снижение сопротивления в интервале температур 440-450 °C с последующим резким ростом сопротивления при температуре 600 °C. В образцах с толстыми бислоями (6,2 нм) резкого роста сопротивления не наблюдается.

Ключевые слова: многослойные наносистемы, тонкие пленки, рекристаллизация, двумерные нанослои, термообработка, коалесценция.

Многослойные наносистемы (Ni/ZrO<sub>2</sub>)<sub>72</sub> (где 72 – количество слоев) были получены методом ионно-лучевого одновременного распыления двух мишеней (металлической (Ni) и диэлектрической (ZrO<sub>2</sub>)) с последующим осаждением материалов на подложки, которые вращались вокруг мишеней со скоростью 0,125 об/мин. Осаждения никеля осуществлялось через V– образный экран, а осаждение диоксида циркония – без экрана. Такой прием позволил получить многослойные образцы, отличающиеся друг от друга толщиной слоя никеля, при одинаковых толщинах слоев диоксида.

Анализ рентгенограмм исходных образцов показал, что диоксид циркония является аморфным - на рентгенограмме присутствует только один пик от Ni (111). Зависимость электрического сопротивления многослойной наноструктуры (Ni/ZrO<sub>2</sub>)<sub>72</sub> от толщины бислоя характеризуется наличием электрического порога перколяции (рис. 1, а). Вид температурных зависимостей электросопротивления многослойных наноструктур (Ni/ZrO<sub>2</sub>)<sub>72</sub> определяется морфологией слоев никеля, иными словами можно выделить четыре типа зависимостей сопротивления от температуры (рис. 1, б).

Для образцов с дискретными слоями никеля (толщина бислоя 2,8 нм) сопротивление монотонно увеличивается, что аналогично зависимостям для доперколяционных композитов металл-диэлектрик (первый тип зависимости).



Рисунок. Зависимости сопротивления от толщины бислоя (а) и температурные зависимости сопротивления (б) многослойных наноструктур (Ni/ZrO<sub>2</sub>)<sub>72</sub> с различной толщиной бислоя (нм)

Для образцов, находящихся на пороге перколяции (толщина бислоя 3,7 нм и 4,2 нм) наблюдается резкое снижение сопротивления в интервале температур 440-450 °C, что, предположительно, связано с укрупнением никелевых зерен, которое приводит к соединению между собой проводящих кластеров (т.е. образование проводящего слоя). При температуре 600 <sup>о</sup>С в таких образцах наблюдается резкий рост сопротивления на два – три порядка (второй и третий тип зависимостей). Рентгенофазовый анализ таких образцов после отжига 690 °C не выявил межфазного взаимодействия между слоями в многослойной наносистеме (Ni/ZrO<sub>2</sub>)<sub>72</sub>. Следовательно, рост сопротивления может быть связан с изменением морфологии проводящих (никелевых) слоев, которые для этих Предположительно, образцов являются двумерными. что разрушение сплошности двумерных никелевых слоев в процессах рекристаллизации приводит к резкому росту сопротивления. Рекристаллизация сопровождается коалесценцией наноразмерных зерен, в результате чего площадь занимаемая укрупненными зернами становиться меньше, чем площадь, занимаемая наноразмерными Таким образом, исходными зернами. коалесценция способствует уменьшению суммарной площади, исходно занимаемой зернами, что приводит к нарушению сплошности двумерной никелевой пленки.

Очевидно, что при переходе от двумерных слоев к трехмерным этот механизм увеличения сопротивления перестает выполняться. Это предположение подтверждается результатами исследования многослойных пленок с более толстыми слоями никеля (четвертый тип зависимости). Зависимость сопротивления от температуры для образцов с толщиной бислоя ~ 6,2 нм не имеет резкого роста, то есть рекристаллизация толстых никелевых слоев не приводит к разрушению проводящего слоя.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках государственного задания (проект FZGM-2020-0007).

# ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУР (Mg/ZrO<sub>2</sub>)<sub>52</sub>

# А.Н. Смирнов<sup>1</sup>, В.А. Кириллова<sup>2</sup>, О.В. Стогней<sup>3</sup> <sup>1</sup>Инженер-исследователь, deadpunk@mail.ru <sup>2</sup>Магистрант, lera.kirillova.98@mail.ru <sup>3</sup>Профессор, sto.sci.vrn@gmail.com ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

Представлены результаты исследования термической стабильности многослойных наноструктур (Mg/ZrO<sub>2</sub>)<sub>52</sub> с различной толщиной магниевых слоёв. Исследованы температурная зависимость электрического сопротивления и фазовые изменения, происходящие в многослойных структурах при нагреве в вакууме. Установлено, что морфология магниевых слоёв в исследованных структурах различна: при минимальной толщине (менее 2 нм) слои являются дискретными, при увеличении толщины – происходит формирование сплошных слоёв. Характер температурной зависимости сопротивления наноструктур (Mg/ZrO<sub>2</sub>)<sub>52</sub> при нагреве определяется процессами релаксации структуры (интервал 20 – 200 °C) и процессами окисления слоёв магния (300 – 700 °C). Показано, что многослойность наноструктур устойчива к термическому воздействию и сохраняется вплоть до температуры 400 °C.

Ключевые слова: многослойная наноструктура, электросопротивление, термическая устойчивость, фазовые превращения.

Многослойные наноструктуры (Mg/ZrO<sub>2</sub>)<sub>52</sub> (индекс 52 показывает число бислоёв: Mg+ZrO<sub>2</sub>) получены послойным напылением магния и диоксида циркония методом ионно-лучевого распыления двух мишеней. Была получена серия многослойных образцов, отличающихся друг от друга толщиной магниевых прослоек, при одинаковой толщине слоёв оксида циркония. Таким образом, основным параметром, влияющим на свойства многослойных образцов (Mg/ZrO<sub>2</sub>)<sub>52</sub> являлась толщина одного бислоя. В соответствии с данными рентгеноструктурного анализа магниевые слои в полученных структурах не окислены. Установлено, что при увеличении толщины бислоя морфология магниевых слоёв меняется от дискретной к сплошной. Несмотря на различие морфологии магниевых слоёв и их толщину температурная зависимость сопротивления исследованных наноструктур при нагреве имеет практически одинаковый вид (рис. 1, а). Основная особенность всех зависимостей заключается в том, что при температуре 250-300 °C начинается рост сопротивления, доходящий до значений, характерных для диэлеткриков (более 10-100 МОм). Рентгеноструктурные исследования свидетельствуют о том, что при температурах 200-250 °C начинается интенсивный процесс окисления фазы магния (рис. 1, б).



Рисунок. Температурные зависимости сопротивления многослойных структур (Mg/ZrO<sub>2</sub>)<sub>52</sub> с различной толщиной бислоя: 1 - 4,9 нм, 2 - 5,9 нм, 3 - 6,5 нм, 4 - 7,1 нм, 5 - 7,7 нм, 6 - 8,2 нм

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках государственного задания (проект FZGM-2020-0007)

УДК 541.64:539.3

#### ИНФРАНИЗКОЧАСТОТНОЕ ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В НАНОКОМПОЗИТЕ Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> – SiO<sub>2</sub>

Л.Н. Коротков<sup>1</sup>, Л.С. Стекленева<sup>2</sup>, Т.Н. Короткова<sup>3</sup>, И.И. Попов<sup>4</sup>, А.А. Камынин<sup>5</sup> <sup>1, 4, 5</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», Воронеж, Российская Федерация <sup>2</sup>ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж, Российская Федерация <sup>3</sup>ВИ МВД РФ, Воронеж Российская Федерация

В интервале температур 125 - 375 К изучены температурные зависимости упругого модуля и внутреннего трения ( $Q^{-1}$ ) нанокомпозита, полученного путем внедрения сегнетоэлектрика с несоразмерной фазой Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> в матрицу пористого стекла со сквозными порами средним диаметром около 5 нм. Обнаружено, что температура перехода в несоразмерную фазу в частицах Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, внедренных в пористую матрицу не существенно изменяется по сравнению с массивным образцом, однако фазовый переход приобретает черты фазового перехода первого рода. Переход в сегнетоэлектрическую фазу в наночастицах Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> в условиях эксперимента не выявлен. Наблюдаемый широкий температурный гистерезис внутреннего трения указывает на крайне медленное установление в нанокомпозите состояния термодинамического равновесия.

Ключевые слова: внутреннее трение, матричный нанокомпозит, несоразмерная фаза.

Монокристалл Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> - канонический сегнетоэлектрик с несоразмерной фазой. Переход из соразмерной параэлектрической фазы в несоразмерную реализуется при температуре  $T_i \approx 303$  K, ниже которой в кристалле возникают локальные смещения атомов решетки, реализующиеся таким образом, что формируется пространственная волна атомных смещений длиной  $\lambda$ , которая

несоразмерна параметру решетки *а*. По мере приближения к температуре Кюри  $T_C \approx 192$  К длина волны несоразмерной модуляции  $\lambda$  возрастает, достигая величины, сопоставимой с размерами сегнетоэлектрических доменов.

В нанокристаллических образцах тетрахлорцинката рубидия возрастанию длины волны λ препятствуют размеры кристаллита, поэтому очевидно, что физические свойства нанокристаллического Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> будут существенно отличаться от свойств, наблюдаемых для объемного тетрахлорцинката рубидия.

Целью данной работы явилось исследование низкочастотных упругих и неупругих свойств композиционного материала, полученного путем внедрения соли тетрахлорцинката рубидия, в пористые стеклянные матрицы, с нанометровым диаметром сквозных пор.

Внедрение Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> осуществляли путем помещения предварительно отожженных пластин пористого стекла со средним диаметром сквозных пор около 5 нм в насыщенный при температуре около 90 °C водный раствор Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, где их выдерживали в течение 3,5 часов. Затем образцы вынимали из раствора и тщательно высушивали при температуре около 330 °C в течение 10 часов.

Объемная доля внедренного материала составила около 6 %.

Для изучения упругих свойств и внутреннего трения применяли образцы в виде прямоугольных параллелепипедов 15x3x0,5 мм. Образцы помещали в термостат, где температура в ходе измерений изменялась от 125 до 375 К и контролировалась с погрешностью не более  $\pm 1$  °C. В ходе измерений в образцах возбуждались изгибные колебания на частоте f  $\approx 15$  Гц, по затуханию которых определяли внутреннее трение (Q<sup>-1</sup>), а из измерений собственной резонансной частоты маятника находили упругий модуль (E).

Полученные в ходе эксперимента температурные зависимости упругого модуля и внутреннего трения изображены на рис.



Рисунок. Температурные зависимости упругого модуля (слева) и внутреннего трения (справа) для исследуемого композита, полученные в ходе нагрева и охлаждения

Несоразмерному фазовому переходу соответствуют минимумы на температурных зависимостях упругого модуля, которые сопровождаются характерными пиками внутреннего трения (рис.)

Анализ полученных результатов показал, что температура перехода в несоразмерную фазу в частицах Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, внедренных в пористую матрицу не существенно изменяется по сравнению с массивным образцом, однако фазовый переход приобретает черты фазового перехода первого рода. Сегнетоэлектрический фазовый переход в наночастицах Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> в условиях эксперимента не выявлен. Наблюдаемый широкий температурный гистерезис внутреннего трения указывает на крайне медленное установление в композите состояния термодинамического равновесия.

Исследования временных зависимостей внутреннего трения в условиях термостабилизации показали, что зависимости Q<sup>-1</sup>(T), полученные, как в условиях охлаждения, так и условиях нагрева образца являются неравновесными.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90164.

УДК 538.9

#### ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СИСТЕМЫ [(C040Fe40B20)34(SiO2)66/C]n

С.Ю. Панков<sup>1</sup>, О.В. Жилова<sup>2</sup>, П.И. Гилев<sup>3</sup>, И.В. Бабкина<sup>4</sup>, А.В. Ситников<sup>5</sup> <sup>1</sup>Канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, srgpank@mail.ru <sup>2</sup>Канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, zhilova105@mail.ru <sup>3</sup>Студент, pavel2000gi@gmail.com <sup>4</sup>Канд. физ.-мат. наук, доцент, ivbabkina@mail.ru <sup>5</sup>Д-р физ.-мат. наук, профессор, sitnikov04@mail.ru ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

В работе исследована термическая стабильность структуры многослойной системы [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/C]<sub>112</sub>. Установлено, что в исходном состоянии система обладает рентгеноаморфной периодической структурой, которая сохраняется вплоть до температуры отжига 400°С.

Ключевые слова: многослойные пленки, структура, термообработка.

Для многослойных пленок крайне важно создание стабильной к внешнему воздействию структуры, что позволяет использовать их в более широких диапазонах рабочих температур, без ухудшения характеристик. Поэтому целью данной работы являлось определение особенностей структуры и электрических свойств системы [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/C]<sub>112</sub>.

Для этого, образцы были получены ионно-лучевым распылением мишеней композита (Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub> доперколяционного состава и графита. В результате, поочередным осаждением слоев композита и углерода сформировалась многослойная структура [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/C]<sub>n</sub>, где п – число бислоев (в данном случае, 112). Толщина пленки составляла 120 до 260 нм. В качестве подложек использовался кремний.

Методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) было установлено, что во всем диапазоне толщин пленки являлись рентгеноаморфными. По результатам малоугловой дифракции установлено наличие периодической структуры. Для анализа стабильности фазового состава системы «композит металл – диэлектрик/ углерод» были проведены ступенчатые отжиги в вакууме не хуже 10<sup>-2</sup> мм рт. ст. от 250 до 600°С в течение 30 минут с шагом 50 градусов. РФА термообработанных образцов показал, что до температуры отжига 400°С сохраняется рентгеноаморфная многослойная структура. Повышении температуры отжига выше 400°С приводит к появлению фазы CoFe.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-4296.2022.1.2 и при частичной поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FZGM-2020-0007.

Session 6. Relaxation and related phenomena in polymers and biomaterials

УДК 538.913, 538.958

# НИЗКОЧАСТОТНАЯ ДИНАМИКА БИОПОЛИМЕРОВ В СПЕКТРАХ МАНДЕЛЬШТАМ-БРИЛЛЮЭНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

А.В. Дмитриев<sup>1</sup>, А.И. Федосеев<sup>2</sup>, С.Г. Лушников<sup>3</sup> <sup>1</sup>младший научный сотрудник, art41090@gmail.com <sup>2</sup>старший научный сотрудник, fedoseev@mail.ioffe.ru <sup>3</sup>зав. лаб., Sergey.Lushnikov@mail.ioffe.ru ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург, Россия

В докладе представлен обзор литературных данных и собственных результатов авторов по исследованию низкочастотной динамики биополимеров в окрестности их фазовых превращений с помощью мандельштам-бриллюэновского рассеяния света. Обсуждается метод мандельштам-бриллюэновского и рэлеевского рассеяния света и анализируются его возможности применительно к исследованиям биополимеров.

Ключевые слова: мандельштам-бриллюэновское и рэлеевское рассеяние света, агрегация, денатурация, ДНК, белки, пептиды.

Интерес к низкочастотной динамике биополимеров, наблюдающийся в последние годы связан как с расширением современного арсенала физических методов (рассеяние нейтронов, синхротронное излучение и т.д.), используемых в современной молекулярной биологии и генетике, так и пониманием ключевой роли, которую играют низкочастотные возбуждения в биологических процессах. Особое внимание уделяют сегодня фазовым превращениям в биополимерах, к принято изменения нативного белков. которым относить состояния конформационные переходы, агрегацию, плавление и т.д., то есть изменения пространственной организации биологической макромолекулы под воздействием изменения внешних условий (температуры, давления, рН и т.д.). К наиболее важным аспектам исследований этих фазовых превращений следует отнести анализ эволюции низкочастотных возбуждений в колебательном спектре биополимеров. Это связано с возможной важной ролью, которую играют релаксационные процессы, бозонный пик и акустические колебания в фазовых превращениях биополимеров. Исследования этих фазовых превращений сталкиваются с методическими трудностями, связанными с невозможностью эксперименты, В которых одновременно можно было бы проводить анализировать как изменения структуры, так и динамику биополимеров. Мандельштам-бриллюэновское и рэлеевское (МБР) рассеяние света позволяет анализировать поведение низкочастотной области колебательного спектра макромолекулы (акустические возбуждения, релаксационные процессы) и процессы, связанные с образование агрегатов, гелей в растворах биополимеров при изменение внешних условий.

В настоящем докладе будут обсуждаться метод МБР рассеяния света и полученные нами результаты. Будет показано, как в ходе МБР экспериментов на таких модельных объектах, как короткие пептиды [1], лизоцим [2,3], бычий сывороточный альбумин (БСА [4], короткие фрагменты ДНК [5] при изменении температуры анализировалось поведение жесткости, затухания гиперзвуковых фононов, времени жизни образующихся комплексов, энергии активации. Результаты этих измерений в ряде случаев хорошо согласуются с модельными расчетами. Совокупность полученных нами данных позволила показать «скрытую» динамику фазовых превращений в изучаемых объектах, рассмотреть возможные фазовые диаграммы и обнаружить неизвестные ранее состояния. Так, например, в исследованиях лизоцима в окрестности тепловой денатурации нами была обнаружена промежуточная фаза, относящаяся к состоянию расплавленной глобулы [2]. Показано возникновение упорядоченной фазы при превращении раствора БСА в гелеобразное состояние. При плавлении коротких фрагментов ДНК нами обнаружено нетривиальное поведение структуры, которое можно связать с возникновением динамически упорядоченных состояний [5]. Эти и другие результаты обсуждаются нами в рамках современных представлений физики конденсированных сред.

#### Литература

1. Vashchenkov V.E. Study of low-frequency dynamics of short peptides by Brillouin light scattering and Monte-Carlo global energy minimization /Vashchenkov V.E., Fedoseev A.I., Petukhov M.G., Khavinson V.Kh. Savvateeva-Popova E.V., Lushnikov S.G. // J.Phys.: Conference Series. – 2014. – T. 572. – C. 012015.

2. Svanidze A.V. Protein Dynamics in Brillouin Light Scattering: Thermal Denaturation of Hen Egg White Lysozyme / Svanidze A.V., Lushnikov S.G. and Seiji Kojima // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 90. – С. 85.

3. Сванидзе А.В. Аномальное поведение мандельштам-бриллюэновского рассеяния света при тепловой денатурации лизоцима / А.В. Сванидзе, В.П. Романов, С.Г. Лушников //Письма в ЖЭТФ. – 2011. – Т. 93. - Вып. 7. – С. 453-458.

4. Dmitriev A.V. Phase transformations in bovine serum albumin: evidences from Rayleigh -Brillouin light scattering /Dmitriev A.V., Vashchenkov V.E., Fedoseev A.I., Lushnikov S.G. // J. Raman Spectrosc. – 2019. – Т. 50. – С. 537-547; Дмитриев А.В. Мандельштам-бриллюэновское рассеяние света в растворах бычьего сывороточного альбумина при различных концентрациях в окрестности тепловой денатурации / А.В. Дмитриев, А.И. Федосеев, С.Г. Лушников // Журнал технической физики. – 2020. - Т. 90. – Вып. 10. – С. 1616-1620.

5. Lushnikov S.G. Low-frequency dynamics of DNA in Brillouin light scattering spectra /S.G. Lushnikov, A.V. Dmitriev, A.I. Fedoseev, G.A. Zakharov, A.V. Zhuravlev, A.V. Medvedeva, B.F. Schegolev, E.V. Savvateeva-Popova // Письма в ЖЭТФ. – 2013. – Т. 98. – Вып. 11. – С. 830-836.

# ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ В МИКРОСРЕЗЕ БИОКОМПОЗИТА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ГРАДИЕНТОВ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОЛЕЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

H.С. Камалова<sup>1</sup>, Н.Н. Матвеев<sup>2</sup>, Н.Ю. Евсикова<sup>3</sup>
 <sup>1</sup>Канд. физ.-мат. наук, доцент, meetvgltu3@vglta.vrn.ru
 <sup>2</sup>Д-р физ.-мат. наук, профессор, nmtv@vglta.vrn.ru
 <sup>3</sup>Канд. физ.-мат. наук, зав. каф. общей и прикладной физики, evsikovany\_phlt@vgltu.ru
 ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия

В работе методом формализованного моделирования выявлен сложный характер зависимости параметров процесса перестройки микроструктуры биокомпозита от градиента температуры. На основе анализа динамики изменения разности потенциалов, формирующейся вдоль толщины микростреза древесины сосны, определены параметры процесса поляризации биокомпозита для различных неоднородностей полей температуры.

Ключевые слова: разность потенциалов, градиент температуры, поляризованность, биокомпозит, микроструктура.

Ранее нами было показано, что в неоднородном температурном поле в тонком образце древесины в направлении градиента температуры формируется разность потенциалов [1-3]. В экспериментальных исследованиях срез древесины толщиной 100 мкм помещался между массивными электродами плоского конденсатора измерительной ячейки. Градиент неоднородности температурного поля в образце определялся скоростью нагрева нижнего электрода (β, К/мин). Данные измерений при различных значениях β для образцов, вырезанных из древесины сосны обыкновенной перпендикулярно волокнам, обнаруживают нелинейный характер динамики возникающей разности потенциалов (см. рисунок).



Рисунок. Динамика разности потенциалов, формирующейся вдоль толщины микросреза древесины сосны при различных скоростях нагрева нижнего электрода β

Наличие наблюдаемого в эксперименте максимума говорит о том, что отклик микроструктуры высокомолекулярного биокомпозита – древесины на

действие температурного градиента носит комплексный характер и реализуется несколькими процессами перераспределения заряда: пьезоэлектрическим и пироэлектрическим эффектами, ориентационной поляризацией И формированием узлов зацепления в лингоуглеводной матрице [1-3]. Моделируя два последних процесса в рамках классической термодинамики, учитывая известные электродинамические соотношения для поляризованности диэлектриков, в настоящей работе в приближении плоского конденсатора было получено соотношение для оценки, возникающей в микросрезе древесины в неоднородном температурном поле разности потенциалов:

$$U = U_1 + \frac{U_{02} \exp(\alpha_2 t)}{1 + \eta_2 (\exp(\alpha_2 t) - 1)} - \frac{U_{03} \exp(\alpha_3 (t - t_0))}{1 + \eta_3 (\exp(\alpha_3 (t - t_0)) - 1)},$$

 $U_1$  – разность формируемая потенциалов, пьезоэлектрическим где И пироэлектрическим откликом; параметр  $U_{02}$ , который зависит от доли боковых случайно упорядоченных групп макромолекул целлюлозы, в момент формирования  $U_1$ ;  $U_{03}$  определяется возникновением в момент времени  $t_0$  узлов зацепления;  $\alpha_i = 1/\tau_i$  ( $\tau_i$  – длительности процессов формирования упорядоченной фазы (i = 1) и узлов зацепления (i = 2);  $\eta_i$  – доли ориентированных боковых УЗЛОВ зацепления на начальный момент активной фазы групп И соответствующего процесса.

На рисунке сплошными ЛИНИЯМИ показаны модельные кривые, построенные на основе полученного для U соотношения с параметрами модели для каждого градиента неоднородности поля температуры, определяемого β, которые рассчитывались результате величиной В вычислительного эксперимента с помощью критерия эффективности Нэша-Сатклиффа (ME) [4]. Для всех модельных кривых значение *ME* превысило 0,97 для определенных величин параметров модели.

Таким образом, сочетание вычислительного и натурного эксперимента позволяет определять параметры, характеризующие перестройку надмолекулярной структуры макромолекул компонент древесины, стимулированную воздействием окружающей среды, учитывая комплексный характер рассматриваемого явления.

#### Литература

1. Формализованная модель поляризации биополимерного композита в неоднородном температурном поле / Н.Н. Матвеев, В.И. Лисицын, Н.С. Камалова, Н.Ю. Евсикова // Пластические массы. – 2022. – № 1-2. – С. 34-36.

2. The wood in the inhomogeneous temperature field: estimation of cellulose structure parameter fluctuations / N.N. Matveev, H.T. Nguyen, N.S. Kamalova, N.Yu. Evsikova, A.S. Chernykh // St. Petersburg State Polytechnical University Journal Physics and Mathematics – 2018. – Vol. 11,  $N_{2}$  3. – P. 9-16.

3. The mechanism of the appearance of a potential difference in the natural high-molecular heterostructures by natural temperature changes / N.N. Matveev, N.S. Kamalova, N.Yu. Evsikova, Yu.A. Litvinova, L.A. Litvinova // Ferroelectrics. – 2018. – Vol. 536, № 1. – P. 187-193.

4. Nash J.E. Riverflow forecasting through conceptual models part I-A discussion of principles / J.E. Nash, J.V. Sutcliffe // Journal of Hydrology. – 1970. – Vol. 10, № 3. – P. 282-290.

# РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ ПОСЛЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОЙ МОЩНОСТИ

Д.И. Макарьев<sup>1</sup>, А.Н. Резниченко<sup>2</sup>, Н.А. Швецова<sup>3</sup>, А.Н. Рыбянец<sup>4</sup> <sup>1</sup>Старший научный сотрудник, канд. физ.-мат. наук, dmakarev@rambler.ru <sup>2</sup>Hayчный сотрудник, reznichenkoan@yahoo.com <sup>3</sup>Аспирант, yfnfif\_71@bk.ru <sup>4</sup>Главный научный сотрудник, д-р физ.-мат. наук, arybyanets@gmail.com ФГБОУ «Южный федеральный университет»

Исследовано влияние ультразвукового воздействия различной мощности на реологические характеристики композиций высокомолекулярных углеводородов. Показаны зависимости изменения их кинематической вязкости от мощности при постоянных частоте и длительности ультразвука. Приведены результаты наблюдения за процессами релаксации кинематической вязкости указанных веществ после ультразвуковой обработки различной интенсивности.

Ключевые слова: кинематическая вязкость, релаксация, ультразвук, нефть.

Истощение запасов легкой нефти вынуждает заняться разработками нефти тяжелой. Основные трудности при добыче тяжелых сортов нефти обусловлены ее повышенной вязкостью [1] по сравнению с более легкими сортами. Существует несколько способов снижения вязкости высокомолекулярных углеводородов. В основном, это нагрев и применение различных химических веществ в качестве растворителей или химреактивов. Более экономичным и экологичным способом, который в перспективе способен снизить вязкость тяжелых нефтей, является высокоинтенсивное ультразвуковое воздействие. В качестве образцов для исследования был использован разработанный нами акустический фантом тяжелой нефти плотностью 0,93 г/см<sup>3</sup>, который по химическому составу, плотности и вязкости является полным аналогом тяжелой нефти-93. Длительность воздействия была равна 300 с. Объем образцов составлял 200 МЛ. Частота ультразвукового воздействия - 40 кГц. Кинематическая вязкость образцов приводилась к вязкости при температуре 25°С. Мощность воздействия менялась в пределах от 10 до 60 Вт.

График после воздействия показан на рисунке. Наблюдается разнонаправленное поведение кинематической вязкости образцов. В течение первого часа у образцов, подвергнутых воздействию ультразвука мощностью 40 Вт и ниже, кинематическая вязкость падает, у остальных возрастает. Однако в дальнейшем кинематическая вязкость всех образцов падает и к исходу пятого часа устанавливается на значениях ниже исходных.

Таким образом, ультразвуковое воздействие различной мощности на тяжелые сорта нефти с плотностью 0.93 г/см<sup>3</sup> способно существенно изменять их кинематическую вязкость. При этом процессе релаксации вязкость образцов

снижается, что нехарактерно для таких тяжелых нефтепродуктов как мазут М-100 и М-40 [2].



Рисунок. Общая зависимость от времени релаксации приведенной к 25 °C кинематической вязкости образцов акустического фантома тяжелой нефти плотностью 0.93 г/см<sup>3</sup> после ультразвукового воздействия с частотой 40 кГц, длительностью 300 с. и указанными на графике мощностями. Первые часы после воздействия

Работа выполнена при поддержке научного проекта № Г30110/22-01-ЭП в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

#### Литература

1. Галиуллин Э.А. Новые технологии переработки тяжелых нефтей и природных битумов / Э.А. Галиуллин, Р.З. Фахрутдинов // Вестник Технологического университета. - 2016. - Т. 19. - № 4. - С. 47-51.

2. Makarev D.I. Anomalous viscosity of high-molecular petroleum fractions in process of relaxation after high-intensity ultrasonic treatment / D.I. Makarev, A.N. Rybyanets, V.L. Sukhorukov // Indian Journal of Science and Technology. - 2016. - V. 9. - I. 29. - P. 334-340.

УДК 53.097, 537.226.4

#### ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ТКАНЯХ ПАЦИЕНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОИМПЕДАНСНОГО АНАЛИЗА

А.Н. Рыбянец<sup>1</sup>, И.А. Швецов<sup>2</sup>, Н.А. Швецова<sup>3</sup>, Н.А. Колпачева<sup>4</sup> <sup>1</sup>Главный научный сотрудник, д-р физ.-мат. наук, arybyanets@gmail.com <sup>2</sup>Научный сотрудник, wbeg@mail.ru <sup>3</sup>Аспирант, yfnfif\_71@bk.ru <sup>4</sup>Доцент, канд. физ.-мат. наук, kolpacheva.natalia@gmail.com <sup>1-3</sup>ФГБОУ «Южный федеральный университет» <sup>4</sup>Донской государственный технический университет

Предложены новый метод и конструкция диагностического модуля для исследования состояния и физиологических процессов в поверхностных тканях (кожа, подкожная жировая ткань) пациента in vivo на произвольном участке тела с использованием метода биоимпедансной

анализа. Прецизионные измерения комплексного электрического сопротивления выполнены с использованием метода биоимпедансной спектроскопии. Проведена экспериментальная проверка разработанного метода биоимпедансной спектроскопии на поверхностных таканях пациента invivo. Предложена физико-биологическая интерпретация полученных результатов.

Ключевые слова: биоэлектрический импедансный анализ, биоимпедансная спектроскопия, поверхностные ткани, диагностический модуль, релаксационные процессы, внутриклеточная жидкость.

Биоимпедансный анализ — это контактный метод измерения электрической проводимости биологических тканей, дающий возможность оценки широкого спектра морфологических и физиологических параметров организма [1]. Биоимпедансные измерения отдельных сегментов и локальных участков, в частности кожи и подкожной жировой ткани на произвольных участках тела пациента, с использованием стандартных методов, зондов и накладных электродов затруднены вследствие большой площади поверхности тела, сложной структуры, а также существенного отличия удельного электрического сопротивления кожи и подкожной жировой ткани пациента.

В настоящей работе предложены новый метод и универсальная конструкция диагностического модуля для неинвазивной диагностики состояния и физиологических процессов в поверхностных тканях (кожа, подкожная жировая ткань) пациента на произвольном участке тела с использованием метода биоимпедансной спектроскопии. Конструкция универсального диагностического модуля предусматривает временную фиксацию исследуемой поверхностоной ткани посредством вакуумного всасывания и одновременное измерение ее электрического импеданса. Измерительный зонд представляет собой вакуумную чашку, соединенную с вакуумной системой, в корпусе которой смонтирован центральный кольцевой измерительные И электроды И соединительные кабели (рис. 1).

Для измерений импеданса использовались LCR HiTester HIOKI 3532-50. Сбор и обработка данных осуществлялись с помощью программного пакета PRAP [2]. Центральный и кольцевой металлические электроды измерительного зонда подключались к входным разъемам анализатора импеданса. Сканирование импеданса проводилось в диапазоне частот от 1 кГц до 5 МГц.



Рис. 1. Диагностический модуль для биоимпедансного исследования состояния поверхностных тканей (а) и экспериментальная конфигурация с вакуумной фиксацией ткани (б), использованная при измерении электрического импеданса in vivo

На рисунке 2 приведен импедансный спектр поверхностных тканей пациента (абдоминальная область) in vivo и временная зависимость импеданса, при вакуумной фиксации участка тела. Изменение импеданса, в этом случае,

обусловлено постепенным притоком крови и лимфы к исследуемой области поверхностной ткани, вызванным вакуумным всасыванием.



Рис. 2. Импедансный спектр (а) и временная зависимость импеданса |Z| (б) при вакуумной фиксации участка тела поверхностных тканей пациента in vivo

Таким образом, можно констатировать, что импедансный спектр биологической ткани кардинально изменяется при терапевтической обработке, отражая модификацию структуры и состава ткани (лизис жировой ткани, некроз, коагуляция, кровенаполнение, изменение содержания межклеточной и внутриклеточной жидкости). Это позволяет использовать разработанный метод биоимпедансной спектроскопии и диагностический модуль для количественной оценки состояния поверхностных тканей пациента при различных заболеваниях, а также контролировать и оценивать эффективность физиотерапии и других лечебных воздействий.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00710, https://rscf.ru/project/22-22-00710/ в Южном федеральном университете.

#### Литература

1. Tushar Kanti Bera. Bioelectrical Impedance Methods for Noninvasive Health Monitoring: A Review / Tushar Kanti Bera // Journal of Medical Engineering. - 2014. - Article ID 381251.

2. PRAP (Piezoelectric Resonance Analysis Programme). TASI Technical Software Inc. (www.tasitechnical.com).

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ГИБКОГО ДАТЧИКА ВЛАГИ С УФ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

Д.С. Пермяков<sup>1</sup>, М.А. Белых<sup>2</sup> <sup>1</sup>Аспирант, Dima.P.S@yandex.ru <sup>2</sup>Аспирант, belykh.maks@yandex.ru ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

Исследовано влияние влажности окружающей среды и УФ-излучения на электрическое сопротивление пленок аморфного оксида цинка, изготовленных золь-гель методом и нанесённых методом погружения на автоматизированной установке DipMax8. В качестве гибкой подложки использовался каптон. Плёнки были нанесена на встречно-штыревую структуру с шириной дорожек и шагом 150 и 150 мкм соответственно. Определены параметры пленок оксида цинка: толщина, удельное электросопротивление, фазовый состав и др. Чувствительность измерялась в диапазоне влажности 40 - 80%. Обнаружено, что электрического сопротивления пленок увеличивается под воздействием влаги. Для восстановления сопротивления использовалось излучение УФ светодиода с длинной волны 365 нм и мощностью 10 Вт. Объяснен механизм изменения сопротивления пленок, предложены пути улучшения чувствительности для дальнейшей разработки датчика влажности.

Ключевые слова: аморфный оксид цинка, золь-гель метод, электросопротивление, влажность, УФ восстановление, гибкая подложка.

Для осаждения плёнки оксида цинка был приготовлен гель. Приготовление происходило при комнатной температуре (КТ). Использовались реактивы ЧДА: цинк уксуснокислый двухводный (0,01 М), изопропиловый спирт (100 мл) и диэтиламин (0,01 М) в качестве стабилизатора. Вначале уксуснокислый цинк был растворен в изопропиловом спирте, с помощью магнитной мешалки, до приобретения раствором равномерно белого цвета. Следующим шагом добавлен диэтиламин, после которого раствор стал полностью прозрачным. Раствор настаивался в течении 24 часов, после чего превратился в гель [1].

Плёнка наносилась на автоматизированной установке погружения DipMax8 [2]. В качестве подложки использовался каптон размером 26 на 26 мм<sup>2</sup> и толщиной 100 мкм. На каптон, предварительно, была нанесена встречноштыревая структура (ВСШ) из углерода. Углерод был выбран из-за инертности и доступности. Размеры ВСШ 20 на 10 мм<sup>2</sup> с шириной дорожек и шагом по 150 мкм, толщина дорожек 10 мкм. Плёнка вытягивалась из раствора (геля) со скоростью 3,6 мм/с. Температура сушки 120 °C. Время сушки 15 мин. Время остывания подложки перед новым нанесением 2 мин. Всего наносилось 10 слоёв.

Толщина плёнки измерялась на интерференционном микроскопе МИИ-4 и составила 2.1 мкм. Удельное сопротивление измерялось 4-х зондовым методом без ВШС и составило 23 Ом см. Рентгенофазовый анализ показал наличие аморфного ZnO. Для создания контактов ВСШ с плёнкой ZnO по краям был

нанесён углеродный токопроводящий клей. Все измерения производились в герметичном объеме при КТ, влажность изменялась в диапазоне 40 – 80 %, УФ излучение от светодиода падало со стороны ZnO (рисунок 1, а).

Исследовалась зависимость изменения электрического сопротивления пленки оксида цинка от времени до и после воздействия УФ излучения при заранее известной влажности (рисунок 1, б).



Рисунок. a) Схема эксперимента; б) Зависимость сопротивления пленки оксида цинка от времени при различных значениях влажности

Время воздействия УФ излучением составляло 10 с. Обнаружено, что УФ излучение понижает сопротивление пленки оксида цинка (примерно в 100 раз, кроме 80 % влажности), после чего ее сопротивление восстанавливается, при том, чем больше влажность - тем выше скорость восстановления. Данный механизм требует теоретического обоснования, но вероятнее всего, что из-за адсорбции паров воды на поверхности плёнки ZnO образуется обеднённый слой, который и повышает сопротивление. При воздействии УФ излучения в плёнке генерируются дополнительные носители заряда, которые приводят к десорбции молекул воды и уменьшению сопротивления, однако такого сильно изменения сопротивления удалось добиться, в том числе, благодаря геометрическим параметрам ВШС и плёнки ZnO. Подобное поведение плёнки может быть использовано для создания датчика влажности. В перспективе рассматривается вариант включения 4 ВШС в мост Винстона, что позволит упростить измерения и увеличит отклик в 2 раза. Более подробное исследование будет представлено в итоговой работе.

#### Литература

1. Белых М.А. Синтез столбчатых структур оксида цинка на затравочном слое для повышения поглощающих свойств плёнок/ Твердотельная электроника, микроэлектроника и наноэлектроника, ВГТУ, Воронеж, с. 37-41, г. 2020.

2. Пермяков Д.С. Разработка автоматизированной технологии получения металлооксидных плёнок методом погружения / М.А. Белых, А.В. Строгонов. – Микроэлектроника и наноэлектроника: актуальные проблемы, ВГТУ, Воронеж, с. 4-9, г. 2021.

# SIMULATION OF THE EFFECT OF ROTATION ON THE NATURAL FREQUENCIES OF A CYLINDRICAL RESONATOR OF A CORIOLIS VIBRATORY GYROSCOPE

I. L. Bataronov<sup>1</sup>, G. E. Shunin<sup>2</sup>, S. A. Kostryukov<sup>3</sup>, V. V. Peshkov<sup>4</sup> <sup>1</sup>Dr. Sci., Professor, vmfmm@mail.ru <sup>2</sup>PhD, Senior Researcher, vmfmm@mail.ru <sup>3</sup>PhD, Associate Professor, kostry@mail.ru <sup>4</sup>PhD, Associate Professor, vmfmm302@gmail.com Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia

The eigenvalue problem for the equation of oscillations of a cylindrical resonator of a coriolis vibratory gyroscope is solved numerically. The dependence of the first ten natural frequencies of the resonator on the frequency of rotation of the gyroscope is found. It has been established that the non-degenerate natural frequencies of the resonator do not depend on the rotation frequency within the accuracy of the calculations. Whereas the degenerate natural frequencies of the resonator change in a non-linear manner at rotational frequencies less than 0.1 Hz, and linearly at higher frequencies. It is shown that the value of frequency splitting makes it possible to calculate the precession coefficient for a particular resonator design.

Keywords: mathematical model, coriolis vibratory gyroscope, rotation, eigenfrequencies, resonator.

The dependence of the natural frequency spectrum of the coriolis vibratory gyroscope (CVG) resonator on the angular velocity  $\Omega$  was determined by solving the eigenvalue problem for the equation of vibrations of an isotropic elastic medium [1] with an added Coriolis force

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} + 2\rho \Omega \times \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = 0,$$

with boundary conditions  $\mathbf{u} = 0$ ,  $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} = 0$ .

Here  $\rho$  is the density of the material, **u** is the strain vector,  $\mathbf{\sigma} = \lambda : \mathbf{s}$  is the stress tensor,  $\mathbf{s} = (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^*)/2$  is the strain tensor,  $\lambda$  is the tensor of elastic moduli, **n** is the unit normal vector to the boundary of the domain of solution of the boundary value problem.

To solve this problem, an integrated finite element analysis system for graviinertial sensors [2] was used.

For computational experiments, one of the possible variants [3] of the CVG [4] with a cylindrical metal resonator was taken.

It was assumed that the angular velocity  $\Omega$  is constant and directed along the axis of symmetry of CVG. On the upper part of the housing surface, the boundary condition  $\mathbf{u} = 0$  was set, and on the other parts of the surface of the CVG, the boundary condition  $\mathbf{\sigma} \cdot \mathbf{n} = 0$ .

Table present the results of calculating the degenerate natural frequencies of the CVG resonator, which rotates uniformly around the symmetry axis at different rotation

frequencies. Non-degenerate natural frequencies ( $f_3 = 1234.3022$  Hz,  $f_4 = 1420.8350$  Hz) do not change within the accuracy of the computational experiment.

$\Omega/2\pi$ , Hz	$f_1$ , Hz	$f_2$ , Hz	<i>f</i> <sub>5</sub> , Hz	$f_6$ , Hz	<i>f</i> <sub>7</sub> , Hz	f <sub>8</sub> , Hz	<i>f</i> 9, Hz	$f_{10}$ , Hz
0	552.1045	552.1594	3416.8517	3416.8592	7045.3881	7045.8345	8962.5028	8962.5070
1/128	552.1042	552.1597	3416.8485	3416.8624	7045.3880	7045.8346	8962.4999	8962.5100
1/64	552.1032	552.1608	3416.8433	3416.8676	7045.3878	7045.8348	8962.4955	8962.5144
1/32	552.0994	552.1646	3416.8320	3416.8789	7045.3870	7045.8355	8962.4864	8962.5234
1/16	552.0873	552.1766	3416.8091	3416.9018	7045.3839	7045.8387	8962.4681	8962.5417
1/8	552.0563	552.2076	3416.7629	3416.9480	7045.3718	7045.8508	8962.4313	8962.5785
1/4	551.9883	552.2757	3416.6705	3417.0404	7045.3286	7045.8940	8962.3578	8962.6521
1/2	551.8486	552.4155	3416.4857	3417.2252	7045.1986	7046.0240	8962.2106	8962.7992
1	551.5673	552.6972	3416.1160	3417.5950	7044.8822	7046.3406	8961.9164	8963.0935
2	551.0042	553.2620	3415.3768	3418.3347	7044.2053	7047.0178	8961.3279	8963.6821
3	550.4415	553.8275	3414.6377	3419.0746	7043.5174	7047.7064	8960.7394	8964.2708
3.5	550.1603	554.1106	3414.2683	3419.4446	7043.1722	7048.0521	8960.4452	8964.5651

Values of the natural frequencies of the resonator at different angular frequencies of rotation of the CVG

It should be noted that the nonlinearity is associated with the initial splitting of the degenerate natural frequencies. In real CVG designs, defects in the geometric shape and inhomogeneity of the resonator density lead to splitting of degenerate natural frequencies. The non-linear character of the dependence of the splitting of the degenerate operating natural frequency of the resonator is one of the sources of errors in the measurement of the CVG of low angular velocities.

As follows from the equations of motion of the CVG [5], for a rotating CVG there is a solution for natural oscillations in the form of two waves propagating in the opposite direction with frequencies differing by  $\Delta \omega = 2km\Omega$ , where k is the precession coefficient, which depends on the shape and properties of the resonator and the oscillation mode, m is a number of the circumferential oscillation mode (m = 1 for modes 1 and 2, m = 2 for modes 5 and 6, m = 3 for modes 7 and 8, m = 4 for modes 9 and 10). The value of  $\Delta \omega$  is numerically equal to the splitting of natural frequencies observed in this calculation, which makes it possible to directly calculate the precession coefficient of a specific CVG design. So, based on the data in table we have for the second degenerate vibration mode k=0.370(theoretical value 0.4), and for the third mode, respectively, k=0.196 (theoretical value 0.2).

Thus, the splitting of natural frequencies in a rotating CVG, calculated by the method presented in this paper, makes it possible to easily and reliably determine the CVG precession coefficient, which is its main operating characteristic.

#### References

1. Landau L. D. Theory of elasticity / L. D. Landau and E. M. Lifshitz. Moscow: Nauka. – 1987. – 134 pp.

2. Bataronov I. L. Proc. XIX Int. Sem. on Physical And Mathematical Modeling Of Systems / I. L. Bataronov, G. E. Shunin, S. A. Kostryukov, V. V. Peshkov and S. V. Pisarev //Voronezh: Voronezh State Technical University Press. – 2018. – P. 162-166.

3. Bataronov I. L. Effect of Piezoelectric Transducers on the Resonator Frequencies of a Hemispherical Resonator Gyroscope / I. L. Bataronov, G. E. Shunin, S. A. Kostryukov, V. V. Peshkov and S. V. Pisarev // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2019. – V.9. – P.1107-1110.

4. Xuezhong Wu Cylindrical Vibratory Gyroscope, Springer Tracts in Mechanical Engineering / Wu Xuezhong, Xi Xiang, Wu Yulie and Xiao Dingbang // Springer Singapore Pte. The Limited, 2021. – 202 p.

5. Chang C. O. Modal Precession Of A Rotating Hemispherical Shell / C. O. Chang, J. J. Hwang and C. S. Chou // Int. J. Solids Structures. – 1996. – V. 33. – No. 19. – P. 2739-2757.

УДК 537.323

# ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ НА СТРУКТУРУ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА

А.А. Гребенников<sup>1</sup>, В.В. Бавыкин<sup>2</sup> <sup>1</sup>Заведующий лабораторией, к.ф.-м.н., anton18885@yandex.ru <sup>2</sup>Начальник технологического бюро, threeroad@mail.ru <sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», г. Воронеж <sup>2</sup>АО «РИФ», г. Воронеж

В работе исследовано влияние гомогенизирующего отжига в воздушной атмосфере на структуру и термоэлектрические свойства теллурида свинца. Показано, что после гомогенизирующего отжига при 400 °C как в вакууме, так и на воздухе, фазовый состав материала не меняется, различие в электропроводности и термо-эдс не превышает 5%.

Ключевые слова: теллурид свинца, электропроводность, термо-эдс

Теллурид свинца является основным материалом для изготовления термоэлектрических среднетемпературного генераторов диапазона. Этот материал получают по технологии порошковой металлургии, включающей следующие синтез кристаллизация основные этапы: И материала В вакуумированных кварцевых ампулах, дробление слитка, брикетирование, горячее прессование брикетов, гомогенизирующий отжиг. Последний этап гомогенизирующий отжиг – обычно проводят в вакууме в течение 24 часов с целью релаксации структуры и равномерного распределения теллура в объеме материала. Для оптимизации данного этапа в работе исследовано влияние воздушной атмосфере гомогенизирующего отжига В на структуру И термоэлектрические свойства теллурида свинца.

Образцы теллурида свинца получены по следующему технологическому режиму: синтез в кварцевых ампулах, вакуумированных до 10<sup>-1</sup> Па, при 1030 °C 1 час, брикетирование при давлении 2 т/см<sup>2</sup>, горячее прессование при температуре 400 °C, давлении 5 т/см<sup>2</sup> 5 минут. Гомогенизирующий отжиг проводился при 400 °C 30 минут в вакууме 10<sup>-1</sup> Па и на воздухе. Структура образцов исследовалась методом рентгеновской дифрактометрии на установке Bruker D2Phaser, электропроводность и термо-эдс – на установке Netzsch SBA 458.

По результатам рентгеноструктурного анализа установлено, что отжиг в окислительной среде не приводит к изменению фазового состава – рентгенограммы образцов исходного, отожженного в вакууме и на воздухе

совпадают (рис. 1). Следует отметить, что совпадает не только положение пиков, но и их интенсивность и ширина. Следовательно, при 400 °С не происходит химического взаимодействия теллурида свинца с кислородом, в структуре материала не появляются механические напряжения, которые могли бы быть вызваны физической адсорбцией компонентов воздуха, кристаллическая решетка не искажается.



Рис. 1. Рентгенограммы образцов теллурида свинца в исходном состоянии, после гомогенизирующей отжига на воздухе и вакууме

Результаты рентгеноструктурного анализа согласуются с результатами измерения термоэлектрических свойств. Значения электропроводности и термоэдс образцов различаются не более чем на 5% (рис. 2), что подтверждает отсутствие окисления при отжиге на воздухе. Небольшие различия в свойствах образцов предположительно обусловлены неравномерностью в распределении элементов при кристаллизации слитка.



Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности и термо-эдс образцов теллурида свинца в исходном состоянии, после гомогенизирующей отжига на воздухе и вакууме

Таким образом, гомогенизирующий отжиг теллурида свинца при температуре не более 400 °С в течение 30 минут может проводиться на воздухе, что упрощает выполнение данной технологической операции на производстве.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 19-48-360010 р\_а

#### MECHANISM OF FILLER "CORE-SHELL" INCLUSIONS FORMING IN CERMET Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.1</sub>Se<sub>0.9</sub>+Co COMPOSITES

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

It was found that under preparation of  $Bi_2Te_{2.1}Se_{0.9}+0.33$  wt.% Co composite via spark plasma sintering of the starting  $Bi_2Te_{2.1}Se_{0.9}$  and Co powders, initial Co inclusions transform into final filler  $Co@CoTe_2$  ("core"-"shell") inclusions. Forming these inclusions is originated from high-temperature diffusion redistribution of matrix and filler atoms, resulting in chemical interaction between  $Bi_2Te_{2.1}Se_{0.9}$  and Co.

Keywords: cermet, spark-plasma sintering, microstructure, "core"-"shell" inclusions, diffusion.

Cermet Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.1</sub>Se<sub>0.9</sub>+0.33 wt.% Co composite has been prepared via spark plasma sintering (SPS) of the starting Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.1</sub>Se<sub>0.9</sub> and Co powders at pressure of 40 MPa for 5 min. Different SPS temperatures,  $T_s$ , equal to 598, 623, 648 and 673 K were used. Forming a desired matrix-filler microstructure in the cermet composite is proven by BSE (backscattered electron) image analysis. The filler inclusions, which are randomly distributed inside the matrix, are observed in this image. In accordance with XRD analysis, the cermet composites consist of three phases. The first hexagonal  $R\bar{3}m$ phase corresponds to the Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.1</sub>Se<sub>0.9</sub> matrix, the second hexagonal  $P6_3/mmc$  phase corresponds to the Co filler, and the third orthorhombic Pnam phase is new CoTe<sub>2</sub> phase, forming during SPS-process. A fraction of the CoTe<sub>2</sub> phase increases with growing  $T_s$ . The Co and CoTe<sub>2</sub> phases correspond to filler inclusions. These inclusions, called as locally-gradient domains, consist of Co core covered with CoTe<sub>2</sub> shell, i.e. Co@CoTe<sub>2</sub> inclusions are naturally formed in the cermet composite during SPSprocess (Fig. 1 (a)). EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) line scan profiles of Te, Bi, Se and Co were taken along line, crossing one of the inclusions (Fig. 1 (b)). One can conclude that (i) Co and Te are dominated inside the shell, (ii) Co is mainly concentrating inside the core, (iii) far from the inclusion, Co is missing, whereas Te, Bi and Se are homogenously distributed. Therefore, gradient changing in Co and Te contents takes place in the Co@CoTe<sub>2</sub> inclusions. The initial Co inclusions should be considered as impurity Co sources, randomly distributed inside the  $Bi_2Te_{2,1}Se_{0,9}$  matrix. This initial Co distribution is strongly inhomogeneous. During SPS-treatment including both the high-temperature sintering and the uniaxial mechanical loading, the matrix and filler atoms start diffusing through matrix/filler interfaces in order to form final homogeneous Co distribution. Owing to diffusion atoms redistribution, which results in  $Co \rightarrow CoTe_2$  reaction, the  $CoTe_2$  phase is forming as the shell, surrounding the Co core. Atomic diffusion in some solid is sensitive to its temperature, which affects diffusion coefficient.



Figure. (a) BSE image of the filler Co@CoTe<sub>2</sub> inclusion (circles indicate the separate CoTe<sub>2</sub> particles); (b) EDS line scan profiles of Bi, Te, Se and Co, taken along line crossing the inclusion: (c) concentration Co profiles for different  $T_S$ , and (d) the lnD vs. 1/T dependence for the Co diffusion

At increasing  $T_s$ , diffusion propagation of Co in the Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.1</sub>Se<sub>0.9</sub> matrix is remarkably expanding (Fig. 1 (c)). The C(x)/C(0) vs. distance x dependences taken at different  $T_s$  were fitted by the Fick's second law. The fitting allowed estimating coefficient of Co diffusion, D, in the Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.1</sub>Se<sub>0.9</sub> matrix. The D(T) dependence replotted to lnD vs. 1/T coordinates is linear (Fig. 1 (d)). A slope of this line allowed estimating of activation energy for diffusion process under consideration,  $E_a$ . The  $E_a$ value is equal to ~0.2 eV.

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

# КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ВЫСОКИМИ ЗНАЧЕНИЯМИ ТЕРМОЭДС

Ю.В. Кабиров<sup>1</sup>, М.В. Белокобыльский<sup>2</sup>, В.Р. Попов<sup>3</sup>, А.О. Летовальцев<sup>4</sup>, Н.В. Пруцакова<sup>5</sup>
<sup>1</sup>Канд. физ.-мат. наук, доцент, salv62@mail.ru
<sup>2</sup>Аспирант, marks007@mail.ru
<sup>3</sup>Студент физического факультета ЮФУ, vladikus1010101@gmail.com
<sup>4</sup>Ст. преп., aoletovaltsev@sfedu.ru
<sup>5</sup>Канд. физ.-мат. наук, доцент, shpilevay@mail.ru
<sup>1,2,3,4</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону
<sup>5</sup>Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону

Синтезированы и изучены гетерофазные материалы, имеющие коэффициент Зеебека порядка 700 мкВ/К. Материалы отличаются стабильностью физических свойств.

Ключевые слова: манганит, композит, термоэлектрические свойства.

В области температур 50-80°С изучены термоэлектрические свойства материалов, состоящие проводящего композитных ИЗ компонента La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>(LSMO) и двух диэлектрических: Cu<sub>2</sub>O и LiCoO<sub>2</sub>.Согласно работе [1] синтез и поиск композитных составов оказывается перспективным направлением вследствие сочетания высоких значений проводимости и коэффициента Зеебека с низкими величинами теплопроводности таких гетерофазных материалов. Поэтому можно надеяться на получение в композитных материалах необходимых высоких значений добротности преобразования тепловой энергии.

Эффективность (или добротность) Z преобразования тепла в электрическую энергию определяется соотношением [2]:

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\lambda},$$
 (1)

где S – коэффициент Зеебека,  $\sigma$  –электропроводимость,  $\lambda$  – теплопроводность. Также для оценки добротности используется и параметр Иоффе ZT, где T=(T<sub>2</sub>-T<sub>1</sub>)/2, T<sub>1</sub> –температура холодного спая образца, T<sub>2</sub> – температура горячего спая.

Текущей задачей являлось необходимость добиваться максимального значения S. Исходные компоненты перемешивались и прессовались под давлением 50 МПа, затем синтезировались при температуре 950 °C в течение трех часов. Наилучшие результаты для коэффициента Зеебека дают экспериментально подобранные составы, содержащие 30 % массовыхLSMO, 30 % Cu<sub>2</sub>Ou 40 % LiCoO<sub>2</sub>.Следует отметить, что такие трехфазные образцы имеют р-тип проводимости. Образцы представляют собой диски диаметром 10 мм и толщиной 3-5 мм. Плотность приготовленных образцов 1.9 г/см<sup>3</sup>. При разнице температур горячего (70 °C) и холодного спаев(55°C)  $\Delta T = 15$  K дают напряжение 5…10 мВ, ток короткого замыкания порядка 2 мкА. Показана также возможность

применения приготовленных композитов при высоких температурах (500 °C), поскольку они представляют собой оксидные керамические материалы. Отметим, что такие материалы могут быть использованы и в радиоизотопных источниках энергии.

#### Литература

1. Гриднев С.А. Физические основы увеличения термоэлектрической добротности наноструктурированных материалов / С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, В.А. Макагонов // Альтернативная энергетика и экология. – 2019.– № 3436.– С. 41-72.

2. Иоффе А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы / А. Ф. Иоффе. – М.-Л.: Изд-во АН СССР.– 1956. – 104 с.

УДК: 666.655, 666.3/.7

# СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА ПРЕДНАЗНАЧЕННАЯ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

М.А. Мараховский<sup>1</sup>, М.В. Таланов<sup>2</sup>, А.А. Панич<sup>3</sup>
 <sup>1</sup>Начальник сектора, marmisha@mail.ru
 <sup>2</sup> Старший научный сотрудник, д.ф.-м.н, mvtalanov@gmail.com
 <sup>3</sup> Директор института, д-р техн. наук, профессор, rctt.rctt@mail.ru
 ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону, Россия

В работе исследована возможность корректировки свойств сегнетоэлектрической керамики на основе высокотемпературного сегнетоэлектрика Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> путем применения различных методов спекания, без изменения химического состава. Установлены зависимости микроструктуры, механических и электрофизических свойств керамики от метода и технологических режимов спекания. В результате исследования подтверждена целесообразность применения рассмотренных методов спекания для управляемого изменения свойств сегнетоэлектрической керамики, а также снижения её себестоимости.

Ключевые слова: сегнетоэлектрическая керамика, экстремальные условия метод спекания, горячее прессование, искровое плазменное спекание.

Основные свойства сегнетоэлектрической керамики формируются на этапе спекания. Происходит зарождение зерен и формирование керамического каркаса, отвечающего за механические и диэлектрические свойства керамики.

Эффективным способом управления процессом формирования керамического каркаса являются методы спекания реализуемые совместно с одноосным механическим давлением на спекаемую керамику. К таким методам относятся горячее прессование (ГП) и искровое плазменное спекание (ИПС), снижающие финальную температуру спекания и формирующие плотную однородную керамическую структуру. Ранее коллективом авторов были получены положительные результаты использования таких методов для спекания керамики PCR-8, BST, PMN-PT и других составов [1 - 3].

Цель работы заключалась в исследовании влияния методов спекания и технологических параметров на функциональные характеристики сегнетоэлектрической керамики предназначенной для работы в экстремальных

условиях. Модельным объектом исследования был выбран коммерческий высокотемпературного керамический материал HTB-1 на основе сегнетоэлектрика  $Bi_4Ti_3O_{12}$ , модифицированного оксидом натрия, С относительно высокими значениями пьезомодуля d<sub>33</sub>, устойчивый к воздействию высоких температур (до 500°С) и одноосного механического сжатия (до 1500 кг/см<sup>2</sup>) [4]. Указанный материал был получен методом твердофазных реакций.

В данной работе были использованы три метода спекания: традиционный метод с использованием камерной печи (АТМ), метод ГП и ИПС. Спекание керамических заготовок проводилось в температурном диапазоне 1000 – 1160 °C.

Качество спеченных керамических образцов оценивалось по результатам рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, значениям экспериментальной плотности и электрофизическим параметрам. Керамические образцы полученные методами АТМ и ГП обладали структурой перовскитоподобной фазы Ауривиллиуса. В случае метода ИПС наблюдалось дополнительное искажение кристаллической структуры.

Микроструктура керамических образцов полученных методами ГП и ИПС отличалась от образцов полученных методом АТМ более плотной упаковкой кристаллитов без пор с присутствием стеклофазы. Несмотря на однородную мелкозернистую и бездефектную архитектуру керамических каркасов с повышенными показателями плотности, значения пьезоэлектрического модуля  $(d_{33})$  и относительной диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon^{T}_{33}/\varepsilon_{0}$ ) исследуемой керамики были соизмеримы, независимо от метода спекания. В таблице представлены основные свойства полученных керамических образцов.

Таблица

Метод спекания	Температура спекания, °С	ε <sup>T</sup> 33/ε <sub>0</sub>	d33, пКл/Н	ρ, г/см <sup>3</sup>
ATM	1160	99	24	6,13
ГП	1060	114	25	7,13
ИПС	1000	102	21	7,37

Свойства керамических образцов полученных различными методами спекания

Спекание керамических элементов методами ГП и ИПС приводило к повышению значений плотности (р) на 14% и на 20%, соответственно, при одновременном снижении температур спекания на 160 – 200 °С. Такое, значительное сокращение температур и продолжительностей спекания в 50 раз!, позволяют существенно снизить энергозатраты при изготовлении керамических элементов и их себестоимость.

Таким образом, рассмотренные в работе методы спекания являются перспективными способами для получения керамик на основе Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>.

Исследования проводились на оборудовании ЦКП "Высокие технологии". Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 22-72-10022).

Литература

1. M.A. Marakhovsky, A.A. Panich, M.V. Talanov, V.A. Marakhovskiy. Study of the influence of technological factors on improving the efficiency of ferroelectrically hard piezoceramic material PCR-8 560 (2020) 1–6.

2. Мараховский М.А., Панич А.А., Мараховский В.А. Исследование характеристик сегнетокерамики титаната бария-стронция, полученной методом искрового плазменного спекания. INTERMATIC-2018 // Москва. Ч.2. 2018. – 430 с;

3. Мараховский М.А., Панич А.А. Получение пьезокерамики системы РМN-РТ методом искрового спекания. Известия ЮФУ. Технические науки. 2017. – 242;

4. RU, заявка №2139840 от 26.01.1998 г. «Пьезоэлектрический керамический материал»/ Вусевкер Ю.А., Файнридер Д.Э., Панич А.Е., Гориш А.В., Злотников В.А. – Решение о выдаче патента РФ на изобретение от 20.10.1999 г.

УДК 538.9

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

V.A. Safina<sup>1</sup>, A.S. Abramov<sup>2</sup>, A.G. Sobol<sup>3</sup>, V. Slabov<sup>4</sup>, L.A. Trusov<sup>5</sup>, A.V. Vasiliev<sup>6</sup>, V.Ya. Shur<sup>7</sup>, A.L. Kholkin<sup>8</sup>, D.O. Alikin<sup>9</sup>
<sup>1</sup>Junior Researcher, v.a.safina@urfu.ru
<sup>2</sup>Research Engineer, alexander.abramov@urfu.ru
<sup>3</sup>Senior Assistant, alexander.g.sobol@gmail.com
<sup>4</sup>Researcher, slabov.vladislav@gmail.com
<sup>5</sup>Junior Researcher, trusov@inorg.chem.msu.ru
<sup>6</sup>Docent, a.vasiliev@inorg.chem.msu.ru
<sup>7</sup>Chief Researcher, vladimir.shur@urfu.ru
<sup>8</sup>Head of Laboratory, kholkin@urfu.ru
<sup>9</sup>Senior Researcher, denis.alikin@urfu.ru
<sup>1</sup>, 2, 7, 8, 9</sup>School of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University
<sup>3</sup>, 5, 6</sup>Faculty of Chemistry, Moscow State University, 119991 Moscow, Russia
<sup>4</sup>, <sup>8</sup>Department of Physics & CICECO—Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro

Chemical solution deposition of bismuth ferrite (BiFeO<sub>3</sub>) thin films is one of the most commercially available techniques to produce large-scale low-cost coatings for further application in memory devices. In this contribution, we implemented piezoresponse force and conductive atomic force microscopies to study the layer-by-layer sol-gel deposition of BiFeO<sub>3</sub> thin films focusing on the local phase distribution, morphology, piezoelectric response, and leakage current. The final properties of resulting thin films are found to be determined not only by the composition of the gel and crystallization step but by the gelation step as well. The drying temperature and treatment duration of the solution are shown to drastically influence the film coverage, which finally determines the morphology of the films and behavior of the crystallization process.

Keywords: sol-gel; bismuth ferrite; gelation; piezoresponse; PFM; C-AFM.

 $BiFeO_3$  is a unique multiferroic material with high spontaneous polarization and anti-ferromagnetic properties at room temperature [1,2]. The coexistence of these properties allows to consider it in the applications to the different ferroelectric memory devices with combined electric-magnetic writing/readout and in the sensors and actuators compatible to the micro- and nanoelectronics. The most expensive part of the
technological processing of the BiFeO<sub>3</sub> films is epitaxial growth demanding specific equipment and challenging to scale properties uniformly.

The chemical solution deposition makes it possible to cover large-scale wafers with thickness from a few to few hundred nanometers. To achieve the films with thicknesses larger than 100 nm, the layer-by-layer deposition method is usually used. It makes possible to increase the thickness of the film and keep the stoichiometry of the initial solution, which excludes aggregation of reagents in the initial solution. Nevertheless, the surface coverage and microstructure of the films are often imperfect. As a result, the pores and micro-breaks can act as leakage channels in the material.

In our work, we study the role of the deposition and gelation steps of the sol-gel process to the quality of the films' microstructure and leakage current in the material. The local approach based on the piezoresponse force and conductive atomic force microscopies combination was used to evaluate the functional properties of  $BiFeO_3$  thin films obtained by layer-by-layer deposition. The morphology, distribution of local piezoelectric properties, and leakage current were analyzed depending on the number of deposited film layers (Fig.). It was found that the final properties of the obtained thin films are determined not only by the heat-treatment conditions at the crystallization stage but also by the morphology of the film formed at the gelation stage. The film coverage quality was demonstrated to strongly affect further crystallization kinetics, the final morphology of the films, and their electromechanical properties.



Figure. (a)-(d) Topography, (e)-(h) piezoelectric response and (i)-(l) distribution of the polar (red)/non-polar (blue) phase in polycrystalline BiFeO<sub>3</sub> films obtained by the sol-gel method with the various number of the layers

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

References

1. Catalan G. Physics and Applications of Bismuth Ferrite / G. Catalan, J.F. Scott // Advanced Materials. 2009. – V. 21. - P. 2463-2485.

2. Fujino S. Combinatorial discovery of a lead-free morphotropic phase boundary in a thinfilm piezoelectric perovskite / S. Fujino, M. Murakami, V. Anbusathaiah // Applied Physics Letters. 2008. – V. 92. - P. 202904.

УДК 537.226

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ ОРТОВАНАДАТА КАДЬЦИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ТУЛИЕМ И МАРГАНЦЕМ

А.Д. Цилих<sup>1</sup>, А.В. Солнышкин<sup>2</sup>, О.Н. Сергеева<sup>3</sup>, Л.И. Ивлева<sup>4</sup>, E.Э. Дунаева<sup>5</sup>, И.С. Воронина<sup>6</sup>
<sup>1</sup>Магистрант, alecat0501@gmail.com
<sup>2</sup> Д.ф.-м.н., профессор, a.solnyshkin@mail.ru
<sup>3</sup>К.ф.-м.н., ведущий инженер, o\_n\_sergeeva@mail.ru
<sup>4</sup>Д.т.н, главный научный сотрудник. ivleva@lst.gpi.ru
<sup>5</sup>К.т.н., старший научный сотрудник. edunaeva@lst.gpi.ru
<sup>6</sup>К.т.н., старший научный сотрудник, irina.voronina.78@list.ru
<sup>1-3</sup>ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Тверь, Россия
<sup>4-6</sup>ФГБУН ФИЦ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

Методом вольтамперных характеристик (ВАХ) исследованы электропроводящие свойства образцов ортованадата кальция (СVO), легированных тулием и марганцем, в интервале температур до  $300^{\circ}$ С. Установлено, что ВАХ образцов в интервале напряжений 0-40 В линейны, но имеют разные наклоны в зависимости от направления внешнего электрического поля. Увеличение примесей ионов тулия и марганца уменьшает удельную электропроводность кристаллов СVO. Энергия активации носителей заряда практически не зависит от введенных примесей.

Ключевые слова: кристаллы ортованадата кальция, легированные ионами тулия и марганца, удельная электропроводность, энергия активация.

В работе исследовано влияние примесей тулия и марганца на электропроводность монокристаллов ортованадата кальция (CVO). Кристаллы выращены методом Чохральского из расплава в институте общей физики им. Прохорова РАН: номинально чистые, легированные ионами тулия (0,5 и 2 вес.%) и марганца (0,05 и 0,8 вес.%), а также кристаллы CVO, подверженные диффузионному отжигу в присутствии оксида марганца (CVO + an. Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Исследуемые образцы представляют собой конденсаторные структуры с толщинами сегнетоэлектрических слоев от 0,6 до 1 мм. Расчёт удельной электропроводности производился на основе вольтамперных характеристик, полученных с помощью измерителя иммитанса E7-20.

Вольтамперные характеристики в интервале напряжений от 0 до 40 В являются практически линейными, причем их линейность с ростом температуры до 300 °С не нарушается. Направление вектора спонтанной поляризации относительно вектора напряженности электрического поля незначительно

изменяет наклон зависимости I(U). Аналогичное поведение было обнаружено в LiNbO<sub>3</sub>, что авторы [1] связывают с наличием в этих кристаллах клиновидных доменов с конфигурацией «голова К голове», которая является высокопроводящей. Расчет удельной электропроводности (σ) показал, что наличие примеси влияет на значение о. В образцах CVO увеличение примеси тулия приводит к монотонному уменьшению электропроводности. В образцах с 2% содержанием оксида тулия удельная электропроводность падает на порядок (см. таблицу 1). Влияние примеси марганца на электропроводность является неоднозначным: в образцах с концентрацией 0,05% Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> величина σ резко возрастает, а при дальнейшем увеличение примеси – уменьшается. Как видно из таблицы 1, величина удельной электропроводности исследуемых образцов для различных направлений вектора спонтанной поляризации не одинаковы, что возможно связано с тем, что внутренние поля, связанные со спонтанной поляризацией, понижают потенциальный барьер для носителей заряда в направлении P<sub>S</sub> и повышают для противоположного направления приложенного электрического поля.

		Таб.	л. 1
Кристаллы	σ, 10 <sup>-8</sup> Οм <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup>		
	$\vec{E} \uparrow \uparrow \vec{P_s}$	$\vec{E} \uparrow \downarrow \vec{P_s}$	
$Ca_3(VO_4)_2$	85,6	55,3	
$Ca_3(VO_4)_2 + 0,5\% Tm_2O_3$	60,9	45,0	
$Ca_3(VO_4)_2 + 2\% Tm_2O_3$	8,65	5,96	
$Ca_3(VO_4)_2 + 0.05\% Mn_2O_3$	381	363	
$Ca_3(VO_4)_2 + 0.8\% Mn_2O_3$	37,8	27,7	
$Ca_3(VO_4)_2$ +an. $Mn_2O_3$	23,9	16,1	

Температурные зависимости удельной электропроводности для всех исследуемых образцов свидетельствуют о значительном (нелинейном) росте проводимости с повышением температуры. На основе зависимости удельной электропроводности от обратной температуры, построенной в полулогарифмическом масштабе, была рассчитана энергия активации носителей заряда (см. таблицу 2).

Табл. 2

Кристаллы	Ea, 9B	
	$\vec{E} \uparrow \uparrow \vec{P_s}$	$\vec{E} \uparrow \downarrow \vec{P_s}$
$Ca_3(VO_4)_2$	0,65	0,71
$Ca_3(VO_4)_2 + 0.5\% Tm_2O_3$	0,67	0,73
$Ca_3(VO_4)_2 + 2\% Tm_2O_3$	0,71	0,77
$Ca_3(VO_4)_2 + 0.05\% Mn_2O_3$	0,83	0,87
$Ca_3(VO_4)_2 + 0.8\% Mn_2O_3$	0,81	0,89
$Ca_3(VO_4)_2 + an Mn_2O_3$	0,76	0,84

Видно, что введение примеси незначительно влияет на энергию активации носителей заряда в кристаллах СVO. На величину  $E_a$  оказывает влияние направление приложенного поля (E) относительно ориентации вектора спонтанной поляризации: в случае, когда поле направлено вдоль вектора  $\overrightarrow{P_s}$ 

энергия активации меньше, чем в случае, когда вектора напряженности поля и спонтанной поляризации направлены в противоположные стороны. Рассчитанные значения приблизительно соответствуют энергии активации для катионов кальция в кристаллах СVO [2].

#### Литература

1. Kirbus B., *et all* 3D Imaging of Nanoscale Ferroelectric Domain Wall Dynamics in Lithium Niobate Single Crystals under Electric Stimuli: Implications for Domain-Wall-Based Nanoelectronic Devices // ACS Appl. Nano Mater. – 2019 – V.2 – P. 5787 – 5794.

2. Leonidov A *et all* Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>–LaVO<sub>4</sub> Cation Conductors // Inorganic Materials. – 2003. – V.  $39 - N_{2} 6. - P. 616-620.$ 

УДК 54.04

### РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

A.B. Звягинцева<sup>1</sup>, Ю.Н. Шалимов<sup>2</sup>, А.С. Самофалова<sup>3</sup> <sup>1</sup>zvygincevaav@mail.ru <sup>2</sup>shalimov-yn@mail.ru <sup>3</sup>samofalova.94@bk.ru Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

В работе рассмотрены условия возникновения релаксационных процессов в системе: металл-компонент внедрения. Установлено, что релаксационные процессы в электролитических металлах и сплавах связаны с диффузией водорода и соответствуют механизму Снука. Показано, что в отличие от других компонентов внедрения атомы водорода обладают специфическими свойствами, которые проявляются в релаксационных процессах. Выявлено, что отклонение механизма взаимодействия обусловлено не только спецификой диффузии атомов водорода, но и возможным влиянием концентрационных неоднородностей атомов водорода в структуре металла.

Кинетика релаксации описывается выражением, связывающим время релаксации (при постоянном напряжении)  $\tau$  и скорость  $v_{12}$ , с которой межузельный атом, занимающий положение с p = 1, переходит в любое из положений p = 2:

#### $\tau^{-1} = 3\upsilon_{12}$

Необходимо связать скорость переориентации v<sub>12</sub> со скоростью перескока конкретных атомов, определяющих релаксацию Снука. Учитывая специфику взаимодействия электролитических металлов с водородом можно предположить, что параметры, определяемые по формуле, будут отличаться от реальных по ряду причин, а именно:

1. Из-за нарушения стехиометрии образующихся электрохимических металлов и сплавов с водородом;

2. В связи, с предпочтительным взаимодействием водорода по дефектам структуры;

3. Из-за нарушения пропорциональности взаимосвязи между скоростью диффузии и концентрации числа дефектов в единицу объема.

Поскольку одним из компонентов нашей электрохимической системы является бор, то в целом система может быть рассмотрена как 3-х компонентная Ni-B-H. Влияние бора теоретически можно оценить, используя температурную зависимость внутреннего трения для чистого бора, приведенного в работе [1]. частоты релаксации на характер температурной зависимости Влияние внутреннего трения показано на рисунке. Исследование температурной зависимости внутреннего трения для бора в интервале температур от комнатной до 850 °C показало, что при ~ 250 °C возникает ярко выраженный пик внутреннего трения необычно большой высоты [1]. При низких температурах внутреннее трение бора почти не зависит от амплитуды, а начиная с комнатной температуры зависимость, становится ощутимой. Смещение пика в область более высоких температур указывает на протекание не имеющего объяснения механизма релаксационного процесса. Энергия активации, рассчитанная по температурному смещению пика, равна 83,8 ± 8,38 кДж/моль. Заметная погрешность вызвана трудностями точного определения высоты и положения температурной Дилатометрический образцов пика оси. анализ на переплавленного бора не обнаруживает полиморфное превращение. Природа уточнении. Сопоставляя обнаруженных пиков нуждается В характер температурной зависимости внутреннего трения для бора и температурной зависимости экстракции водорода из электрохимического композита Ni-B-H можно объяснить причину свободного течения водорода из данной системы при комнатной температуре [2-4]. Удаление водорода при относительно низких температурах из образца, по-видимому, связано с проявлением ярко выраженных релаксационных процессов в электрохимической системе Ni-B-H в условиях комнатных температур. При этом процесс диффузии водорода возникает уже при отрицательных температурах образца. Интервал температур экстракции водорода, как следует из рисунка, будет зависеть от концентрации бора в исследуемом композите Ni-B-H [2, 3]. Кроме того, можно высказать предположение об увеличении потенциалов взаимодействия дефектов структуры электрохимического композита водорода увеличением И с концентрации бора.



Рисунок. Температурная зависимость внутреннего трения бора при различных частотах трения бора при различных частотах колебаний, Гц: 1 – 0,68; 2 – 2,07

На процессы релаксации влияние может оказывать образование структур в процессе взаимодействия на электроде компонентов  $Ni^{2+}$ ,  $H^+$  и  $B_{10}H_{10}^{2-}$  при электрохимическом формировании композита Ni-B-H [4].

Таким образом, анализируя характер пиков для различных типов металлических структур можно сделать вывод, о том, что форма пика определяет не только характер релаксационных процессов, но зависит от наличия компонентов в металлах и сплавах, влияющих на процессы диффузии водорода в структурах металла. Включение в электрохимические системы примесей неметаллов формирует структуры с наибольшим числом дефектов в единице объема металла, что определяет их дальнейшее применения для аккумулирования водорода.

Список литературы

1. Тавадзе Ф.Н., Цагарейшвили Г.В. Исследование внутреннего трения в кристаллическом боре / Релаксационные явления в твердых телах (обзоры). М.: «Металлургия», 1968. 695 с. - (с. 363-364).

2. Zvyagintseva A.V., Samofalova A.S. Hydrogen storage in nickel based solid-state materials /В сборнике: AIP Conference Proceedings. 7. Сер. "VII International Young Researchers" Conference - Physics, Technology, Innovations, PTI 2020" 2020. С. 060020.

3. Zvyagintseva A.V. Potential possibilities of hydrogen accumulation in nickel-based solidstate materials /В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Krasnoyarsk Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering Associations. Krasnoyarsk, Russia, 2020. C. 62054.

4. Звягинцева А.В. Математическая модель процесса управления водородной проницаемостью металлов с внутренними напряжениями с учетом образования и распада неподвижных комплексов / Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2020. Т. 84. № 9. С. 1290-1292.

Научное издание

### ХХV МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО РЕЛАКСАЦИОННЫМ ЯВЛЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

# Материалы XXV международной конференции (г. Воронеж, 21-25 сентября 2022 г.)

Издается в авторской редакции

Подписано к изданию 16.06.2022. Объем данных 8,87 Мб.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» 394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84