НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ

ИНСТИТУТ ТЕХНИЧЕСКОЙ АКУСТИКИ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

МУЛЬТИФЕРРОИКИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Материалы международной научно-практической конференции

(Витебск, Беларусь, 24-27 сентября 2024 года)

Минск
«ИВЦ Минфина»
2024

УДК 537.6
ББК 22.379
М-90

Под редакцией члена-корреспондента НАН Беларуси В.В.Рубаника

Мультиферроики: получение, свойства, применение: материалы международной научно-практической конференции : Витебск, 24-27 сентября
М-90 2024 г. / под. ред. В.В. Рубаника. – Минск : ИВЦ Минфина, 2024. – 154 с.
ISBN 978-985-880-504-3.

Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Мультиферроики: получение, свойства, применение» представляет современные направления физики магнитоэлектрических материалов. Здесь представлены работы, посвященные поиску новых пьезоэлектрических и магнитных материалов, технологии совершенствования получения и исследования композитов. Существенная часть публикаций посвящена разработке практических устройств, работа которых основана на преобразование магнитного и электрического полей. Сборник предназначен для широкого круга специалистов и исследователей как в теоретической, так в экспериментальной и прикладной физике, и рекомендован к публикации оргкомитетом конференции.

УДК 537.6
ББК 22.379

ISBN 978-985-880-504-3

© Институт технической акустики
НАН Беларуси, 2024

КОМПОЗИЦИОННОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ ПОРОШКА ФЕРРИТ-ШПИНЕЛИ ДЛЯ МАГНИТНОЙ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Серокурова А.И.[1], Шарко С.А.[1], Новицкий Н.Н.[1], Садовников А.В.[2], Кецко В.А.[3]
[1] НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, Минск, Беларусь
aleksa.serokurova@yandex.by
[2]Лаборатория «Магнитные Метаматериалы» Саратовского государственного университета,Саратов, Россия
[3]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

Пленки ферритов, которые являются одним из базовых функциональных материалов микроэлектроники, в настоящее время признаются одними из перспективных материалов и для спинтроники [1,2]. Однако, существенным недостатком получения пленок ферритов, удовлетворяющих требованиям микроэлектроники, на полупроводниковых и диэлектрических подложках является высокая (850-950°C) температура кристаллизации, а также значительное рассогласование кристаллографических параметров их решеток с такими коммерческими полупроводниками, как Si, GaN и GaAs. При указанных температурах в гетероструктурах возникают упругие напряжения, инициируемые не только рассогласованием кристаллографических параметров, но и процессами кристаллизации плёнок, где протекают нежелательные взаимодействия компонентов на межфазной границе, что приводит к значительному ухудшению их функциональных характеристик [3].

В последнее время повысился интерес к созданию неоднородных функциональных магнитных материалов [4,5]. К их числу следует отнести композиты типа ферромагнитный материал - органический диэлектрик. Эти материалы и структуры объединяет их практическая значимость в качестве функциональных материалов для элементов наноэлектроники, спинтроники и магнитной памяти. В работах [6,7] сообщаются результаты, полученные при изучении в области сантиметровых длин волн электрических свойств композитов, состоящих из парафинового воска и погружённых в него металлических частичек малого размера. В тоже время использование в качестве диэлектрика парафина ограничивает применение таких структур в условиях повышенных температур и не позволяет создавать эти структуры групповыми методами микроэлектроники. В связи с этим целью работы является создание композиционного покрытия на основе наноразмерного порошка $Mg(Fe_{0,7}Ga_{0,3})_2O_x$ и фоторезиста серии ФП-9120. При этом способ получения покрытия должен быть совместимым со стандартными в микроэлектронике методами его нанесения и последующей финишной обработки.

Синтез порошков $Mg(Fe_{0,7}Ga_{0,3})_2O_4$ проводили методом сжигания геля [8]. Композиционный материал получают путем смешивания магнитных и диэлектрических компонентов с учетом максимального сохранения свойств исходных компонентов и исходя из максимальной вязкости необходимой для нанесения покрытий методом центрифугирования. Синтез покрытий проходил в несколько этапов. На первом этапе готовится раствор смеси порошка $Mg(Fe_{0,7}Ga_{0,3})_2O_4$ и органического растворителя - фоторезиста серии ФП-9120 в соотношении 1 к 4 масс. %. Нанесение покрытия на подложку осуществлялось методом центрифугирования. Для формирования равномерного слоя раствор смеси наносили на вращающуюся со скоростью 5000-7000 об/мин кварцевую пластину. При таком способе нанесения равномерность покрытия по толщине достигалась в течение 10 с. С целью удаления растворителя из покрытия проводилась его последующая сушка при температуре 85÷100°C, после чего, при необходимости наносился следующий слой. Т.к. органической основой является позитивный фоторезист, который предназначен для применения в

фотолитографических процессах контактного и проекционного экспонирования в производстве интегральных схем, то следующим шагом могут быть стандартные операции фотолитографии (экспонирование, проявление).

Как видно из рисунка 1а, покрытие является частично прозрачными в оптическом диапазоне частот лазерного излучения. Видно, что в фоторезист равномерно инкорпорирован порошок $Mg(Fe_{0,7}Ga_{0,3})_2O_x$. Покрытие характеризуется сплошностью слоя, равномерным распределением частиц, высокой адгезией и достаточно гладкой поверхностью.

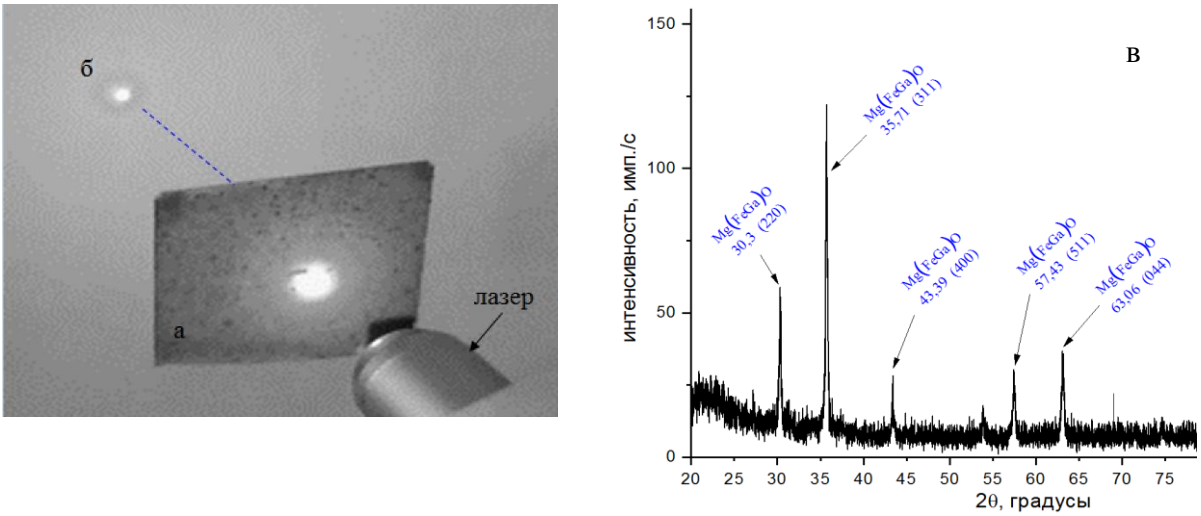
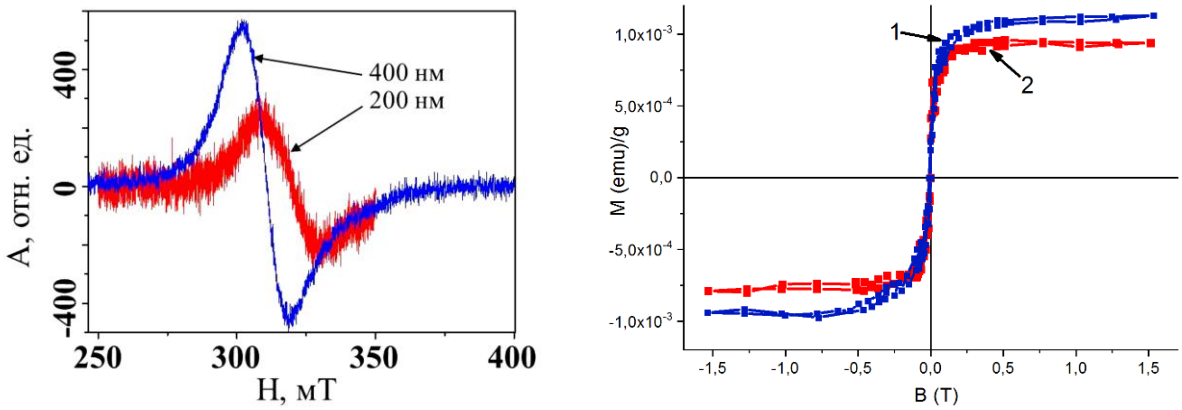


Рисунок 1 – Внешний вид покрытия на кварце (а), его оптическая прозрачность (б) и рентгенограмма покрытия фоторезист/$Mg(Fe_{0,7}Ga_{0,3})_2O_x$ (в).

Сравнительный анализ рентгенограмм покрытия, состоящего из $Mg(Fe_{0,7}Ga_{0,3})_2O_x$ и фоторезиста (рис. 1в), с рентгенограммой объемного $Mg(Fe_{0,7}Ga_{0,3})_2O_4$ [3], показал, что кристаллическая фаза шпинели, которая характеризовалась шестью рефлексами на дифрактограмме соответствует своему объемному аналогу.

Анализ спектров ФМР для пленок толщинами 400 и 200 нм (рис. 2а) показал, что материал характеризуется максимумом поглощения в спектре ФМР при частоте внешнего СВЧ поля 9,4 ГГц, однако значения напряженности постоянного внешнего магнитного поля, амплитуда и вид максимумов на спектре ФМР зависят от толщины пленки. Ширина резонансной кривой составляет 166 Э для покрытия толщиной 400 нм и 213 Э для покрытия толщиной 200 нм. Вид резонансной кривой в спектре ФМР имеет характерный для сверхвысокочастотных ферритов вид, что указывает на магнитную однородность покрытий в области СВЧ.

Данные магнитных измерений (рис. 2б) показали, что кривая намагниченности покрытия композита фоторезист/$Mg(Fe_{0,7}Ga_{0,3})_2O_x$ толщиной 200 нм выходит в насыщение уже при полях 0.2 Тл. Как видно из рис. 2б, полевые зависимости намагниченности образца имеют вид, характерный для магнитомягких материалов, достигают насыщения даже в сравнительно небольших магнитных полях и характеризуются узкой петлей гистерезиса с коэрцитивной силой H_c = 12 мТл. Намагниченность насыщения композита фоторезист/ $Mg(Fe_{0,7}Ga_{0,3})_2O_x$ в пересчете на массу магнитного материала составила 33,2 (Гс×см^3)/г, что несколько выше по сравнению со значениями 28 и 18 (Гс×см^3)/г, полученными ранее в работе [7,8].



а) б)

Рисунок 2 – Спектр ФМР покрытия фоторезист/$Mg(Fe_{0,7}Ga_{0,3})_2O_x$ (а) и магнитные свойства (б)
1 – поле приложено перпендикулярно плоскости слоя; 2 – параллельно плоскости слоя

В работе получено двухкомпонентное композиционное покрытие, состоящее из фоторезиста и наноразмерного порошка ферромагнетика. Покрытие характеризуется равномерным распределением частиц, обладает фазовой устойчивостью и стабильными магнитными свойствами, что позволяет применять его в СВЧ-области с малыми потерями. Покрытие может быть использовано при создании СВЧ устройств, защиты изделий микроэлектроники от электромагнитного излучения, для получения дискретных элементов спинтроники, а также для создания 1D, 2D, 3D магнонных кристаллов. Показано, что полученное композиционное покрытие на основе композита фоторезист/$Mg(Fe_{0,7}Ga_{0,3})_2O_x$ характеризуются высокой адгезией гладкой поверхностью и сплошностью слоев от 200 до 400 нм и является частично прозрачными в оптическом диапазоне излучений, а также обладает термостабильностью магнитных свойств в диапазоне температур от – 25 до +150°С. Отдельно следует отметить технологичность синтеза данных материалов. Способ изготовления совместим со стандартными в микроэлектронике методами нанесения и последующей финишной обработки, включая формирование рельефа, травление и удаление фоторезиста.

Исследование выполнено за счёт гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований Т23РНФ-010 и Российского научного фонда №23-43-10004.

ЛИТЕРАТУРА

1. X. Jiang, E. Gerrit, W. Bauer, K. Uchida, E. Saitoh, S. Maekawa. // Phys. Rev. B. – 2010. – V.81. – N. 21. – 214418 (8 p.).
2. Крупичка, С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов Т. 1/ С. Крупичка – – М.: Мир, 1976. – 354 с.
3. Стогний АИ, Новицкий НН, Голикова ОЛ, Беспалов АВ, Gieniusz R, Maziewski A, Stupakiewicz A, Смирнова МН, Кецко ВА. // Неорган. матер., 2017, 53(10):1069-1074
4. N.I. Cherkashina, V.I. Pavlenko et al. //Acta Astronautica. 2022. V.193. P.209.
5. В.Ф. Гантмахер. Электроны в неупорядоченных средах // 2003. М: Физмат-лит. 175 С.
6. C. Singh, M. V. Nikolic et al. // J. of Alloys and Compounds. 2021. V. 888. P. 161611.
7. O.D. Dastjerdi, H. Shokrollahi, H.Yang //Ceramics International. 2020. V. 46. (315). P. 2709.
8. M.N. Smirnova, M.A. Kop'eva, et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 439.

МАГНОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В НОВОМ КОМПОЗИТЕ $Bi_2(Sn_{0.7}Fe_{0.3})_2O_7/Bi_2Fe_4O_9$

Удод Л.В.[1], Романова О.Б.[1], Минчукова О.Ф.[2], Римский Г.С.[2]
[1]*Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СОРАН, г.Красноярск, Россия*
[2]*НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г.Минск, Беларусь*
luba@iph.krasn.ru

Методом твердофазной реакции синтезировано композитное соединение $Bi_2(Sn_{0.7}Fe_{0.3})_2O_7/Bi_2Fe_4O_9$ в соотношении 91/9%. Выполнен морфологический анализ и исследовано магнитоэлектрическое взаимодействие. Установлены температуры преобладания четного и нечетного магнитоэлектрического эффекта.

Взаимное влияние магнитной и электрической подсистем приводит к проявлению магнитоэлектрического эффекта. Магнитоэлектрический (МЭ) эффект используется в датчиках магнитного поля, устройствах сбора энергии, памяти нового поколения, устройствах спинтроники (например, спиновые клапаны, магнитные туннельные переходы), микроволновых устройствах, устройствах миллиметрового диапазона и миниатюрных антеннах, а также в беспроводных медицинских инструментах (например, для эндоскопии и визуализации мозга). Реализация таких инновационных устройств требует разработки материалов с возможно высоким коэффициентом магнитоэлектрической связи.

Особый интерес представляют композиционные материалы, включающие в себя различные фазы, свойства которых изменяются при деформации. Взаимодействие компонентов композита через деформацию на границах их раздела приводит к возникновению магнитоэлектрического эффекта [1].

$Bi_2Fe_4O_9$ относится к классу муллитоподобных соединений и проявляет свойства мультиферроиков, при комнатной температуре парамагнетик. Объемный $Bi_2Fe_4O_9$, полученный твердофазным синтезом, обнаруживает ферроэлектрическую петлю гистерезиса при 250 К и антиферромагнитное упорядочение при 260 К [2], что свидетельствует о мультиферроичных свойствах.

Железозамещенный пиростаннат висмута $Bi_2(Sn_{0.9}Fe_{0.1})_2O_7$ в результате взаимодействия между магнитной и ферроэлектрической подсистем проявляет магнитоэлектрическое взаимодействие [3]. Для $Bi_2(Sn_{0.9}Fe_{0.1})_2O_7$ электрическая поляризация является линейной функцией электрического поля. С увеличением концентрации ионов железа для x=0.2, в пиростаннате висмута обнаружен гистерезис электрической поляризации миграционного типа и магнитоэлектрический эффект [3].

Одним из возможных путей улучшения МЭ эффекта является создание композитных соединений, что определенным образом изменяет структуру соединения и позволяет получить величины МЭ эффекта на порядок выше [4].

В этом отношении большой интерес представляет композитное соединение $Bi_2(Sn_{0.7}Fe_{0.3})_2O_7/Bi_2Fe_4O_9$, в котором предполагается обнаружить МЭ эффект.

Целью настоящей работы является изучение взаимного влияния различных кристаллографических и магнитных структур $Bi_2(Sn_{0.7}Fe_{0.3})_2O_7$ и $Bi_2Fe_4O_9$ на магнитоэлектрический эффект.

Композитное соединение $Bi_2(Sn_{0.7}Fe_{0.3})_2O_7/Bi_2Fe_4O_9$ (BSFO/BFO) синтезировано методом твердофазной реакции. В качестве исходных реагентов были использованы мелкодисперсные порошки оксидов Bi_2O_3, SnO_2, Fe_2O_3. Порошковая рентгенограмма снята на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker при комнатной температуре. В эксперименте использовался линейный детектор VANTEC и Cu-Kα излучение. Согласно рентгеноструктурным данным синтезированный композит содержит $Bi_2(Sn_{0.7}Fe_{0.3})_2O_7$ - 91% и $Bi_2Fe_4O_9$ - 9%. Пиростаннат висмута $Bi_2(Sn_{0.7}Fe_{0.3})_2O_7$ соответствует моноклинной ячейке *Pc* в α-фазе $Bi_2Sn_2O_7$, $Bi_2Fe_4O_9$ – орторомбической структуре *Pbam* [5].

Морфологические исследования, качественный и полуколичественный элементарный состав были выполнены на Scanning electron microscope (SEM) Hitachi

S5500 на полированной аргоном поверхности образца. Сканирование проводилось в различных микрообластях образца и дает идентичность результатов. Анализ микрофотографии композита BSFO/BFO (рис.1) показал плотное, неравномерное распределение зерен $Bi_2Fe_4O_9$, окруженных матрицей $Bi_2(Sn_{0.7}Fe_{0.3})_2O_7$ и наличие пор. Форма зерен $Bi_2Fe_4O_9$ в виде пластинок темного цвета с усеченными углами и неровными краями. Наблюдаемый элементный состав фаз: Bi, Sn, Fe, O для $Bi_2(Sn_{0.7}Fe_{0.3})_2O_7$ (рис.2а) и Bi, Fe, O для $Bi_2Fe_4O_9$ (рис.2б) указывают на хорошее качество композитного образца. Средний размер зерна составляет 1 μm.

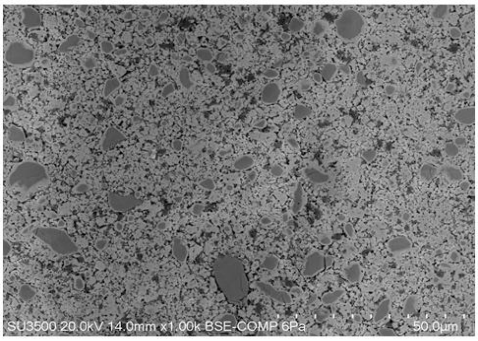


Рисунок 1 – Микрофотография $Bi_2(Sn_{0.7}Fe_{0.3})_2O_7/Bi_2Fe_4O_9$

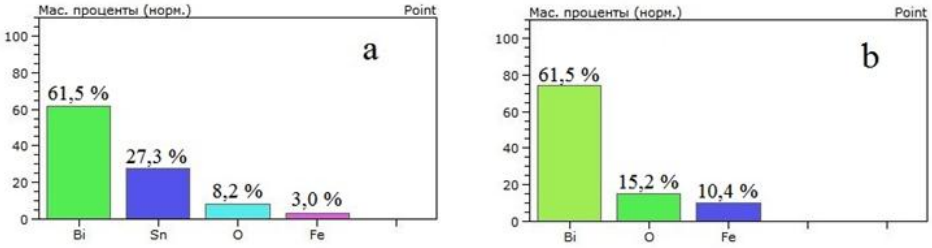


Рисунок 2 – Элементный состав фаз композита $Bi_2(Sn_{0.7}Fe_{0.3})_2O_7/Bi_2Fe_4O_9$:
a) $Bi_2(Sn_{0.7}Fe_{0.3})_2O_7$, b) $Bi_2Fe_4O_9$

Магнитоэлектрическое взаимодействие BSFO/BFO установлено из индуцированной электрической поляризации в магнитном поле до 13 kOe. На рис.3 представлена полевая зависимость поляризации при температурах 100, 240, 280 и 380 K.

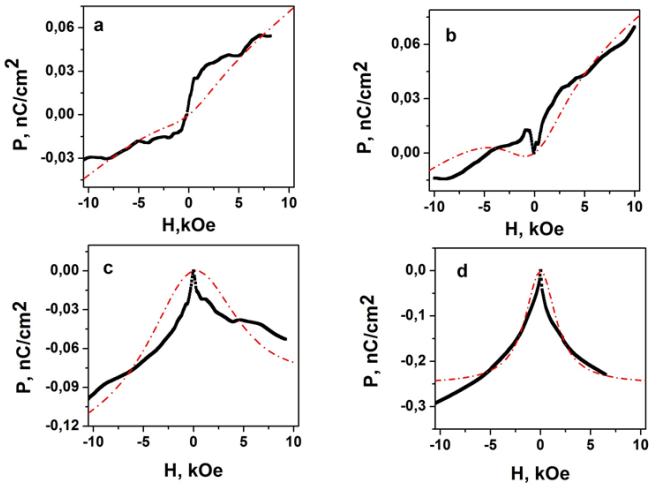


Рисунок 3 – Полевая зависимость поляризации $Bi_2(Sn_{0.7}Fe_{0.3})_2O_7/Bi_2Fe_4O_9$ при различных температурах. Штрих-пунктирные линии соответствуют теоритическим расчетам по формуле (1). a) T=100 K, b) T=240 K, c) T=280 K, d) T=380 K

Параметр магнитоэлектрического взаимодействия меняет знак в области температуры магнитного перехода в муллите. Поляризация, индуцированная магнитным полем, описывается как

$$P = \alpha H + b\frac{H^2}{1+dH^2}, \quad (1)$$

где *a, b d* подгоночные параметры.

Магнитоэлектрическое взаимодействие обусловлено спин-орбитальным взаимодействием с линейной зависимостью от поля и є квадратичной зависимостью от поля. В интервале температур 100-240 К поляризация является нечетной функцией магнитного поля, связанная с неоднородным магнитным состоянием муллита. Для $Bi_2Fe_4O_9$ характерно неколлинеарное антиферромагнитное упорядочение спинов с ферромагнитным порядком по одной из компонент спина. В области температур 225-235 К наблюдается аномалия χ(T) в композитном соединении BSFO/BFO, которая вызвана магнитным фазовым переходом в $Bi_2Fe_4O_9$ из антиферромагнитного в парамагнитное состояние [6]. Полевая зависимость намагниченности BSFO/BFO в интервале температур 4-300 К обнаруживает гистерезис.

Поляризация в композите BSFO/BFO является нечетной функцией магнитного поля в окрестности α→β структурного перехода при 360 К и обусловлена скоплением заряженных дефектов на кристаллографических границах. В пиростаннате висмута $Bi_2Sn_2O_7$ α→β переход реализуется при T=400 К [7].

Линейный магнитоэлектрический эффект убывает с повышением температуры, так при температуре 100 К величина линейной компоненты составляет $5{,}6\cdot10^{-12}$, $4\cdot10^{-12}$ при T=240 К, $1{,}8\cdot10^{-12}$ при T=280 К и исчезает при T=380 К. Линейный магнитоэлектрический эффект возможен в кристаллах без центра симметрии в парамагнитной фазе.

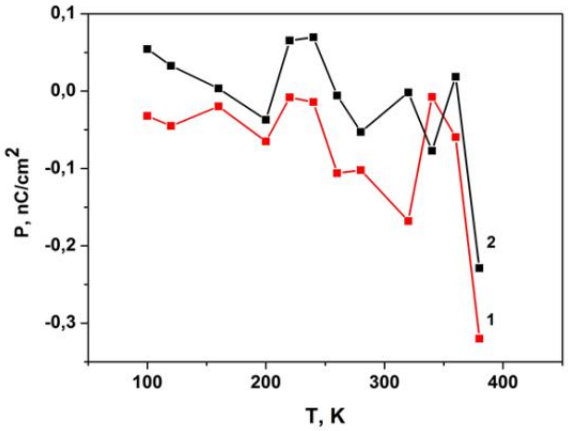


Рисунок 4 – Температурная зависимость поляризации $Bi_2(Sn_{0.7}Fe_{0.3})_2O_7/Bi_2Fe_4O_9$. Кривая 1 соответствует поляризации, измеренной в положительном магнитном поле, 2 – отрицательное магнитное поле

На рис.4 приведена температурная зависимость магнитоэлектрического эффекта в магнитном поле +10 kOe (кривая 1) и -10 kOe. Кривые имеют не линейный вид, области магнитного перехода в муллите $Bi_2Fe_4O_9$ проявляется широкий максимум.

Заключение Обнаружен магнитоэлектрический эффект и найдены температурные области преобладания нечетной функции магнитного поля. Определена температура исчезновения линейного магнитоэлектрического эффекта в β-фазе $Bi_2(Sn_{0.7}Fe_{0.3})_2O_7$.

[1] А.А Бухараев, А.К. Звездин, А.П. Пятаков, Ю.К. Фетисов. УФН 188, 12, 1288 (2018).
[2] A.K. Singh, S.D. Kaushik, et.al. Appl. Phys. Lett. 92, 132910 (2008).
[3] L. Udod, S. Aplesnin, M. Sitnikov, O. Romanova et.al. Eur. Phys. J. Plus. 135:776 (2020).
[4] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. УФН 182, 6, 593 (2012).
[5] Л.В. Удод, С.С. Аплеснин, М.Н. Ситников, О.Б. Романова. ФТТ, 65, 1361 (2023)
[6] S.S. Aplesnin, L.V. Udod, M.N. Sitnikov, D.A. Velikanov, M.N. Molokeev, O.B. Romanova, A.V. Shabanov, JMMM. 559, 169530 (2022).
[7] L.V. Udod, S.S. Aplesnin, M.N. Sitnikov, M.S. Molokeev. ФТТ 56, 7, 1315 (2014).

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ С ЧАСТИЦАМИ ОРТОФОСФАТОВ $LiNiPO_4$ и $LiCoPO_4$

Немытова О.В.[*], **Ринкевич А.Б., Перов Д.В.**
Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[*]*mif--83@mail.ru*

Литиевые ортофосфаты $LiMePO_4$ (Me – переходный металл) относятся к классу магнитоэлектриков, когда внешнее магнитное поле индуцирует электрическую поляризацию в материале, либо, наоборот, во внешнем электрическом поле возникает намагниченность [1]. До сих пор не развита микроскопическая теория, которая позволила бы подробно объяснить механизм магнитоэлектрического эффекта. Необходимы дополнительные экспериментальные и теоретические данные о магнитных, электрических и структурных свойствах таких материалов.

Данная работа посвящена изучению магнитных свойств нанокомпозитов на основе опаловых матриц, содержащих наночастицы литиевых ортофосфатов $LiNiPO_4$ и $LiCoPO_4$ в межсферических пустотах. Опаловая матрица представляет собой плотноупакованную периодическую структуру, состоящую из субмикронных сфер диоксида кремния SiO_2 размером около 200 нм. Материал частиц – ортофосфаты $LiNiPO_4$ и $LiCoPO_4$, относящиеся к семейству орторомбических литиевых фосфатов 3*d*-переходных металлов со структурой типа оливин, кристаллическая структура которых описывается кристаллографической пространственной группой Pnma [2]. Группы магнитной симметрии для литиевых ортофосфатов различаются: $LiCoPO_4$ – принадлежит к магнитной пространственной группе Pnma´; $LiNiPO_4$ – к Pnm´a. В ортофосфате $LiCoPO_4$ ниже температуры Нееля (*TN*) существует соизмеримая антиферромагнитная фаза, в которой во внешнем магнитном поле проявляется МЭ эффект. В ортофосфате $LiNiPO_4$ сначала из парамагнитной фазы возникает фаза с несоизмеримой антиферромагнитной структурой, в которой МЭ эффект отсутствует. При дальнейшем понижении температуры происходит магнитный фазовый переход из несоизмеримой в соизмеримую структуру, где появляется МЭ эффект [3,4].

Характеризация исследуемых образцов проводилась методом сканирующей электронной микроскопии. Результаты микроскопии показали, что в результате используемой при приготовлении образцов термической обработки нанокомпозита с частицами $LiNiPO_4$ была практически полностью нарушена периодическая структура сфер диоксида кремния – основной объем субмикронных сфер расплавился и гомогенизировался (Рис. 1а). Однако результаты микроэлементного анализа говорят о наличии в образце внедренных частиц ортофосфата $LiNiPO_4$, равномерно распределенных по всему объему нанокомпозита.

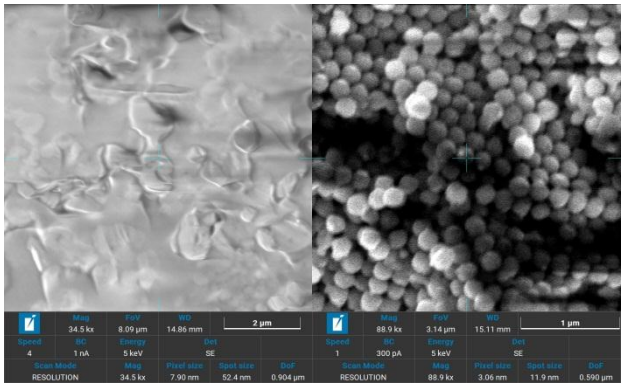


Рисунок 1 – Структура нанокомпозитов на основе опаловых матриц с частицами литиевых ортофосфатов $LiNiPO_4$ – (а) и $LiCoPO_4$ – (б)

При этом структура опаловой матрицы нанокомпозита с частицами $LiCoPO_4$ не изменена и представляет собой плотноупакованную периодическую структуру,

состоящую из субмикронных сфер диоксида кремния SiO_2, которые облеплены частицами $LiCoPO_4$ (Рис. 1б).

Измерение кривых намагничивания проведено в постоянном магнитном поле до 50 кОэ при температурах 2, 2.5, 4, 10 K. Эта область температур соответствует соизмеримой антиферромгнитной структуре.

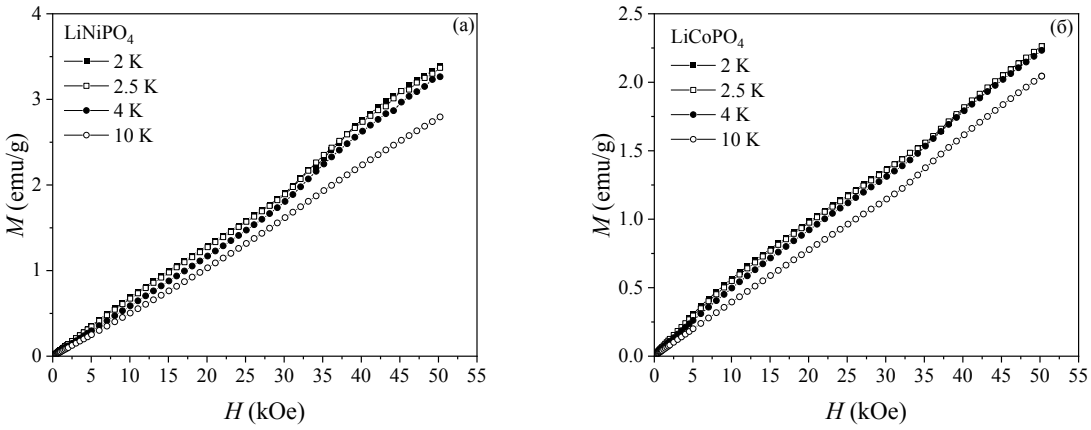


Рисунок 2 – Кривые намагничивания для нанокомпозитов на основе опаловых матриц с частицами литиевых ортофосфатов $LiNiPO_4$ – (а) и $LiCoPO_4$ – (б)

Для обоих нанокомпозитов с ростом температуры наблюдается уменьшение намагниченности. Кривая намагничивания в поле около 35 кЭ имеет особенность – перегиб. Наличие особенности в полевой зависимости подтверждается результатами измерений полевых зависимостей АС восприимчивости, полученных на частотах 1 Гц и 1 кГц при температурах 2 и 4 K.

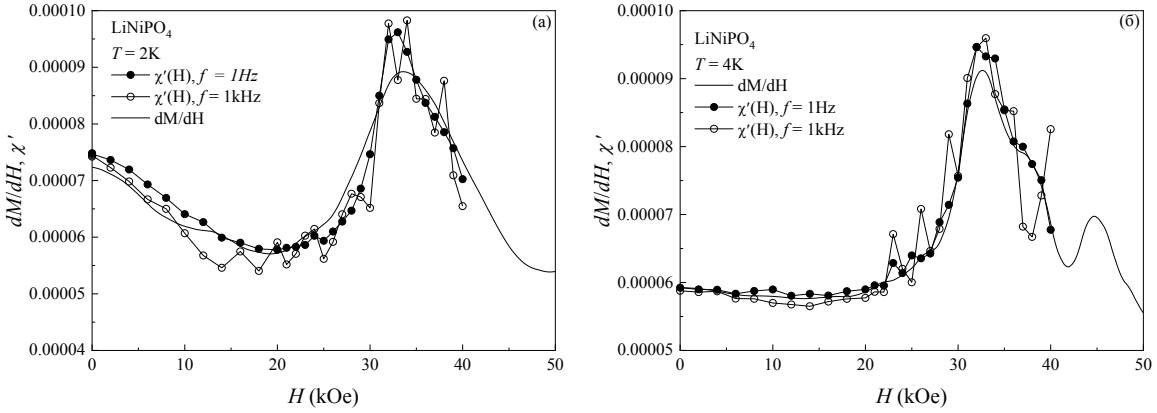


Рисунок 3 – Полевые зависимости АС восприимчивости и дифференциальной намагниченности для нанокомпозита с частицами $LiNiPO_4$, полученные на частотах 1 Гц и 1 кГц при температурах T=2 K – (а) и T=4 K – (б)

Из Рисунка 3 видно, что динамическая АС восприимчивость χ' имеет максимум в поле около 35 кЭ. При этом поле максимума и амплитуда дифференциальной намагниченности и АС восприимчивости, измеренной на разных частотах, совпадают, также качественно совпадает вид полевой зависимости dM/dH и χ'. Это говорит о том, что для данного материала отсутствуют сверхдлинные времена релаксации $\tau \sim 1/f$ более 1 с. Наличие максимума полевой зависимости АС восприимчивости и перегиба кривой намагничивания в поле около 35 кЭ могут быть связаны с изменениями неколлинеарной магнитной структуры [5].

Оценка времен релаксации была проведена на основе анализа частотной зависимости АС восприимчивости в рамках формализма Коула-Коула [6]. Частотная

зависимость АС восприимчивости для нанокомпозита с частицами $LiCoPO_4$ была измерена в диапазоне частот от 1 Гц до 1 кГц при температурах 2, 2.5, 4 К.

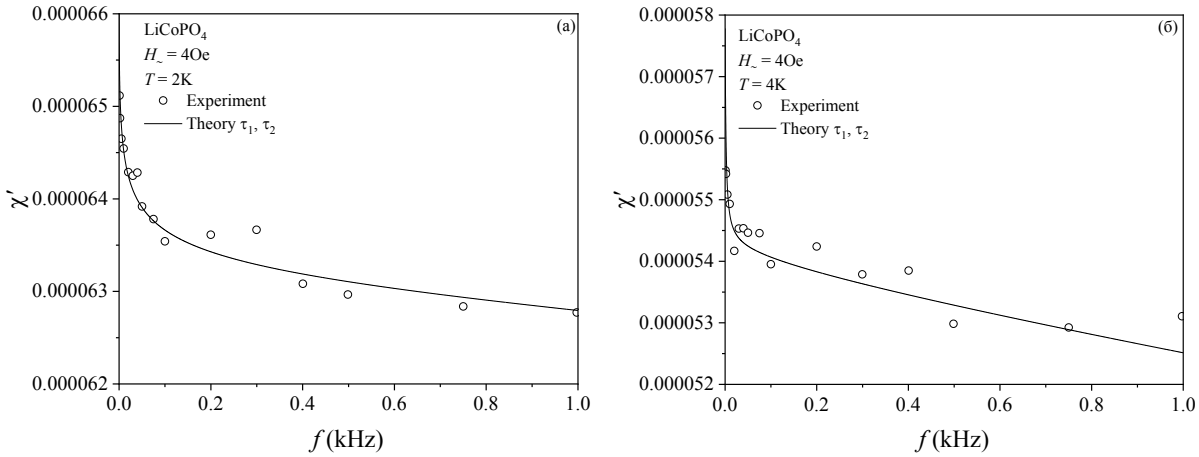


Рисунок 4 – Аппроксимация частотных зависимостей АС восприимчивости формулой Коула-Коула для нанокомпозита с частицами $LiCoPO_4$, полученные при температурах T=2 K – (а) и T=4 K – (б)

Установлено, что частотная зависимость действительной части комплексной магнитной восприимчивости удовлетворяет модели Коула-Коула с двумя осцилляторами. Времена релаксации, соответствующие этим осцилляторам, равны τ_1 = 3.53·10^{-6} с и τ_2 = 1.84·10^{-2} с при температуре 2 К, τ_1 = 3.97·10^{-6} с и τ_2 = 5.9·10^{-2} с – 2.5 К, τ_1 = 5.82·10^{-6} с и τ_2 = 8.07·10^{-2} с – 4 К. С ростом температура время релаксации увеличивается. Медленная динамика спинов обусловлена сильным сверхобменным взаимодействием в соях конденсированных октаэдров MO_6 (M – Co, Ni) и слабым обменом по цепочкам M-O-P-O-M, вносящим вклад в формирование трехмерного антиферромагнитного упорядочения [7].

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №24-22-00023.

1. А.П. Пятаков. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики. А. П. Пятаков, А. К. Звездин. УФН. – 2012. – Т. 182 – С. 593-620.
2. A. J. C. Wilson. International tables for crystallography. Volume A. A. J. C. Wilson. Springer. – 2001.
3. R. Toft-Petersen, J. Jensen, T.B.S. Jensen, N.H. Andersen, N.B. Christensen, C. Niedermayer, M. Kenzelmann, M. Skoulatos, M.D. Le, K. Lefmann, S.R. Hansen, J. Li, J.L. Zarestky, D. Vaknin. High-field magnetic phase transitions and spin excitations in magnetoelectric $LiNiPO_4$. Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84. – P. 054408-10.
4. H. Zhang, H. Zhao, M.A. Khan, W. Zou, J. Xu, L. Zhang, J. Zhang. Recent progress in advanced electrode materials, separators and electrolytes for lithium batteries. J. Mater. Chem. A. – 2018. – Vol. 6. – P. 20564-20620.
5. R. Toft-Petersen, E. Fogh, T. Kihara, J. Jensen, K. Fritsch, J. Lee, G.E. Granroth, M.B. Stone, D. Vaknin, H. Nojiri, N.B. Christensen. Field-induced reentrant magnetoelectric phase in $LiNiPO_4$. Phys. Rev. B. – 2017. – Vol. 95. – P. 064421-8.
6. K.S. Cole, R.H. Cole. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. J. Chem. Phys. – 1941. – Vol. 9. – P. 341-351.
7. J.M. Mays. Nuclear Magnetic Resonances and Mn-O-P-O-Mn Superexchange Linkages in Paramagnetic and Antiferromagnetic $LiMnPO_4$. Phys. Rev. – 1963. – Vol. 131. – P. 38.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Bi_{1-y}Sm_yFe_{1-x}Ti_xO_3$ В ОБЛАСТИ МОРФОТРОПНОЙ ФАЗОВОЙ ГРАНИЦЫ

Латушко С.И.[1,2], Желудкевич Д.В.[1,2], Силибин М.В.[2], Поддубная Н.Н.[3], Латушко Т.В.[4], Карпинский Д.В.[1,2,*]

[1] НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь
[2]Национальный исследовательский университет электронной техники «МИЭТ», Зеленоград, Россия
[3]Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь
[4]Белорусский государственный медицинский университет, Минск, Беларусь
** e-mail: karpinsky@physics.by*

Аннотация

Твердые растворы $Bi_{1-y}Sm_yFe_{1-x}Ti_xO_3$ с химическим составом соответствующим морфотропной фазовой границе «ромбоэдр-орторомб» (y = 0.1, 0.12 и 0 ≤ x ≤ 0.1) синтезированы методом твердофазных реакций. Анализ кристаллической структуры керамических составов $Bi_{0.88}Sm_{0.12}Fe_{1-x}Ti_xO_3$, проведенный на основании данных рентгеновской дифракции, позволил сделать вывод о сосуществовании доминирующей ромбоэдрической фазы и антиполярной орторомбической фазы в области концентраций 0 ≤ x ≤ 0.1, при этом объемная доля ромбической фазы уменьшается с увеличением концентрации ионов Ti. Согласно данным рентгеновской дифракции структурное состояние твердых растворов $Bi_{0.90}Sm_{0.10}Fe_{1-x}Ti_xO_3$ является однофазным ромбоэдрическим, при этом локальные структурные исследования, проведенные методом спектроскопии комбинационного рассеяния, указывают на наличие областей с антиполярным орторомбическим типом искажения кристаллической структуры при x ≤ 0.06. Увеличение концентрации ионов Ti более 6 % приводит к стабилизации однофазного ромбоэдрического состояния. Исследования намагниченности указывают на отсутствие прямой взаимосвязи между величиной остаточной намагниченности составов $Bi_{1-y}Sm_yFe_{1-x}Ti_xO_3$ в области морфотропной фазовой границы и типом симметрии структурных фаз.

Введение

В последние десятилетия особое внимание исследователей привлекают мультиферроики на основе $BiFeO_3$, характеризующиеся наличием ряда структурных фазовых переходов, происходящих при внешних воздействиях, а также при химическом замещении в A- и B- подрешетках структуры перовскита. Известно, что химическое замещение ионов Bi и/или Fe в $BiFeO_3$ позволяет существенно изменить структурное состояние составов, а также управлять их физико-химическими параметрами и свойствами. Таким образом, для мультиферроиков на основе $BiFeO_3$ характерна сложная взаимосвязь между кристаллической структурой, электрической и магнитной подсистемами, что обуславливает сложность фазовых диаграмм таких систем. Теоретически предсказано и экспериментально подтверждено существенное улучшение физико-химических параметров твердых растворов на основе $BiFeO_3$ с химическим составом в области структурных фазовых переходов, при этом структура и свойства твердых растворов составов на основе $BiFeO_3$ в значительной степени зависят от метода и условий синтеза, что заметно усложняет исследование таких систем. В данной работе приведены результаты исследований структурных и магнитных свойств системы с двойным замещением $Bi_{1-y}Sm_yFe_{1-x}Ti_xO_3$ с химическим составом, соответствующим морфотропной фазовой границе «ромбоэдр-орторомб».

Экспериментальная часть

Твердые растворы $Bi_{1-y}Sm_yFe_{1-x}Ti_xO_3$ с y = 0.1, 0.12; 0 ≤ x ≤ 0.1 получали методом твердофазных реакций с использованием оксидов высокой чистоты Bi_2O_3, Sm_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2 (≥ 99,0 %, Alfa Aesar). Кристаллическую структуру образцов анализировали с использованием данных порошковой рентгеновской дифракции на установке Bruker D8. Спектры комбинационного рассеяния получали с помощью

микрорамановского спектрометра XploRa-Plus (длина волны возбуждения λ = 532 нм). Измерения намагниченности проводились на системе измерения физических свойств (Cryogenic Ltd.) в магнитных полях до 14 Тесла в диапазоне температур 5 – 300 К.

Результаты и обсуждение

Исследования кристаллической структуры

Известно, что химическое замещение ионов Bi ионами Sm в $BiFeO_3$ приводит к структурному переходу из ромбоэдрической фазы в антиполярную орторомбическую фазу, и далее из антиполярной орторомбической в неполярную орторомбическую фазу. Диапазон концентраций, характерный для однофазного антиполярного орторомбического состояния в твердых растворах $Bi_{1-y}Sm_yFeO_3$ $0.12 < y < 0.14$ и является наиболее узким диапазоном среди других систем $BiFeO_3$ с замещением редкоземельными ионами. Ромбоэдрическая и антиполярная орторомбическая фазы сосуществуют в диапазоне концентраций $0.10 < y \leq 0.12$. Химическое замещение ионов Fe ионами Ti в указанных составах приводит к стабилизации ромбоэдрической фазы. На рисунке 1 представлена уточненная дифрактограмма твердого раствора $Bi_{0.88}Sm_{0.12}FeO_3$, а также составов замещенных ионами титана, полученные с помощью порошковой рентгеновской дифракции. Полученные данные указывают наличие двухфазного структурного состояния в области концентраций $x \leq 0.02$. При этом локальные структурные исследования составов $Bi_{0.90}Sm_{0.10}Fe_{1-x}Ti_xO_3$, проведенные методом Рамановской спектроскопии, указывают на наличие областей с антиполярным орторомбическим типом искажения кристаллической структуры при $x \leq 0.08$.

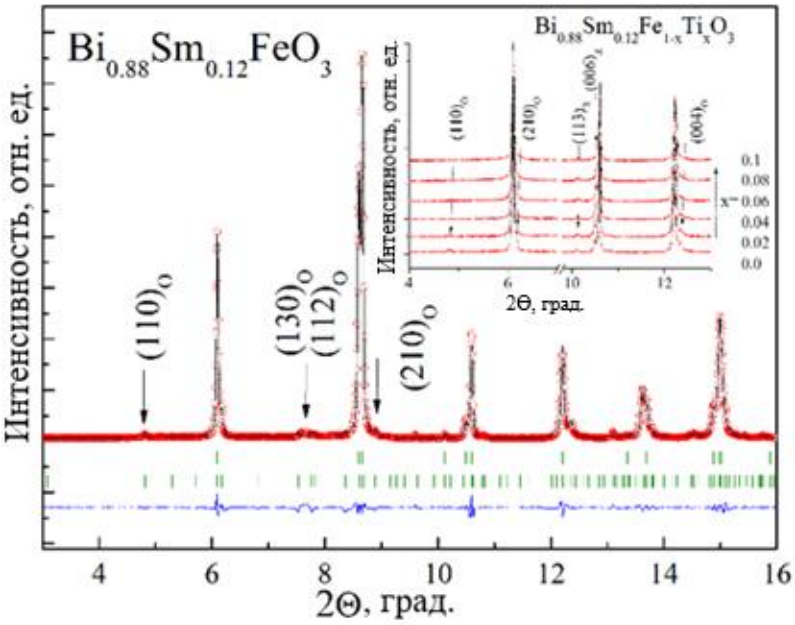


Рисунок 1 – Данные рентгеновской дифракции твердого раствора $Bi_{0.88}Sm_{0.12}FeO_3$, уточненные с использованием двухфазной модели (верхний ряд делений – фаза *R3c* (R), второй ряд – фаза *Pbam* (O)). На вставке показаны концентрационные изменения рефлексов, относящиеся к ромбоэдрической и антиполярной орторомбической фазам составов $Bi_{0.88}Sm_{0.12}Fe_{1-x}Ti_xO_3$.

Исследования магнитных свойств

Анализ петель намагниченности, полученных при комнатной температуре для твердых растворов $Bi_{0.88}Sm_{0.12}Fe_{1-x}Ti_xO_3$ с $x \leq 0.4$, указывает на наличие метамагнитного перехода, индуцированного сильными магнитными полями, наличие метамагнитного перехода подтверждается несоответствием в положительной части кривых M(H), полученных в ходе первого и последующих циклов (рисунок 2). Твердые растворы $Bi_{0.88}Sm_{0.12}Fe_{1-x}Ti_xO_3$ с $x \geq 0.6$ характеризуются полным разрушением модулированной магнитной структуры, что сопровождается увеличением величины остаточной намагниченности, а также увеличением величины намагниченности в поле H = 14 T.

Следует отметить, что величины остаточной намагниченности составов $Bi_{0.88}Sm_{0.12}Fe_{1-x}Ti_xO_3$ не зависит от типа структурных искажений ромбоэдрической либо орторомбической фаз. Твердые растворы со смешанным структурным состоянием ($Bi_{0.88}Sm_{0.12}Fe_{1-x}Ti_xO_3$ с $x \leq 0.08$) характеризуются значительной модификацией магнитного состояния при увеличении концентрации ионов титана, в то время как магнитное состояние однофазных ромбоэдрических составов ($x \geq 0.08$) не показывает заметных изменений намагниченности.

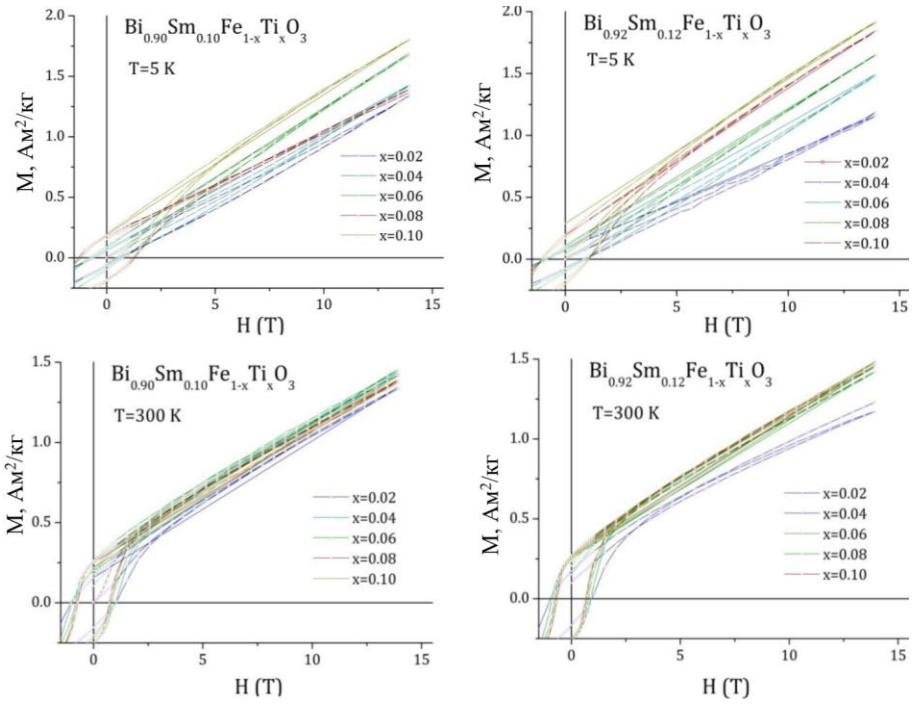


Рисунок 2 – Изотермические зависимости намагниченности составов $Bi_{0.90}Sm_{0.10}Fe_{0.92}Ti_{0.08}O_3$ и $Bi_{0.88}Sm_{0.12}Fe_{1-x}Ti_xO_3$, полученные при 5 K и комнатной температурах.

Анализ данных намагниченности твердых растворов $Bi_{0.90}Sm_{0.10}Fe_{1-x}Ti_xO_3$ подтверждает отсутствие прямой корреляции между остаточной намагниченностью составов и их структурным состоянием, а также типом структурных искажений. Несмотря на схожесть магнитных данных, полученных для составов обеих систем, имеется различие, которое выражается главным образом в меньшем значении остаточной намагниченности составов $Bi_{0.90}Sm_{0.10}Fe_{1-x}Ti_xO_3$, по сравнению с намагниченностью составов $Bi_{0.88}Sm_{0.12}Fe_{1-x}Ti_xO_3$, что наблюдается при измерениях намагниченности при низкой (T = 5 K) и комнатной температурах (рисунок 2).

Заключение

Анализ кристаллической структуры твердых растворов $Bi_{1-y}Sm_yFe_{1-x}Ti_xO_3$ согласно рентгеноструктурным данным выявил сосуществование ромбоэдрической (*пр. гр. R3c*) и антиполярной орторомбической фаз (*пр. гр. Pbam*) в составах $Bi_{0.88}Sm_{0.12}Fe_{1-x}Ti_xO_3$ с $0 \leq x \leq 0.8$. В составах $Bi_{0.90}Sm_{0.10}Fe_{1-x}Ti_xO_3$ наблюдается смешанное структурное состояние в интервале концентраций $0 \leq x \leq 0.06$ и однофазная ромбоэдрическая структура при $0.06 < x \leq 0.1$. Измерения намагниченности при комнатной температуре демонстрируют постепенное увеличение остаточной намагниченности с увеличением содержания Ti в составах обеих систем до максимального значения $M_R \sim 0.28$ А·м^2/кг для составов с x = 0.06, за которым следует снижение намагниченности при дальнейшем замещении титаном. Снижение температуры приводит к уменьшению остаточной намагниченности.

Исследования выполнены при поддержке БРФФИ (№ Ф24В-004).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $0.7BiFeO_3$ – $0.3(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ ($0 < x < 0.3$)

Силибин М.В.[1*], Латушко С.И.[1,2], Желудкевич Д.В.[1,2], Поддубная Н.Н.[3], Ильина Т.С.[4], Киселев Д.А.[4], Карпинский Д.В.[1,2]

[1]Национальный исследовательский университет электронной техники «МИЭТ», Зеленоград, Россия

[2] НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

[3]Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь

[4]Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

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

Аннотация

Твердые растворы системы $0.7BiFeO_3$ – $0.3(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$, полученные методом твердофазных реакций, характеризуются двухфазным структурным состоянием, при котором сосуществуют полярная ромбоэдрическая структура (пр. гр. *R3c*) и кубическая структура (пр. гр. *Pm-3m*). Результаты дифракционных исследований свидетельствуют о том, что твердый раствор с x = 0 характеризуется объемной долей ромбоэдрической фазы ~ 15 %, доля ромбоэдрической фазы уменьшается с увеличением концентрации ионов Sr, что сопровождается уменьшением величин структурных параметров обеих фаз, составы с $x \geq 0.2$ характеризуется однофазной кубической структурой. Локальные структурные исследования, проведенные методом спектроскопии комбинационного рассеяния, указывают на наличие ромбоэдрических искажений в твердых растворах в диапазоне концентраций $0 < x < 0.3$. Анализ пьезоэлектрических свойств, проведенный на основании данных силовой микроскопии пьезоотклика, указывает на наличие пьезоэлектрического контраста во всех исследуемых твердых растворах, направление поляризации изменяется на противоположное при приложении напряжения +/-40 В, величина пьезоотклика уменьшается от ~2 пм/В в составе с x = 0.05 до ~0.8 пм/В в твердом растворе с x = 0.3.

Введение

Перспективными материалами для создания новых электрокерамических составов являются бессвинцовые мультиферроики на основе феррита висмута, что обусловлено высокими температурами фазовых переходов в магнитоупорядоченное и сегнетоэлектрическое состояния. Известно, что химическое замещение ионов висмута и железа в $BiFeO_3$ позволяет контролируемо изменять кристаллическую структуру составов и тем самым модифицировать их физические свойства. В данной работе исследованы особенности концентрационного фазового перехода «ромбоэдр-куб» в системе твердых растворов $0.7BiFeO_3$ – $0.3(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ с $0 \leq x \leq 0.3$. В работе приведены результаты исследований кристаллической структуры, проведенные методами рентгенографии и спектроскопии комбинационного рассеяния, исследованы пьезоэлектрические свойства составов. На основании полученных данных исследовано структурное состояние составов при изменении концентрации ионов-заместителей, определена область существования полярной ромбоэдрической фазы, обуславливающей пьезоэлектрические свойства твердых растворов на основе феррита висмута.

Экспериментальная часть

Синтез керамических составов системы $0.7BiFeO_3$ – $0.3(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ (концентрация ионов стронция в диапазоне $0 \leq x \leq 0.3$ изменялась с шагом 0.05) проводился методом твердофазных реакций. В качестве исходных реагентов использовались ЧДА оксиды $SrCO_3$, Bi_2O_3, Fe_2O_3 и карбонат $BaCO_3$. Смесь химических реактивов, взятых в стехиометрическом соотношении, тщательно перемешивалась в планетарной мельнице RETSCH с использованием этилового спирта. Полученные порошки прессовались в таблетки (диаметр 10 мм, толщина 1-2 мм) под давлением 0.1 ГПа. После промежуточного измельчения и прессования составы синтезировались

при температуре ~1050 °C в течение 12 часов. Исследования составов методом дифракции рентгеновского излучения проводились при помощи дифрактометра Adani PowDiX 600 с использованием Cu-Kα излучения. Анализ дифракционных данных проводился методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью программного комплекса FullProf. Спектры комбинационного рассеяния были получены на спектрометре Confotec MR350 (SOL Instruments), с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм. Визуализация доменной структуры, а также петли пьезоэлектрического гистерезиса получены с использованием нанолаборатории Ntegra Prima (НТ-МДТ СИ) в режиме силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП).

Результаты и обсуждение

Исследования кристаллической структуры

Рентгенофазовый анализ образцов указывает на отсутствие примесных фаз во всех исследуемых составах с точностью до величины погрешности метода исследования (~ 1 %). Рентгеноструктурный анализ, проведенный методом Ритвельда, позволил определить характер изменения кристаллической структуры при изменении концентрации ионов-заместителей. Установлено, что исходный состав с x = 0 характеризуется двухфазным структурным состоянием, при котором сосуществуют полярная ромбоэдрическая структура (пр. гр. *R3c*) и кубическая (пр. гр. *Pm-3m*), при этом кубическая фаза является доминирующей, объемная доля ромбоэдрической фазы составляет ~ 15 %. Увеличение концентрации ионов Sr приводит к структурному переходу в однофазное кубическое состояние (рисунок 1), при этом происходит уменьшение величин структурных параметров и соответственно значений объема элементарной ячейки. Уменьшение параметров связано с меньшим ионным радиусом ионов стронция (1.18 Å) по сравнению с ионами бария (1.35 Å), при этом ионы железа Fe^{3+} и титана Ti^{4+} имеют схожие величины ионных радиусов в октаэдрическом окружении - 0.645 Å и 0.605 Å соответственно.

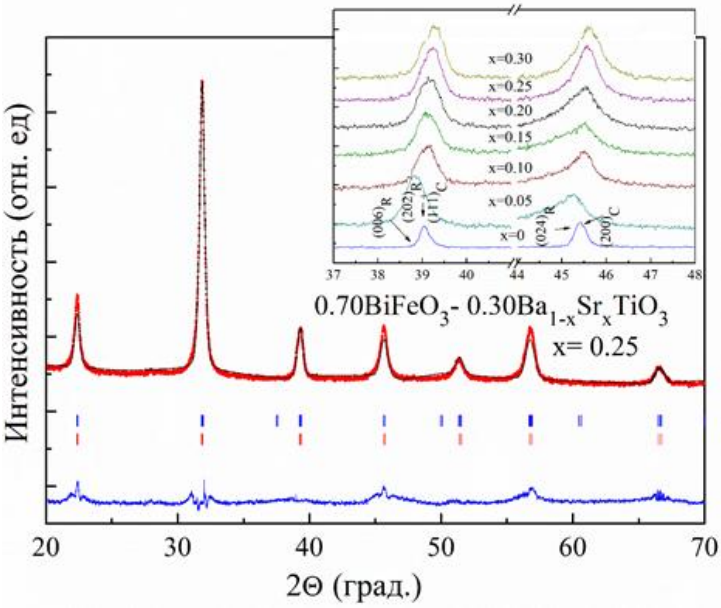


Рисунок 1 – Рентгенограммы, полученные для составов $0.7BiFeO_3$-$0.3(Ba_{1-x}Sr_xTiO_3)$, при комнатной температуре. На вставке показана концентрационная эволюция дифракционных рефлексов составов 0 < x < 0.3.

Увеличение концентрации ионов-заместителей приводит к значительному уменьшению объемной доли ромбоэдрической фазы, дифрактограммы составов с x ≥ 0.2 уточнены с использованием однофазной структурной модели с кубической симметрией структуры. Спектры комбинационного рассеяния, полученные для всех исследуемых составов, содержат активные рамановские фононные моды, что свидетельствует о наличии нецентросимметричных искажений кристаллической структуры твердых растворов. Фононные моды E(1TO), E(2TO), A1(1TO) и A1(2TO)

(рисунок 2) являются характерными для ромбоэдрических искажений и обусловлены полярными колебаниями ионов висмута и железа (и титана) в кислородных полиэдрах. Частоты указанных мод, а также их интенсивность, практически не изменяются с увеличением концентрации ионов стронция, что обусловлено наличием ромбоэдрических искажений, в том числе в составах, являющихся однофазными согласно рентгеноструктурных исследований. Таким образом, структурные исследования, проведенные методом рамановской спектроскопии, указывают на наличие локальных кластеров с субмикронными размерами, характеризующихся ромбоэдрическими искажениями структуры в твердых растворах с x > 0.2.

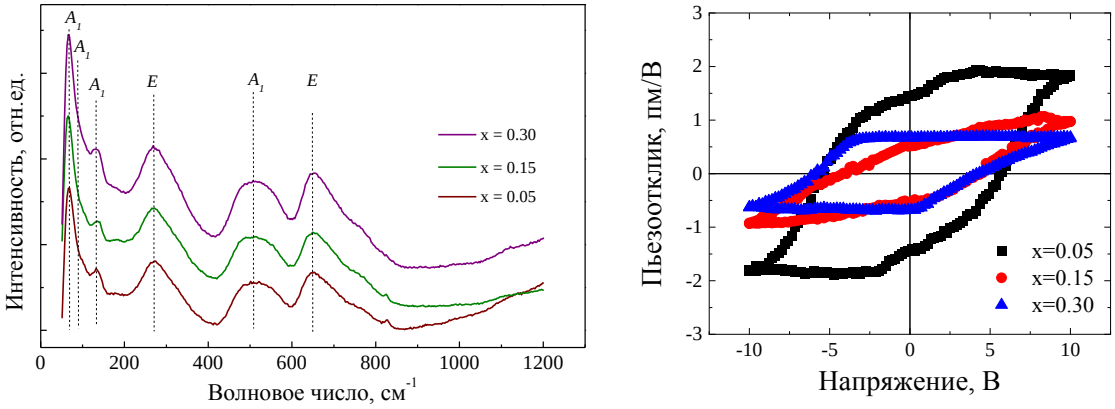


Рисунок 2 – Спектры комбинационного рассеяния, полученные для твердых растворов $0.7BiFeO_3$-$0.3(Ba_{1-x}Sr_xTiO_3)$ при комнатной температуре (рисунок слева). На рисунке справа показаны петли пьезоэлектрического гистерезиса для исследуемых составов.

Исследования методами силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика позволили визуализировать доменную структуру составов, при этом все исследуемые составы характеризуются наличием полярных кластеров произвольным направлением вектора поляризации. Исследования переключения направления поляризации позволили оценить величину минимального напряжения, достаточного для изменения направления поляризации на противоположное – для всех исследуемых составов напряжения +/– 10 В достаточно для переполяризации локальных участков поверхности образцов. Величина пьезоэлектрического коэффициента d_{33} существенно уменьшается с увеличением концентрации ионов стронция, так в составе с x = 0.05 d_{33} ~ 2 пм/В, в твердом растворе с x = 0.3 величина d_{33} ~ 0.8 пм/В.

Заключение

Твердые растворы системы $0.7BiFeO_3$ – $0.3(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$, полученные методом твердофазных реакций, характеризуются двухфазным структурным состоянием при 0.0 < x < 0.2. Увеличение концентрации ионов стронция приводит к уменьшению доли ромбоэдрической фазы, что сопровождается уменьшением величины структурных параметров; структура составов с x ≥ 0.2 является однофазной кубической. Концентрационный фазовый переход «ромбоэдр-куб» имеет диффузный характер и обусловлен разностью ионных радиусов ионов Ba с (r_{Ba} = 1.35 Å) и ионов Sr (1.18 Å). Исследования, проведенные методами рамановской спектроскопии и силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика, указывают на наличие кластеров с ромбоэдрической структурой с характерными субмикронными размерами в составах с x ≥ 0.2.

Благодарность

Исследования выполнены при поддержке РНФ (23-19-00347).

MAGNETOELECTRIC EFFECT IN THREE-LAYER COMPOSITES BASED ON AMORPHOUS FERROMAGNERIC ALLOY AND RELAXOR CERAMICS

Kalgin A.V.
Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia
Voronezh State University, Voronezh, Russia
E-mail: kalgin_alexandr@mail.ru

At various frequencies of an electric field f, strengths of a DC electric field $E_=$, strengths of a DC magnetic field $H_=$, temperatures T and concentrations x, the magnetoelectric (ME) effect in $Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.1}/(1 - x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3 - (x)PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3/Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.1}$ three-layer composites obtained by ion-beam sputtering of a FCZ cast target onto the largest sides of $(1 - x)PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3 - (x)PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$ [(1 – x)PMN – (x)PZT] ceramic plates was studied.

The layers of the ferromagnetic alloy had sizes of 8 × 6 × 0.01 mm^3 and, due to the low electrical resistivity of the alloy ($6\cdot10^{-6}$ Ohm·m), they were electrodes for samples as well. The ceramic plates were 8 × 6 × 0.3 mm^3 in sizes.

The magnetoelectric effect was studied by measuring an induced electric voltage U_m across a measuring coil in which a composite sample was located under the action of alternating $E_\sim$ and static $E_=$ electric fields as well as a DC magnetic field $H_=$. The fields of $E_=$ and $H_=$ were respectively directed along the thickness and length of a sample. The coil consisted of 200 turns of 0.08 mm-diameter copper wire wound on a sample and was 5 mm in length.

The measure of the ME effect was the coefficient of the inverse ME conversion

$$\alpha_B = B_m / E_\sim = \frac{U_m}{2\pi fNS} / \frac{U_\sim}{h} \text{ [G·cm/V]}, \quad (1)$$

where B_m is the amplitude of a variation in the induction of the magnetic field in the magnetic component of a composite, G; f is the frequency of an electric field, Hz; N is the number of coil turns; S is the cross-section area of a magnetic layer of a composite structure, cm^2; $U_\sim$ is the voltage applied to sample electrodes, V; h is the sample thickness, cm.

The coefficient of the inverse ME conversion α_B is found to increase with $E_=$ and pass through a peak with f, T, x, and $H_=$. The dependences of α_B on $E_=$, α_B on f, α_B on T, α_B on x, α_B on $H_=$ are determined by the dependences of the deformation u of samples on $E_=$, u on f, u on T, u on x, the piezomagnetic coefficient on $H_=$, respectively. The highest α_B of 31.5 (mG·cm)/V is observed for the composite with x = 0.11 at T = 26 C°, i.e., for the composite where the composition of (1 – x)PMN – (x)PZT falls on the range of the morphotropic phase transition, and (1 – x)PMN – (x)PZT itself undergoes the relaxor phase transition. For a sample with x = 0.11 at T = 26 °C, the deformation u increases over a range of $(8 - 62)\cdot10^{-5}$ with an increase in the effective piezoelectric modulus d_{31} over an interval of 407 – 627 pC/N in a DC electric field varying from 2 to 10 kV/cm. The values of d_{31} significantly exceed the value of d_{31} = 274 pC/N for one of the most effective piezoelectric ceramics of the lead zirconate-titanate family, PZT-5H. The piezoelectric modulus d_{31} depending on $E_=$ varies over a wide range, which makes it possible to get rid of DC magnetic field in the ME composites and control the ME response by DC electric field applied to a (1 – x)PMN – (x)PZT layer.

This work was supported by the Russian Science Foundation under Grant No. 24-12-20010.

О ФЕРРО-УПОРЯДОЧЕНИИ В СОЕДИНЕНИЯХ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА

Соболь В.Р.[1,*], **Карпинский Д.В.**[2]
[1]*Белорусский государственный педагогический университет им. М.Танка, Минск, Беларусь*
[2] *НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь*
** e-mail: vrsobol@mail.ru*

Введение

Соотношения кристаллографической симметрии соединений с группой *R3c* на примере феррита висмута рассмотрены в концепции дополнительного моделирования магнитного взаимодействия возможно за счет активации магнитной кристаллической анизотропии на фоне электростатического обмена. По результатам эксперимента по кинетике намагниченности растворов замещения в форме высокодисперсной керамики, при позиционировании на местах висмута переходных элементов из группы лантана, выявлен факт слабого остаточного упорядочения в базовой плоскости.

Фундаментальные положения теории кристаллографической и магнитной симметрии, как известно, принципиально запрещают всякую реализацию какого-либо ферро- упорядочения в средах с симметрией дважды центрированного по решетке Браве ромбоэдра и одной плоскостью скольжения на половину периода вдоль оси высокой симметрии. По общим положениям, в системе феррита висмута два иона железа на элементарную кристаллическую ячейку, в целом, локально не абсолютно антиколлинеарны, формируя в сумме вектор ферро- упорядочения, который ориентирован в базовой плоскости. В итоге элементарная магнитная ячейка включает большую совокупность химических ячеек, в каждой из которых вектор ферро-упорядочения изменяется по модулю и претерпевает небольшой поворот в соответствии с пространственным вращением вектора антиферромагнетизма в плоскости тернарной и бинарной осей. В пределах элементарной магнитной ячейки конечный результирующий магнитный момент реализован быть не может, тем не менее, эксперимент на образцах даже незамещенного исходного феррита висмута в виде высокодисперсной порошкообразной среды, равно как и с замещенными на его основе растворами (в пределах симметрии ромбоэдра) на магнитные/немагнитные в основном состоянии переходные элементы группы лантана позволяет предположить активизацию дополнительного взаимодействия анизотропной природы на фоне зарегистрированных конечных значений остаточного момента и коэрцитивной силы.

Как известно, анизотропия магнитного взаимодействия может привести к нарушению строгой коллинеарности в анти- упорядоченной структуре, что, видимо, и имеет место в феррите висмута, который вместо изначально шахматной структуры оказался по данным нейтронографии слабо неколлинеарным, когда исходное анти-упорядочение реализовано через локальную скошенность моментов при конечной величине вектора ферро- магнетизма, который после усреднения по магнитной ячейке компенсирован, что отвечает правилам запрета по соображениям симметрии и минимума энергии. Можно предположить, что при виртуальном подавлении магнитной анизотропии слабая неколлинеарность магнитных моментов ионов железа в соседних химических ячейках исчезнет, и соединение феррита висмута перейдет в класс симметрии материалов семейства карбоната марганца, кобальта, у которых кристаллическая ячейка совпадает с химической [1– 5].

В работе по итогам эксперимента проанализированы некоторые аспекты индуцированного внешним полем упорядочения в тригональном феррите висмута как исходного состояния, так и при замещении позиций висмута ионами группы лантана.

Эксперимент и базовые аспекты анализа

Для материалов с точечной группой типа C_{3v} магнитные свойства формируются, как упоминалось, на фоне сочетания обменных и анизотропных взаимодействий вдоль оси высокой симметрии и в базовой плоскости. Соответственно, симметрия материала

дает возможность выделить по ходу тривиального эксперимента на порошкообразном керамическом субстрате свойства анизотропии среды в базовой плоскости, где усредненное значение поля будет составлять четверть от значения, генерируемого в установке. Это дает возможность оценить совокупное воздействие внешнего поля и кристаллической анизотропии на восприимчивость в базовой плоскости как для исходного феррита, так и его кристаллографических аналогов по мере замещения химического окружения магнитных ионов. То, что для тригональных структур упорядочению непосредственно базовой плоскости принадлежит особая роль, следует из рис. 1. Как известно, антиферро- структура, допускающая некоторое ферро-упорядочение должна быть четной относительно тернарной оси и иметь параллельные спины во всех узлах связанных центром симметрии, трансляциями и данной осью.

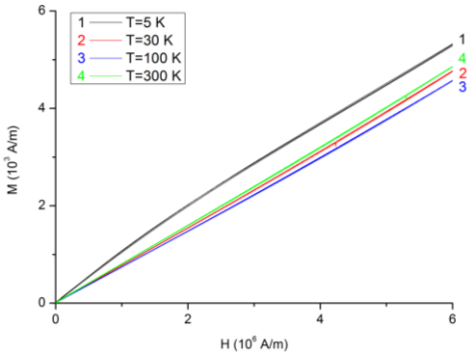
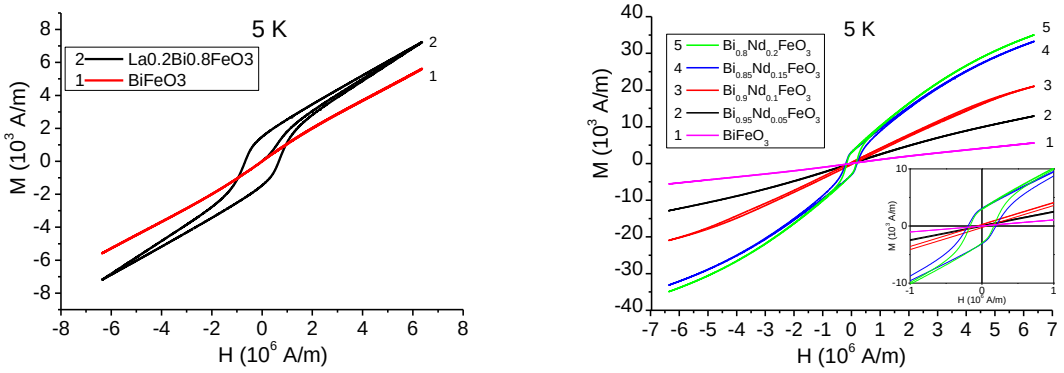


Рисунок 1 – Кинетика намагниченности исходного порошкообразного феррита в базовой плоскости. В низкотемпературной области восприимчивость несколько нелинейна на фоне общего масштаба с порядка 10^{-3} .

На первый взгляд эксперимент демонстрирует, что незамещенный феррит висмута обнаруживает свойства строго скомпенсированной антиферро- структуры без элементов спонтанного упорядочения. Восприимчивость, если и не нулевая, но существенно не значительна по величине при температурах от жидкого гелия. Тем не менее, выражена слабая нелинейность с изломом намагниченности, обозначающим увеличение усредненного в базовой плоскости магнитного момента, по сути, внешним полем наводится дополнительная анизотропии. В поле 2 10^6 А/м индуцируется момент, который не зависит от поля и проецируется в область нулевых полей с воображаемой остаточной намагниченностью порядка 10^3 А/м. В этом случае тепловая энергия способствует обратимости и, похоже, магнитная анизотропия в базовой плоскости ответственна за перестройку структуры магнитных состояний ионов железа, которые находясь на самой тернарной оси оказываются, в целом, в пределах магнитной ячейки дополнительно наклоненными в сторону по полю.

Более отчетливо магнитокристаллическая анизотропия с элементами необратимости прослеживается в образцах, замещенных по позициям висмута лантаном, когда остаточная намагниченность достигает порядка 1.25 10^3 А/м при значении коэрцитивной силы в 0.75 10^6 А/м (Рис. 2 а). Для лантана низкотемпературная кинетика близка к комнатной, восприимчивость имеет два значения, намагниченность квазилинейна. Существенно, что энергия теплового взаимодействия на два порядка большая по прежнему не может разупорядочить остаточную структуру при допировании в 20%. Если принять во внимание, что ион лантана вообще не несет в основном состоянии магнитного момента, то следует, что фактор дополнительной необратимой скошенности, изгиба магнитных моментов ионов железа обусловлен возмущением типа электростатического.



а) б)

Рисунок 2 – Кинетика низкотемпературного намагничивания феррита висмута в базовой плоскости при допировании ионами лантана а, неодима б.

В дополнение при введении в матрицу ионов висмута магнитных в основном состоянии ионов неодима элементы необратимого наведенного упорядочения в базовой плоскости сохраняются, но при несколько более слабо выраженном значении остаточного момента и коэрцитивной силы – 0.25 10^6 А/м (Рис. 2 б). Уместно добавить, что, если при допировании неодимом на низкотемпературном гистерезисе остаточный момент достигает 3 10^3 А/м при значении коэрцитивной силы 0.25 10^6 А/м, то при температурах комнаты остаточный момент почти не уменьшается (2 10^3 А/м), а коэрцитивная сила возрастает в два раза, намагниченность близка к билинейной зависимости. В то же время для низких температур выражена нелинейность восприимчивости в функции поля в некотором соответствии с принципами упорядочения квази- свободных моментов.

Таким образом, высокотемпературная кинетика намагниченности при легировании магнитными иона, равно как и поведение магнитного момента при легировании немагнитными ионами обнаруживают необратимую активацию сил магнитной \ кристаллической анизотропии, приводящих к раскомпенсации анти-упорядоченной структуры. Усредненная в базовой плоскости намагниченность, индуцированная внешним полем, реализуется за счет дополнительной скошенности/изгиба магнитных моментов ионов железа так, что похоже, ни в одной из химических ячеек полная антиколлинеарность спинов ионов железа не достигается.

СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

[1] A.V. Trukhanov, V.O. Turchenko, I.A. Bobrikov, S.V. Trukhanov, A.I. Balagurov, I.S. Kazakevich. J. Magn. Magn. Mater.393, 253 (2015).

[2] S.B. Narang, I.S. Hudiara. J. Ceram. Proc. Res. 7, 113 (2006).

[3] A. Kumar, V. Agarwala, D. Singh. Progr. Electromagn. Res.29, 223 (2013).

[4] I.A. Sergienko, E. Dagotto, Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskite, Phys. Rev. B 73 (2006) 094434-1 – 094434-5.

[5] I.I. Makoed, A.F. Ravinski, A.A. Amirov, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, K.I. Yanushkevich, D.V. Yakimchuk, E.Yu. Kaniukov, Evolution of Structure and Magnetic Properties in $Eu_xBi_{1-x}FeO_3$ Multiferroics Obtained under High Pressure, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 489 (2019) 165379-1–165379-10.

О ПОЛИМОРФИЗМЕ КАЛЬЦИТА И ДВОЙНОМ ПРЕЛОМЛЕНИИ СВЕТА

Соболь В.Р.[1,*], **Карпинский Д.В.**[2], **Мазуренко О.Н.**[3]
[1]*Белорусский государственный педагогический университет им. М.Танка, Минск, Беларусь*
[2] *НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь*
[3]*Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований, Минск, Беларусь*
** e-mail: vrsobol@mail.ru*

Введение

Свойства кристаллической среды, характеризующейся полиморфизмом, рассматриваются на примере кальцита, как оптического материала двух типов. Общий тензорный вид диэлектрической проницаемости привлечен к анализу триклинного исландского шпата и ромбического арагонита. Отображены сечения волновой, лучевой поверхностей для двух типов поляризации, соотношения между углами падения и преломления в формализме закона Снеллиуса для двух типов кристаллической модификации, характеризуемых одной-/двумя- оптическими осями.

Исходные посылки постановки задачи

Отражение/преломление линейно-поляризованной волны на интерфейсе воздух /анизотропная среда описывается в формализме соотношений неразрывности. Если преломляющая среда изотропная, то, как известно, величина волнового вектора после преломления тривиальна и отвечает известному закону Снеллиуса. Для анизотропной преломляющей среды волновая поверхность сложнее по топологии, ее сечение в общем случае не является окружностью, завися от вида тензора $\hat{\varepsilon}$. В рамках внешней задачи на отражение нет необходимости сначала пытаться исследовать тензор $\hat{\varepsilon}$ приводя его к главным осям, поскольку важно соотнести эти оси с интерфейсом и нормалью [1 – 2].

В рассмотрении применена внешняя система координат, совместная с системой $\hat{\varepsilon}$, который в средах типа кальцита должен отличаться, выявлены законы дисперсии и различия в волновых поверхностях при одной/двух оптических осей.

Метод анализа проблемы

Как принято, привлечена феноменология Максвелла, формализм плоской волны входящей в анизотропную среду через интерфейс. Среда типа карбоната кальция отвечает уравнениям, в которых важна анизотропия в материальных уравнениях:

$$\boldsymbol{B} = \mu_0 \mu \boldsymbol{H} \quad \boldsymbol{D} = \varepsilon_0 \hat{\varepsilon} \boldsymbol{E} \quad \hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}, \tag{1}$$

$\boldsymbol{E}$ и $\boldsymbol{H}$ – векторы напряженности электрического и магнитного поля, $\boldsymbol{D}$ и $\boldsymbol{B}$ – векторы индукции электрического и магнитного поля волны, ε_0 и μ_0 – электрическая и магнитная постоянные, μ – скалярный коэффициент магнитной проницаемости среды.

Для конкретизации падающей/преломленной волны по закону дисперсии

$$-\nabla \times \nabla \times \hat{\varepsilon}^{-1}\, \overline{\boldsymbol{D}} = \varepsilon_0 \mu_0 \mu \ddot{\overline{\boldsymbol{D}}}, \tag{2}$$

В базисе единичных векторов i, j, k компоненты $\overline{\boldsymbol{D}}$ при произвольной ориентации векторов $\overline{\boldsymbol{D}}$ и $\overline{\boldsymbol{k}}$ удовлетворяют известным соотношениям (3), (4)

$$\overline{\boldsymbol{D}} = \left(D_x \boldsymbol{i} + D_y \boldsymbol{j} + D_z \boldsymbol{k}\right) e^{\mathrm{i}(\omega t - \overline{k}\overline{r})}, \tag{3}$$

$$\frac{\partial D_x}{\partial y} = -\mathrm{i} k_y D_x e^{\mathrm{i}(\omega t - \overline{\boldsymbol{k}}\overline{\boldsymbol{r}})}. \tag{4}$$

Следуя (2–4), тензорное соотношение может быть приведено к (5)

$$\overline{\boldsymbol{k}} \times \overline{\boldsymbol{k}} \times \varepsilon_{ml}^{-1} \overline{\boldsymbol{D}}_l = \varepsilon_0 \mu_0 \mu \ddot{\overline{\boldsymbol{D}}}. \quad (5)$$

После суммирования (5) трансформируется к (6)

$$\overline{\boldsymbol{k}} \times \left\{ \overline{\boldsymbol{k}} \times [\boldsymbol{i}(\varepsilon_{xl}{}^{-1} D_l) + \boldsymbol{j}\left(\varepsilon_{yl}{}^{-1} D_l\right) + \boldsymbol{k}(\varepsilon_{zl}{}^{-1} D_l)] \right\} = \varepsilon_0 \mu_0 \mu \ddot{\overline{\boldsymbol{D}}}. \quad (6)$$

Так, например, для компоненты D_x при общем виде $\hat{\varepsilon}$ (6) будет выглядеть (7)

$$-k_y\left[\left(k_x \varepsilon_{ym}^{-1} D_m - k_y \varepsilon_{xm}^{-1} D_m\right)\right] = \varepsilon_0 \mu_0 \mu \omega^2 D_x. \quad (7)$$

В (7) дан наиболее общий случай преломления с $\overline{\boldsymbol{k}}$, у которого не равны нулю все компоненты $\overline{\boldsymbol{k}}$ (k_x, k_y, k_z).

В координатном представлении тензорное уравнение (7) будет системой из трех строк типа (7) для D_x, D_y, D_z , и позволяет установить топологию волновой поверхности в целом, равно как и соотношения Снеллиуса. Выбирая направление колебаний вектора ***D*** и постулируя ***k*** в его проекциях на выбранные оси достаточно просто получить закон дисперсии как выражение для ***k*** в функции частоты, направления, свойств тензора $\hat{\varepsilon}$.

Для выбранного типа анизотропии (1) при поляризации вектора $\overline{\boldsymbol{D}}$ нормально к плоскости падения закон дисперсии имеет тривиальный вид (8)

$$k^2 = \varepsilon_0 \mu_0 \mu \omega^2 / \varepsilon_{zz}^{-1}. \quad (8)$$

При поляризации в плоскости падения вектор ***k*** зависит от угла ψ (9)

$$k^{-2} \varepsilon_0 \mu_0 \mu \omega^2 = \left(\varepsilon_{xx}^{-1} Cos^2\psi + \varepsilon_{yy}^{-1} Sin^2\psi\right) + \left(\varepsilon_{xy}^{-1} + \varepsilon_{yx}^{-1}\right) Sin\psi Cos\psi. \quad (9)$$

Сочетание (9) с неразрывностью тангенциальных компонент ***k*** приводят к закону Снеллиуса для xy – поляризации

$$\varphi(\psi) = Arcsin\left[(\varepsilon_{xx}^{-1} \cos^2\psi + \varepsilon_{yy}^{-1} \sin^2\psi) + \left(\varepsilon_{xy}^{-1} + \varepsilon_{yx}^{-1}\right) Sin\psi Cos\psi))^{-0.5} \frac{\mu^{0.5} Sin\psi}{\varepsilon_1{}^{0.5} \mu_1{}^{0.5}}\right], \quad (10)$$

здесь ε_1 и μ_1 – диэлектрическая и магнитная проницаемость изотропной среды.

Выражение (10) содержит только пару недиагональных компонент, что позволяет рассматривать тензор $\hat{\varepsilon}$. проницаемости вида (11)

$$= \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Соответственно волна с z поляризацией (обыкновенная), преломляется по изотропному сценарию (8), а для xy–поляризованной волны показатель преломления зависит от угла преломления (12)

$$k^2 = \frac{\varepsilon_0 \mu_0 \mu \omega^2}{\left(\varepsilon_{xx}^{-1} + \varepsilon_{xy}^{-1} Sin2\psi\right)}. \quad (12)$$

Выбранная система координат при падении/преломлении, как упоминалось, рациональна в координатах тензора, волновые векторы падающей/преломленной волн ориентированы в плоскости главного сечения тензора (*XY*), которая совпадает с плоскостью падения (*xy*). Число оптических осей, как известно, отвечает количеству неравных по величине диагональных компонент $\hat{\varepsilon}$ после его приведения к главным

осям. Здесь оптические оси (би-нормали) располагаются в плоскости xy и вид $\hat{\varepsilon}$ (11) показывает, что среда, типа кальцита, может характеризоваться одной или двумя оптическими осями, что следует из процедуры приведения тензора $\hat{\varepsilon}$ к главным осям.

Например, для анизотропии вида (13) тензор $\hat{\varepsilon}$ после приведения отвечает (14)

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = 4 \;\; \varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx} = 2$$
$$\varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zy} = \varepsilon_{zx} = \varepsilon_{yz} = 0 \; \mu_{xx} = \mu_{yy} = \mu_{zz} = 2, \tag{13}$$
$$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 6 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{pmatrix}. \tag{14}$$

Соответственно, не трудно выявить направления би-нормалей, би-радиалей, графически, эти оси располагаются в плоскости падения (xy), и для для тензора (11) с параметрами (13) волновой (s) и лучевой (s) векторы отвечают рис. 1.

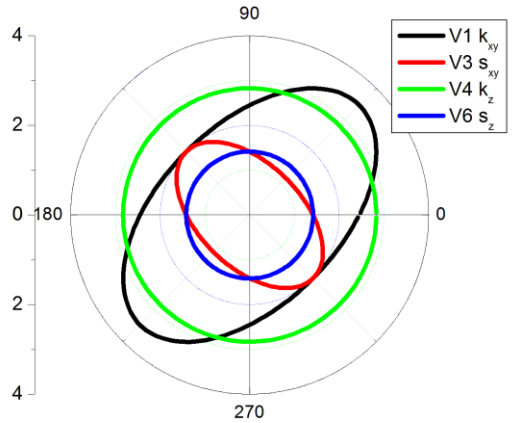


Рисунок 1 – Сечения волновой (k), лучевой (s) поверхностей в xy (XY) для обыкновенной (контуры – зеленый, фиолетовый) и необыкновенной (контуры – черный, красный) волн. k_{xy} / s_{xy} – xy поляризация, k_z / s_z – z поляризации. При построении s_{xy} и s_z реальные значения были увеличены в три раза.

Следуя рис. 1 анизотропии (13) отвечает двум осям (арагонит), одна из волн (*z* – поляризация) – обыкновенная, другая (*xy* – поляризация) – необыкновенная. Если бы в (13) компонента ε_{zz} была бы равна 2 или 6, то картина сечений отвечала бы одноосной среде, родственной исландскому шпату.

Средства компьютерной графики позволяют отобразить рассматриваемые параметры в виде трехмерной композиции для одного из фрагментов волновой поверхности для необыкновенной волны (Рис.2.) где контур-овал отображает топологию волнового вектора необыкновенной волны.

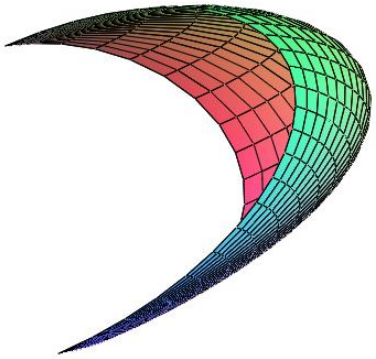


Рисунок 2 – Фрагмент волновой поверхности необыкновенной волны для среды, имеющей параметры анизотропии (31). Угол ψ изменяется в диапазоне 0 – π.

Заключение

Таким образом, тензор диэлектрической проницаемости вида (11) в системе координат внешней задачи на отражение/преломление описывает характер преломления/отражения электромагнитной волны в среде типа карбоната кальция. Количество, вид оптических осей отвечает сечению волновой поверхности в плоскости падения. Сформулированные соотношения позволяют определить параметры отражения и по данным измерения определить тензор диэлектрической проницаемости.

СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. D. R. Smith, D. C. Vier, Th. Koschny and C. M. Soukoulis. Phys. Rev. E 71, 036617 (2005).

2. D. Landau, E. M. Lifshitz, and L. P. Pitaevskii, (Electrodynamics of Continuous Media, 2nd ed. (Butterworth-Heinenann, Oxford, England, 1984).

MODERATE FIELDS, MAXIMUM POTENTIAL: ACHIEVING HIGH RECORDS WITH TEMPERATURE-STABLE ENERGY STORAGE IN LEAD-FREE BNT-BASED CERAMICS

Li Jin
Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China, ljin@mail.xjtu.edu.cn

The increasing awareness of environmental concerns has prompted a surge in the exploration of lead-free, high-power ceramic capacitors. Ongoing efforts to develop lead-free dielectric ceramics with exceptional energy-storage performance (ESP) have predominantly relied on multi-component composite strategies, often accomplished under ultrahigh electric fields. However, this approach poses challenges in insulation and system downsizing due to the necessary working voltage under such conditions. Despite extensive study, bulk ceramics of $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ (BNT), a prominent lead-free dielectric ceramic family, have seldom achieved a recoverable energy-storage (ES) density (W_{rec}) exceeding 7 J/cm^3. This study introduces a novel approach to attain ceramic capacitors with high ESP under moderate electric fields by regulating permittivity based on a linear dielectric model, enhancing insulation quality, and engineering domain structures through chemical formula optimization. The incorporation of $SrTiO_3$ (ST) into the BNT matrix is revealed to reduce the dielectric constant, while the addition of $Bi(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3$ (BMN) aids in maintaining polarization. Additionally, the study elucidates the methodology to achieve high ESP at moderate electric fields ranging from 300 to 500 kV/cm. In our optimized composition, $0.5(Bi_{0.5}Na_{0.4}K_{0.1})TiO_3$-0.5(2/3ST-1/3BMN) (B-0.5SB) ceramics, we achieved a W_{rec} of 7.19 J/cm^3 with an efficiency of 93.8% at 460 kV/cm. Impressively, the B-0.5SB ceramics exhibit remarkable thermal stability between 30 and 140 °C under 365 kV/cm, maintaining a W_{rec} exceeding 5 J/cm^3. This study not only establishes the B-0.5SB ceramics as promising candidates for ES materials but also demonstrates the feasibility of optimizing ESP by modifying the dielectric constant under specific electric field conditions. Simultaneously, it provides valuable insights for the future design of ceramic capacitors with high ESP under constraints of limited electric field.

ULTRA-HIGH ELECTRIC FIELD-INDUCED STRAIN OF SODIUM BISMUTH TITANATE-BASED LEAD-FREE FERROELECTRIC CERAMICS

Ruiyi Jing[1*], Li Jin[1]

[1]*Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education & International Center for Dielectric Research, School of Electronic Science and Engineering, Faculty of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, 710049, China*

**Corresponding author e-mail: ryjing@xjtu.edu.cn (R.Y. Jing)*

Micro-displacement actuators based on the electric-field induced strains of ferroelectric ceramics occupy an important position in the field of ultra-precision positioning and machining due to their high accuracy and fast response. As one of the most promising functional materials to replace lead-based ferroelectric ceramics, bismuth titanate sodium ($Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$, BNT)-based lead-free ferroelectric ceramics have attracted much attention because of their excellent electric field-induced strain performance. The development of BNT-based lead-free ceramics with high performance and high temperature stability is one of the current research hotspots in the field of ferroelectric materials.

In this work, the current research status of BNT-based materials is analyzed in detail, including the phase structure, phase transitions, relaxor characteristics. The typical chemical modification methods of obtaining large strain and extrinsic factors affecting the large strain are discussed, includeding phase transition behavior, strain enhancement approaches, material reliabilities as well as the status of somepromising applications. The relationship between strain performance and intrinsic structure is analyzed, the intrinsic mechanism of giant strain generation is clarified, and ultra-high electric field-induced strains obtained by novel doping methods and atomic-scale defect engineering are presented. Finally, an outlook is presented based on the existing problems and challenges, with a view to promoting the development and practical application of ceramics with large strain properties and their devices.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФЕРРИТАХ $Zn_{0.34}Fe_{2.53}[]_{0.13}O_4$ И $CoFe_2O_4$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Руткаускас А.В.[1*], **Лис О.Н.**[1,2], **Нгуен Н.Т.**[1,3], **Белозерова Н.М.**[1,4], **Лукин Е.В.**[1], **Кичанов С.Е.**[1], **Желудкевич А.Л.**[5]

[1]*Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия*

[2]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*

[3]*Faculty of Electronics, Electrical Engineering and Material Technology, University of Sciences, Hue University, Hue, Vietnam*

[4]*Московский физико-технический, Центр фотоники и двумерных материалов, Долгопрудный, Россия*

[5]*НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь*

[*]*e-mail: ranton@nf.jinr.ru*

Объемные и наноструктурированные ферриты со структурой типа шпинели (AFe_2O_4) активно изучаются на протяжении многих десятилетий ввиду их привлекательности как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Такие соединения обладают широким спектром физических явлений: высокое удельное электрическое сопротивление, низкие электрические потери, высокая химическая стабильность, магнитные фазовые переходы различного типа, эффекты геометрической фрустрации и многое другое [1-4]. Это дает возможность широкого технологического применения ферритов в качестве материалов для трансформаторов, солнечных элементов, биомедицине, магнитных сенсорах, катализаторах, системах доставки лекарств, электронных и магнитных компонентах [5,6].

В зависимости от химического состава и размеров наночастиц ферриты со структурой шпинели обладают разным распределением катионов в тетраэдрической (A) и октаэдрической (B) координации кислорода. В частности, может быть реализован случай, когда ионы Fe^{3+} находятся в позициях A, а также имеется смесь ионов Fe^{3+} и Fe^{2+}, расположенных в позициях B [7, 8]. При легировании переходными металлами или щелочными элементами в позициях A или B или создании вакансий в структуре шпинели, магнитные взаимодействия между ионами железа изменяются [9]. Это приводит к существенным изменениям физических свойств этих ферритов. Следует отметить, что изменения физических свойств материала можно добиться применением высокого давления [10]. Давление вызывает контролируемую настройку межатомных расстояний и валентных углов, что приводит к изменениям физических свойств оксидов феррита.

В работе представлены результаты исследования влияния давления на кристаллическую структуру и спектры комбинационного рассеяния ферритов со структурой шпинели $Zn_{0.34}Fe_{2.53}[]_{0.13}O_4$ (где [] — вакансия) и $CoFe_2O_4$ методами рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии в широком диапазоне давлений.

Наноструктурный феррит $Zn_{0.34}Fe_{2.53}[]_{0.13}O_4$ исследован в диапазоне давлений от 0 до 34 ГПа. При давлениях выше 18 ГПа обнаружен структурный фазовый переход из исходной кубической фазы с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ в орторомбическую структуру с пространственной группой Bbmm. Особенностью фазового перехода в этом соединении является широкий диапазон сосуществования фаз, где под давлением происходит постепенное подавление исходной кубической фазы и увеличением объемной доли орторомбической фазы. Вплоть до 34 ГПа наблюдается двухфазное состояние. Проанализированы зависимости параметров элементарной ячейки, длин связей и колебательных мод от давления. Выявлено влияние катионных вакансий на барические зависимости структурных параметров наноструктурного феррита $Zn_{0.34}Fe_{2.53}[]_{0.13}O_4$. Для кубической и орторомбической фаз определены модули объемного сжатия.

Соединение $CoFe_2O_4$ исследовано в диапазоне давлений от 0 до 35 ГПа. При давлении ~ 22 ГПа наблюдается структурный фазовый переход из исходной

кубической фазы с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ в постшпинельную орторомбическую структуру с пространственной группой Bbmm. В диапазоне давлений от 22 ГПа до 30 ГПа наблюдается двухфазное состояние. Выше 30 ГПа в этом соединении наблюдается только постшпинельная фаза. Вблизи фазового перехода наблюдаются аномалии в зависимости колебательных мод от давления. Определены параметры решетки, длины связей и модуль объемного сжатия как для кубической, так и для орторомбической фаз в этом феррите.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 24-42-10003 (Белорусский фонд фундаментальных исследований, проект № Т23РНФМ-023).

ЛИТЕРАТУРА:

1. C. Liu, A.J. Rondinone, Z.J. Zhang, Pure Appl. Chem. 72 (2000) 37–45.
2. J. Hashimoto, K. Kakizaki, K. Kamishima, J. Magn. Soc. Japan. 46 (2022) 58-63.
3. N. Wang, Y. Ying, J. Zheng, W. Li, L. Qiao, W. Cai, J. Li, S. Che, Ceram. Int. 47 (2021) 21425–21432.
4. V.G. Harris, IEEE Trans. Magn. 48 (2012) 1075–1104.
5. E. Greenberg, G.K. Rozenberg, W. Xu, R. Arielly, M.P. Pasternak, A. Melchior, G. Garbarino, L.S. Dubrovinsky, , High Press. Res. 29 (2009) 764–779.
6. J. Yao, Y. Li, X. Li, X. Zhu, Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. 47 (2016) 3753–3760.
7. M. Maletin, E.G. Moshopoulou, A.G. Kontos, E. Devlin, A. Delimitis, V.T. Zaspalis, L. Nalbandian, V. V. Srdic, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007) 4391–4394.
8. J.N. Pavan Kumar Chintala, S. Bharadwaj, M. Chaitanya Varma, G.S.V.R.K. Choudary, J. Phys. Chem. Solids. 160 (2022) 110298.
9. J. Yao, Y. Li, X. Li, X. Zhu, Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. 47 (2016) 3753–3760.
10. D.P. Kozlenko, L.S. Dubrovinsky, S.E. Kichanov, E. V Lukin, V. Cerantola, A.I. Chumakov, B.N. Savenko, Sci. Rep. 9 (2019) 4464.

СИНАПТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИТНОЙ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ «ФЕРРОМАГНЕТИК-ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК» ПРИ РЕЗОНАНСНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Федулов Ф.А.*, Савельев Д.В., Болотина Е.В., Джапаридзе М.В., Фетисов Ю.К.
МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия,
**e-mail: ostsilograf@ya.ru*

Быстрое развитие информационных технологий стимулирует исследования в области вычислительных систем, обладающих высокой эффективностью и малым энергопотреблением. Одним из перспективных направлений является создание нейроморфных вычислительных систем, отличающихся от традиционной архитектуры фон Неймана [1-4]. Важными элементами таких систем являются искусственные синаптические устройства, способные имитировать функции биологических синапсов.

Одним из направлений исследования в области нейроморфных систем является создание синаптических устройств на основе магнитоэлектрических (МЭ) эффектов в композитных мультиферроидных гетероструктурах ферромагнетик-пьезоэлектрик (ФМ-ПЭ) [5, 6]. Прямой МЭ эффект в таких слоистых гетероструктурах ФМ-ПЭ проявляет себя в виде генерации гетероструктурой переменного электрического напряжения при помещении её в переменное магнитное поле [7].

Данная работа посвящена исследованию синаптического поведения в МЭ гетероструктуре на основе пьезокерамики цирконата-титаната свинца (ЦТС) и аморфного магнитного сплава Metglas в резонансном режиме, что значительно увеличивает значение МЭ коэффициента и амплитуду генерируемого МЭ гетероструктурой напряжения.

В измерениях использовали гетероструктуру, содержащую слой пьезокерамики цирконата-титаната свинца $Pb[Zr_xTi_{1-x}]O_3$ толщиной a_p = 250 мкм с Ag-электродами и слой из аморфного магнитного сплава FeBSiC (Metglas 2605SA1, Metglas Inc., USA) толщиной a_m = 25 мкм. Слои были механически соединены при помощи цианоакрилатного клея. Размеры изготовленной гетероструктуры в плоскости составляли 19 мм × 8 мм. (рис.1).

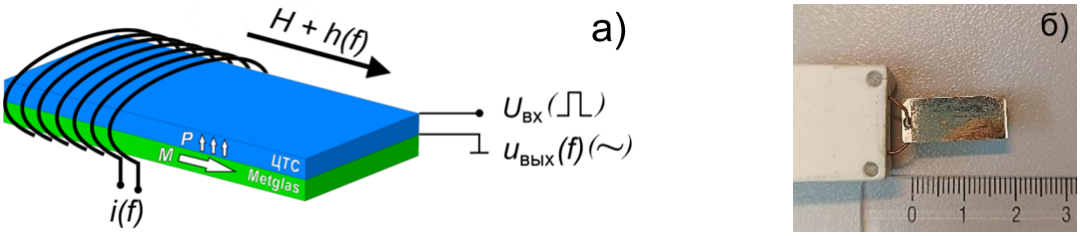


Рисунок 1 – Схематическое изображение (а) и внешний вид (б) исследуемой МЭ гетероструктуры.

В ходе исследований гетероструктуру помещали в переменное возбуждающее магнитное поле $h\cos(2\pi ft)$ амплитудой h = 0-4.8 Э и частотой f = 40-120 кГц и постоянное магнитное поле H = 0-100 Э. Поля были направлены вдоль образца. При исследовании влияния импульсов электрического поля на величину МЭ коэффициента α_E, к электродам ЦТС слоя структуры прикладывали импульсы напряжения прямоугольной формы разной полярности длительностью τ = 5 с и амплитудой U = 0-400 В, которые создавали в слое ЦТС импульсы электрического поля с амплитудой E = 0-16 кВ/см.

Для мультиферроидной гетероструктуры, с точки зрения нейроморфного поведения, приходящий импульс электрического поля можно рассматривать как потенциал действия (action potential). МЭ коэффициент α_E является аналогом синаптического веса (synaptic weight), а генерируемое гетероструктурой МЭ напряжение u_m играет роль постсинаптического потенциала – возбуждающего (excitatory postsynaptic potential, EPSP) или тормозного (inhibitory postsynaptic potential,

IPSP). Сохранение устойчивого состояния структуры после воздействия импульсов электрического поля, приводящее к увеличению или уменьшению выходного напряжения u_m, представляет собой долгосрочное возбуждение (long-term potentiation, LTP) и депрессию (long-term depression, LTD), соответственно.

С помощью метода гармонической модуляции магнитного поля были измерены характеристики прямого МЭ эффекта в описанной гетероструктуре [36]. На рис. 2а представлена зависимость МЭ напряжения от частоты возбуждающего поля $u(f)$ при h = 4.8 Э и H = 12.8 Э. Виден пик вблизи частоты $f_0 \approx 78$ кГц с амплитудой $u_m \approx 600$ мВ и добротностью $Q = f_0/\Delta f \approx 29$, где Δf – ширина резонанса на уровне 0.707 u_m. Пик соответствует возбуждению основной моды продольных акустических колебаний в гетероструктуре, когда величина деформаций и амплитуда МЭ напряжения резко возрастают.

Для имитации нейроморфного поведения в гетероструктуре ЦТС-Metglas к ПЭ слою прикладывали импульсы электрического поля различной полярности, постепенно увеличивая амплитуду напряженности поля, с последующим измерением МЭ характеристик гетероструктуры. Из рис. 2б видно, что первый импульс поля E положительной полярности амплитудой 16 кВ/см поляризует ПЭ слой и структура генерирует напряжение с амплитудой $u_m \approx 620$ мВ. Последующие импульсы поля отрицательной полярности с возрастающей напряженностью приводят сначала к уменьшению амплитуды генерируемого напряжения, а затем и к изменению фазы напряжения на π и его увеличению до величины насыщения. Аналогичным образом при приложении к структуре импульсов электрического поля изменялись величина и знак МЭ коэффициента α_E.

Из рис. 2б следует, что приложение импульсов поля одной полярности приводит к увеличению α_E и u_m, в то время как импульсы поля другой полярности уменьшают эти параметры. Таким образом, увеличение α_E и u_m эквивалентно появлению EPSP, а их уменьшение эквивалентно IPSP.

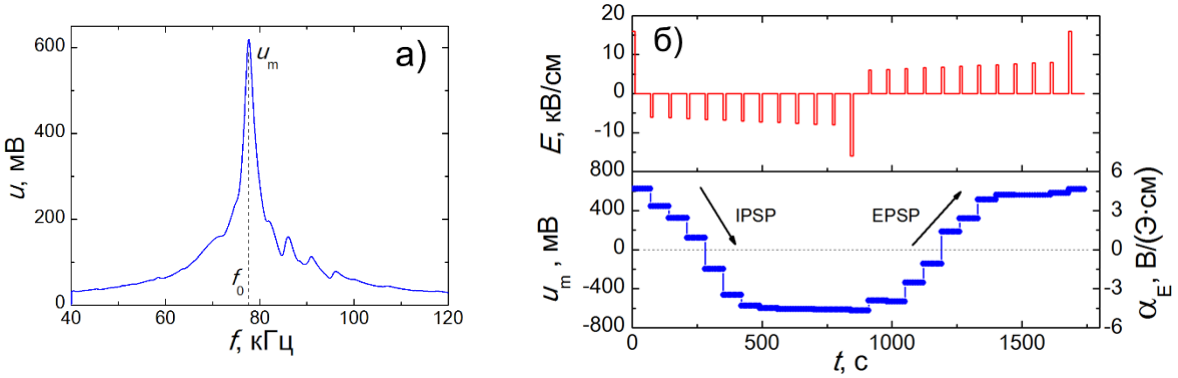


Рисунок 2 – Частотная характеристика гетероструктуры ЦТС-Metglas при h = 4.8 Э и $H = H_m$ = 12.8 Э (а). Временные зависимости генерируемого напряжения u_m и МЭ коэффициента α_E гетероструктуры при приложении к ней импульсов электрического поля E различной амплитуды и полярности (б). Смена знака u_m и α_E соответствует изменению фазы генерируемого МЭ напряжения на π относительно фазы магнитного поля h.

В работе экспериментально продемонстрирована имитация синаптической пластичности STDP, а также таких синаптических свойств как LTD, LTP, EPSP, IPSP в композитной МЭ гетероструктуре ЦТС-Metglas при резонансном возбуждении за счёт изменения МЭ коэффициента α_E при приложении импульсов электрического поля различной амплитуды и полярности, выступающих в качестве потенциала действия. Резонансное возбуждение МЭ гетероструктуры значительно увеличивает амплитуду МЭ коэффициента и генерируемого МЭ напряжения по сравнению с возбуждением вне резонанса, описанном в ранних исследованиях, основанных на использовании нелинейных МЭ эффектов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-72-01053, https://rscf.ru/project/23-72-01053/. Часть измерений проведена на оборудовании Объединенного учебно-научного центра коллективного пользования РТУ МИРЭА.

ЛИТЕРАТУРА

1. van de Burgt Y., Melianas A., Keene S.T., Malliaras G., Salleo A. Organic Electronics for neuromorphic computing // Nature Electronics. – 2018. – Vol.1. – №7. – P.386–397.

2. Jeong D.S., Hwang C.S. Nonvolatile memory materials for neuromorphic intelligent ma-chines // Advanced Materials. – 2018. – V.30. – №42. – Art. No.1704729.

3. Islam R., Li H., Chen P.-Y., Wan W., Chen H.-Y., Gao B., et al. Device and materials requirements for neuromorphic computing // Journal of Physics D: Applied Physics. –2019. – V.52. – №11. – Art. No.113001.

4. Zhu J., Zhang T., Yang Y., Huang R. A comprehensive review on emerging artificial neuromorphic devices // Applied Physics Reviews. – 2020. – V.7. – №1. – Art. No.011312

5. Lu P.-P., Shen J.-X, Shang D.-S, Sun Y. Artificial synaptic device based on a multiferro-ic heterostructure // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2019. – V.52 – №46. – Art. No.465303.

6. Shen J, Shang D, Chai Y, Wang S, Shen B, Sun Y. Mimicking synaptic plasticity and neural network using memtranstors // Advanced Materials. – 2018. – V.30. – №12. – Art. No. 1706717.

7. Fetisov Y.K., Srinivasan G. Nonlinear magnetoelectric effects in layered multiferroic composites // Journal of Applied Physics. – 2024. – V.135. – №2. – Art. No. 024102.

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И НАМАГНИЧЕННОСТЬ СПЛАВА $Fe_{49}Rh_{51}$ В ИМПУЛЬСНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Каманцев А.П.[1,2], **Головчан А.В.**[2], **Вальков В.И.**[2], **Бутвина Л.Н.**[3]

[1]*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия*
[2]*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Россия, kaman4@gmail.com*
[3]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова, Москва, Россия, lnbutvina@gmail.com*

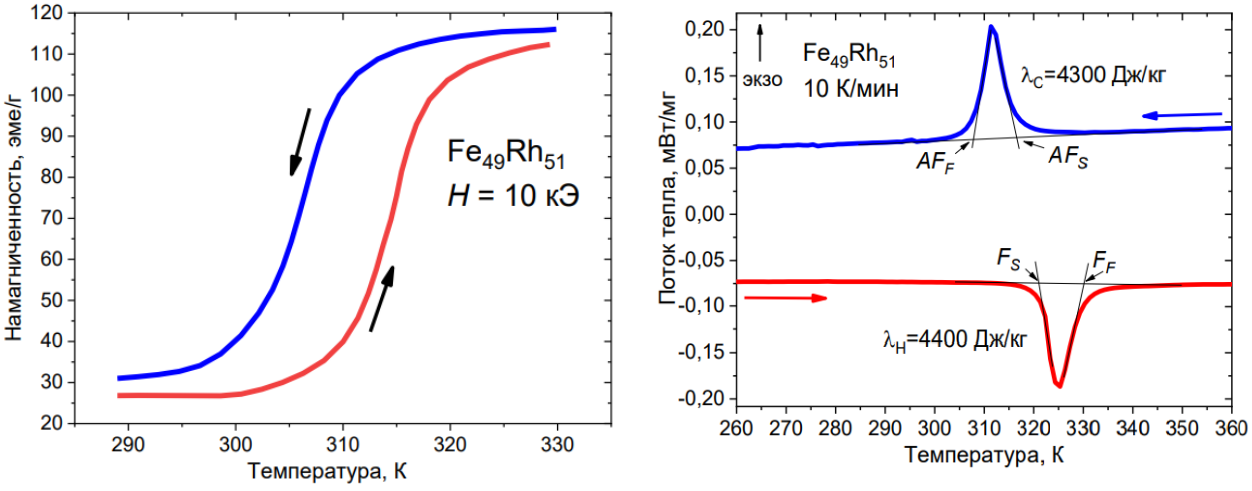
В данной работе проведены исследования магнитотепловых свойств бинарного сплава $Fe_{49}Rh_{51}$. Для данного сплава характерен метамагнитный изоструктурный фазовый переход (ФП) антиферромагнетик (АФМ) - ферромагнетик (ФМ) с температурами перехода несколько выше комнатной (рис. 1а). Этот ФП сопровождается резким (около 1%) расширением кристаллической решетки, имеющий ОЦК структуру типа CsCl. В таком сплаве наблюдалось максимальное известное значение обратного магнитокалорического эффекта (МКЭ) при изменении магнитного поля в 2 Тл: $\Delta T = -13$ К [1].

Исследования зависимости намагниченности образца плава $Fe_{49}Rh_{51}$ от температуры проводились при помощи вибрационного магнитометра Lakeshore 7400 в магнитном поле 10 кЭ (рис. 1а). По данным ДСК были определены характерные температуры ФП 1-го рода между ФМ и АФМ фазами: AF_S = 317 К, AF_F = 308 К при охлаждении, и F_S = 321 К, F_F = 330 К при нагреве (рис. 1б). Скрытая теплота ФП, найденная как площадь под пиками ДСК составила: λ_C = 4300 Дж/кг при охлаждении, и λ_H = 4400 Дж/кг при нагреве.

Для прямого измерения МКЭ в образцах в импульсном магнитном поле использовался инфракрасный волоконно-оптический датчик температуры (ВОДТ) [2]. Бесконтактный ВОДТ превосходит известные контактные датчики, основанные на миниатюрных термопарах или пленочных терморезисторах по помехоустойчивости и быстродействию. Измерительная головка представляет собой торец световода, изготовленного из кристаллов галогенидов серебра $AgCl_xBr_{1-x}$ ($0<x<1$) методом экструзии под давлением [3]. Световод позволяет осуществить передачу теплового излучения в диапазоне длин волн 5-14 мкм от образца, расположенного в рабочей области импульсного магнита, к измерительному блоку. Измерительный блок включает фотоприёмник – узкозонный полупроводниковый фоторезистор из Cd-Hg-Te, охлаждаемый жидким азотом, и схему усиления сигналов. Фотоприёмник обеспечивает приём от световода ИК излучения среднего диапазона (5-14 мкм) и его регистрацию с временным разрешением 10^{-6} сек. Изменение температуры поверхности образца с МКЭ в магнитном поле пропорционально электрическому сигналу на выходе фотоприемника. Сигнал с фотоприемника поступает в усилитель и передается на АЦП с частотой развёртки 1 МГц на канал. Также в системе используется дополнительный датчик температуры (термопара или терморезистор) для контроля начальной температуры эксперимента. Одновременно с измерением температуры проводилось измерение намагниченности образцов индукционным методом [4].

Результаты измерений МКЭ с помощью ВОДТ в импульсном магнитном поле 40 кЭ представлены на рис. 2. Проводилось две серии экспериментов: первый проход – нагрев образца от комнатной температуры до 330 К, затем охлаждение до комнатной температуры и повторный нагрев – второй проход. При этом максимальное поученное значение МКЭ составило ΔT = –5,2 К получено при первом проходе и T_0 = 320,5 К при снижении магнитного поля до 15,4 кЭ (рис. 2а, жёлтая кривая). При втором проходе максимальное значение МКЭ составило ΔT = –2,8 К при T_0 = 318,5 К также при снижении поля до 29,3 кЭ (рис. 2а, бирюзовая кривая). Ранее, авторами для образца

из той же серии был продемонстрирован ΔT = –9,8 К при снижении поля от максимального в 500 кЭ [5].

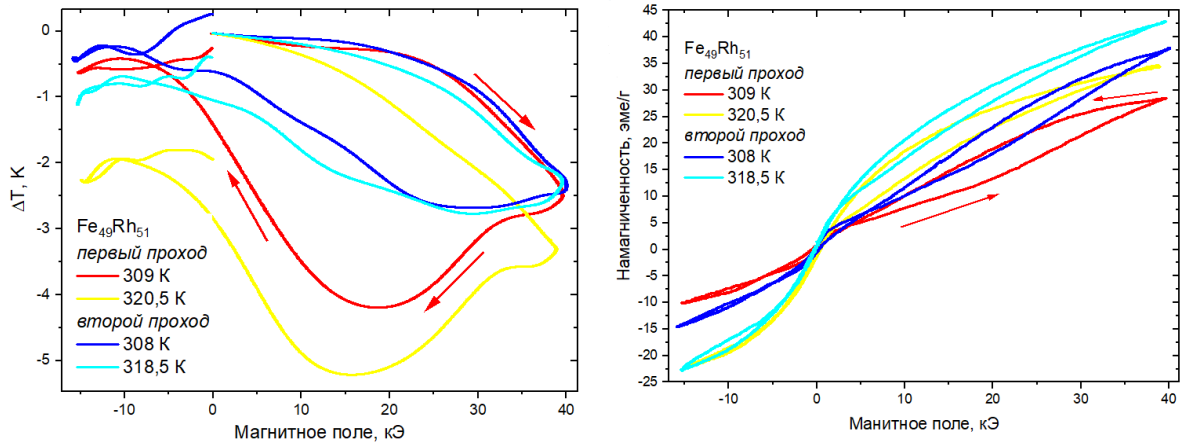


(а) (б)

Рисунок 1 – (а) Зависимость намагниченности образца $Fe_{49}Rh_{51}$ от температуры в магнитном поле 10 кЭ. (б) Результаты ДСК образца $Fe_{49}Rh_{51}$, скорость прохода 10 К/мин.

Обращает на себя внимание отличие кривых при первом и втором проходах при близких температурах (рис. 2а), что объясняется разной тепловой предысторией. Также интересно, что после окончания магнитного импульса температура образца не возвращается к начальному значению – конечная температура на 2 К ниже начальной при T_0 = 320,5 К. Такое поведение характерно для материалов с магнитоиндуцированным ФП 1-го рода при начальных температурах в области температурного гистерезиса.

Кривые намагниченности от магнитного поля для первого и второго проходов также значительно отличаются (рис. 2б). Из представленных полевых зависимостей намагниченности можно оценить работу магнитного поля по площади петли магнитного гистерезиса – потерю энергии за цикл намагничивания/размагничивания образца. Так в магнитном поле 40 кЭ необратимая потеря энергии за цикл составит W = 10 Дж/кг при T_0 = 320,5 К, и W = 12 Дж/кг при T_0 = 309 К (рис. 2б).



(а) (б)

Рисунок 2 – Зависимости (а) МКЭ и (б) намагниченности сплава $Fe_{49}Rh_{51}$ от магнитного поля, полученные одновременно, для разных начальных температур. *Первый проход* – нагрев образца от комнатной температуры до 330 К, затем охлаждение до комнатной температуры и повторный нагрев – *второй проход*.

Новый ВОДТ позволяет осуществить прямое измерение температурного отклика образцов с временным разрешением порядка 1 мкс и погрешностью 0,1 К, исключая при этом влияние электромагнитных помех на измерительный зонд.

Одновременно с измерением температуры производится измерение намагниченности образца, что совокупно позволяет получать надежные данные о быстроизменяющемся термодинамическом состоянии исследуемого образца, включая кинетические эффекты, проявляющиеся при ФП в магнетиках.

Проведённые в сильных импульсных магнитных полях эксперименты показывают, что в сплаве $Fe_{49}Rh_{51}$ наблюдаются значительные величины МКЭ, но обнаруженные нами эффекты деградации МКЭ при термоциклировании указывают на то, что такие материалы сложно использовать в технологии магнитного охлаждения. Однако, установление природы данных эффектов позволит в будущем синтезировать новые материалы с гигантским МКЭ, не подверженные явлению деградации при термоциклировании.

Работа выполнена в рамках госзадания ДонФТИ им. А.А. Галкина.

1. Nikitin S., Myalikgulyev G., Tishin A., et al. // Phys. Lett. A. – 1990. – V. 148. – P. 363-366.
2. Каманцев А.П., Амиров А.А., Юсупов Д.М., и др. // Физика металлов и металловедение. – 2023. – Т. 124, № 11. – С. 1025–1043.
3. Butvina L.N., Sereda O.V., Dianov E.M., et al. // Optics letters. – 2007. c V. 32. – P. 334-336.
4. Вуль А.Ф., Тодрис Б.М. Импульсный магнитометр для измерений в сильных магнитных полях под давлением. – Донецк: ДонФТИ АН УССР. – 1988.
5. Каманцев А.П., Амиров А.А., Кошкидько Ю.С., и др. // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62. – С. 117-120.

РЕСТРУКТУРИЗАЦИЯ МОРФОСТРУКТУРНЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МУЛЬТИФЕРРОИДНОГО КОМПОЗИТА $CoFe_2O_4$/ПВДФ С ПОМОЩЬЮ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Сальников В.Д., Ага-Тагиева С.Э., Колесникова В.Г., Товпинец А.О., Омельянчик А.С., Родионова В.В.
Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, Калининград, Россия
e-mail: visalnikov.d@gmail.com

Материалы, на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) с включением магнитных наночастиц феррита кобальта $CoFe_2O_4$ (CFO), представляют собой мультиферроидные магнитоэлектрические (МЭ) композиты, которые находят свое применение в большом количестве областей [1]. Однако, для создания эффективных МЭ композитов типа 0-3 остается нерешенным вопрос связки между филлером и матрицей. Данный интерес вызван практическим применением, т.к. в многофазных композитах одним из ведущих вкладов в МЭ эффект является интерфейсная связь между магнитной и пьезоэлектрической компонентой, т.е. обеспечение передачи механических напряжений. В рамках данного исследование всецело производится анализ воздействия покрытия полиэтиленгликолем (ПЭГ) поверхности частиц CFO на изменение морфоструктурных, магнитных и пьезоэлектрических свойств композита CFO/ПВДФ [2, 3].

Также, важными факторами, влияющими на магнитоэлектрические свойства композита, являются его пьезоэлектрические и магнитные характеристики, а также структура и упаковка наполнителя (частиц) [1], которые опосредовано зависят от агломерации частиц, их взаимодействия между собой и с матричным комплексом, включащим покрытие частицы ПЭГом и полимером ПВДФ. Анализ показывает, что модификация поверхности ПЭГом приводит к заметному улучшению равномерности распределения частиц в матрице, что было установлено с использованием комплементарных методов исследования, таких как сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия и рентгеновская томография (Рисунок 1).

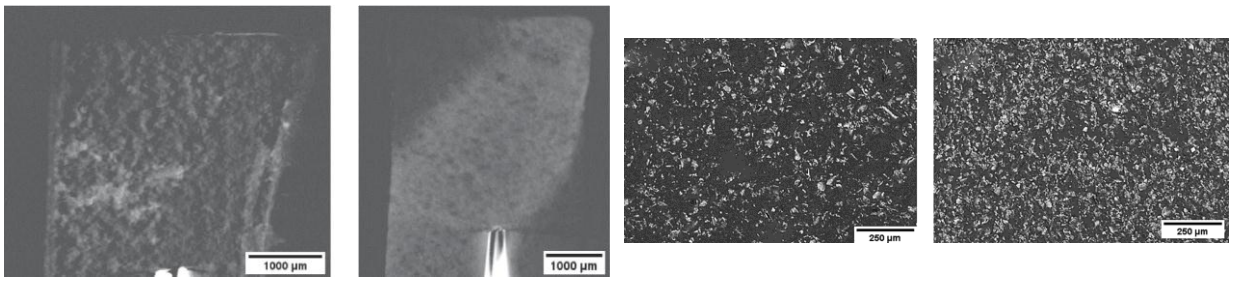


Рисунок 1 – Изображения рентгеновской томографии полимерного композита, содержащего $CoFe_2O_4$ (слева) и ПЭГ-модицифированные $CoFe_2O_4$ (справа) наночастицы.

Исследование образцов с помощью силовой микроскопии пьезоотклика показывает увеличение на ~40% локального пьезоэлектрического отклика, что может быть вызвано как изменением механических свойств композита, так и оптимизацией его электронной структуры. Помимо этого, при покрытии частиц уменьшается интенсивность магнитного межчастичного дипольного взаимодействия с ~900 Э до ~800 Э, что было оценено на вибрационном магнитометре методом FORC-анализа.

В целом, исследование локальных электрических и магнитных свойств подтвердило, что полученные композиты обладают необходимыми магнитными и пьезоэлектрическими свойствами для возникновения магнитоэлектрического эффекта.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Palneedi, H.; Annapureddy, V.; Priya, S.; Ryu, J. Status and Perspectives of Multiferroic Magnetoelectric Composite Materials and Applications. Actuators 2016, 5, 9. https://doi.org/10.3390/act5010009

[2] S. Mandal, Y. Hou, M. Wang, T.D. Anthopoulos, K.L. Choy, Surface Modification of Hetero-phase Nanoparticles for Low-Cost Solution-Processable High-k Dielectric Polymer Nanocomposites, ACS Appl. Mater. Interfaces. 15 (2023) 7371–7379. https://doi.org/10.1021/acsami.2c19559.

[3] V. Botvin, A. Fetisova, Y. Mukhortova, D. Wagner, S. Kazantsev, M. Surmeneva, A. Kholkin, R. Surmenev, Effect of Fe3O4 Nanoparticles Modified by Citric and Oleic Acids on the Physicochemical and Magnetic Properties of Hybrid Electrospun P(VDF-TrFE) Scaffolds, Polymers (Basel). 15 (2023) 3135. https://doi.org/10.3390/polym15143135.

Представленная работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-72-30032). Мы также благодарим Центр развития одаренных детей (г. Калининград) за предоставленную возможность проведения исследований на сканирующем электронном микроскопе.

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ЗАМЕЩЁННОМ ЦЕРИЕВОМ ФЕРРИТ-ГРАНАТЕ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКЕ НИОБАТА ЛИТИЯ

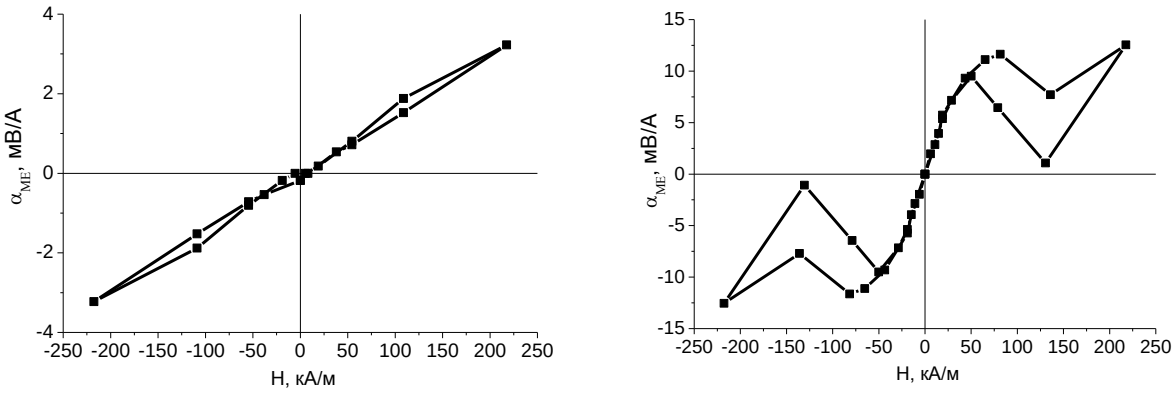
Шарко С.А.[1], Серокурова А.И.[1], Новицкий Н.Н.[1], Поддубная Н.Н.[2], Кецко В.А.[3]
[1]НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь sharko@physics.by
[2]Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь
[3]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Ферродиэлектрики на основе феррит-гранатов [1] являются перспективными материалами, в которых свойства наиболее эффективно проявляются в области сверхвысоких частот (СВЧ). Кроме того, относящийся к этому классу диэлектриков цериевый феррит-гранат $Ce_3Fe_5O_{12}$ (CIG) является прозрачным материалом, для которого характерны рекордные значения магнитооптических характеристик. Вращение плоскости поляризации линейно-поляризованного света происходит на угол до 20-40 градусов/мкм (магнитооптический эффект Фарадея [1]). Однако в объёмном виде CIG не существует в стабильном состоянии (отсутствует место на диаграмме фазового равновесия) вследствие большого радиуса катиона Ce^{3+}. В виде монокристаллических плёнок он также не существует из-за большого рассогласования по кристаллографическим параметрам с наиболее распространенными подложками галлий-гадолиниевого граната $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG). В связи с этим особую актуальность приобретает возможность получения гомогенных церий-замещённых феррит-гранатов с предельно возможным содержанием церия, например, путем замещения части ионов Y^{3+} в $Y_3Fe_5O_{12}$ на Ce^{3+}. Замещённые цериевые феррит-гранаты были получены с максимальным значением концентрации церия 8% $Y_{2,5}Ce_{0,5}Fe_{2,5}Ga_{2,5}O_{12}$ [2, 3].

Перспективным направлением является создание на сегнетоэлектрических подложках гетроструктур на основе данных материалов, в которых магнитные и электрические свойства могут быть взаимосвязаны, особенно в области высоких и сверхвысоких частот. Существует проблема создания ферритовых материалов на несогласованных по кристаллохимическим параметрам и физическим свойствам (коэффициент теплового расширения) подложках. Одним из путей решения данной проблемы является применение метода ионно-лучевого распыления – осаждения (ИЛРО) [4].

В данной работе методом ИЛРО были сформированы структуры в виде ферримагнитных плёнок замещённого цериевого феррит-граната $(Y_{2,5}Ce_{0,15}Bi_{0,35})(Fe_{2,5}Ga_{2,5})$ толщиной 0,5 мкм на монокристаллических сегнетоэлектрических подложках ниобата лития $LiNbO_3$ толщиной 500 мкм. Слой ферримагнетика наносился на поверхность $LiNbO_3$ путём распыления однотипной по химическому составу мишени ионами аргона с энергиями 1,2-1,6 кэВ. Мишени для ионно-лучевого синтеза структур $(Y_{2,5}Ce_{0,15}Bi_{0,35})(Fe_{2,5}Ga_{2,5})O_{12}$ /$LiNbO_3$ были получены методом сжигания геля [5]. МЭ измерения [6] проводились при комнатной температуре в переменном магнитном поле на частоте 1 кГц. Использовались две конфигурации измерений: продольная (вектор намагничивающего поля и поляризованность диэлектрика располагались соосно и перпендикулярно плоскости образца) и поперечная (вектор магнитного поля был ориентирован в плоскости образца, а поляризованность была направлена перпендикулярно ей). Для обеспечения электрического контакта для МЭ измерений дополнительно осаждался слой никеля толщиной 1,5 мкм на обе стороны поверхности структуры.

Проведённые магнитоэлектрические (МЭ) исследования показали, что в структурах $(Y_{2,5}Ce_{0,15}Bi_{0,35})(Fe_{2,5}Ga_{2,5})$ (0,5 мкм) /$LiNbO_3$ (500 мкм) МЭ отклик в поперечной конфигурации был в три раза больше, чем в продольной (рис. 1).



а *б*

Рисунок 1 – Кривая МЭ отклика образца структуры $(Y_{2,5}Ce_{0,15}Bi_{0,35})(Fe_{2,5}Ga_{2,5})O_{12}$ /$LiNbO_3$ в продольной (*а*) и поперечной конфигурации (*б*) магнитного поля и поляризованности

Обнаруженный МЭ эффект в данных материалах позволяет реализовать эффективное управление медленной магнитной подсистемой с помощью электрических полей. Ожидается, что данный эффект может проявляться и на частотах гигагерцовой области, в которой работают спин-волновые устройства. Это даёт возможность в перспективе расширить пределы применимости МЭ эффекта на СВЧ материалы (ферриты) и создания на их основе устройств СВЧ-электроники для формирования и обработки оптических сигналов на единой подложке воздействием внешних электрических и магнитных полей.

Работа выполена за счет гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований Ф23ИНДГ-005.

ЛИТЕРАТУРА

[1] В.В. Рандошкин, А.Я. Червоненкис. Прикладная магнитооптика. - М.: Энергоатомиздат, 1990, 320 с.

[2] Ю.А. Тетерин, М.Н. Смирнова, К.И. Маслаков, А.Ю. Тетерин, М.А. Копьева, Г Е. Никифорова, В.А. Кецко, Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах, 503, 43 (2022).

[3] T. Shen, H. Dai, M. Song, J. Supercond. Nov. Magn., 30, 937 (2017).

[4] А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, С.А. Шарко, А.В. Беспалов, О.Л. Голикова, A. Sazanovich, V. Dyakonov, H. Szymczak, В.А. Кецко Неорганические материалы 50, 3, 303 (2014).

[5] М.Н. Смирнова, Л.В. Гоева, Н.П. Симоненко, Э.Н. Береснев, М.А. Копьева, В.А. Кецко, Журн. неорган. химии, 61, 10, 1354 (2016).

[6] В.М. Лалетин, А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, Н.Н. Поддубная, ПЖТФ, 40, 21, 71 (2014).

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ НАПЫЛЕНИЯ МАГНИТОСТРИКЦИОННЫХ ТОНКИХ ПЛЁНОК МЕТГЛАСА НА МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР

Турутин А.В., Кубасов И.В., Темиров А.А., Куц В.В., Кислюк А.М., Максумова Э.Э., Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия, e-mail aturutin92@gmail.com

Создание микроэлектромеханических систем (МЭМС) для детектирования сверхслабых магнитных полей сталкивается с проблемой миниатюризации магнитоэлектрических (МЭ) структур и требует совершенствования технологий напыления тонких плёнок пьезоэлектрических и магнитострикционных материалов, утонения подложек и др. [1,2]. Синтез аморфных плёнок метгласа различного состава и изучение влияния технологических параметров их получения на МЭ свойства композитных структур являются важными задачами в области создания МЭ материалов. В настоящей работе исследовано влияние температуры подложкодержателя при магнетронном распылении мишени метгласа на МЭ свойства композитных структур на основе бидоменного кристалла ниобата лития (BLN).

В работе были изготовлены МЭ композитные структуры на основе BLN y+128°-среза и метгласа ($Fe_{77}Co_4Si_8B_{10}$). Размеры подложек BLN составляли 25×5×0,5 мм^3. Плёнку аморфного метгласа осаждали на верхнюю грань кристалла BLN методом высокочастотного магнетронного распыления мишени состава $Fe_{77}Co_4Si_9B_{10}$. Процесс осаждения проводили в универсальной вакуумной технологической камере SUNPLA-40TM. Рабочее давление в камере составляло 0,5 Па, подаваемая на магнетрон мощность не превышала 100 Вт, время напыления составляло 30 минут для каждого образца. Были использованы три режима процесса напыления, различающихся между собой задаваемой температурой подложек – 20 ℃, 50 ℃ и 70 ℃. Термостатирование подложек во время процессов осаждения метгласа достигалось путем пропускания через подложкодержатель теплоносителя (дистиллированной воды) с заданной температурой. Далее на нижнюю (шлифованную) грань каждого из образцов BLN методом магнетронного распыления был нанесен слой титана толщиной 100 нм, выступавший при МЭ измерениях в качестве второго электрода.

Толщины полученных плёнок метгласа измеряли методом оптической профилометрии. Для исследования структуры и состава осаждаемого метгласа использовались методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (установка VersaProbe II, ULVAC-PHI), просвечивающей электронной микроскопии (JEM 2100, JEOL) и рентгеновской дифрактометрии (D8 Discover X-ray diffractometer, Bruker).

Толщины напыленных плёнок метгласа при разных температурах подложкодержателя составили 870 нм (20 ℃) 840 нм (50 ℃), 900 нм (70 ℃). Результаты измерений элементного состава образцов при помощи методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали отсутствие влияния температуры подложки на концентрации элементов в составе синтезированных слоев метгласа. Количества железа, кобальта, кремния и бора составили 77 ат.%, 4 ат.%, 8 ат.% и 10 ат.% соответственно. В полученных пленках также присутствовали незначительные и близкие друг к другу концентрации кислорода и азота (до 1 ат.%).

Исследование методом рентгеновской дифрактометрии показало аморфную структуру синтезированных образцов вне зависимости от режима напыления. Повышение температуры подложки вплоть до 70 °C не приводило к появлению кристаллических фаз в выращенных плёнках метгласа. Эти результаты были подтверждены методом просвечивающей электронной микроскопии, также показавшей отсутствие кристаллических фаз.

Квазистатические измерения МЭ коэффициента были проведены для полученных композитных структур «Ti/BLN/$Fe_{77}Co_4Si_8B_{10}$» при консольном закреплении образца. Внешнее магнитное поле создавалось с помощью двух пар соосных катушек Гельмгольца, позволяющих одновременно прикладывать постоянное и переменное

магнитные поля. При измерениях сигнал с генератора синхронного детектора MFLI (Zurich Instruments) усиливался при помощи широкополосного усилителя мощности (AETechron 7224) и передавался на катушки Гельмгольца, отклик с образца детектировался измерительным входом синхронного детектора. Квазистатические измерения проводились в диапазоне амплитуд от -35 Э до +35 Э с шагом 0,25 Э при приложении переменного магнитного поля амплитудой 0,1 Э на частоте 117 Гц. Результаты измерений представлены на рисунке 1.

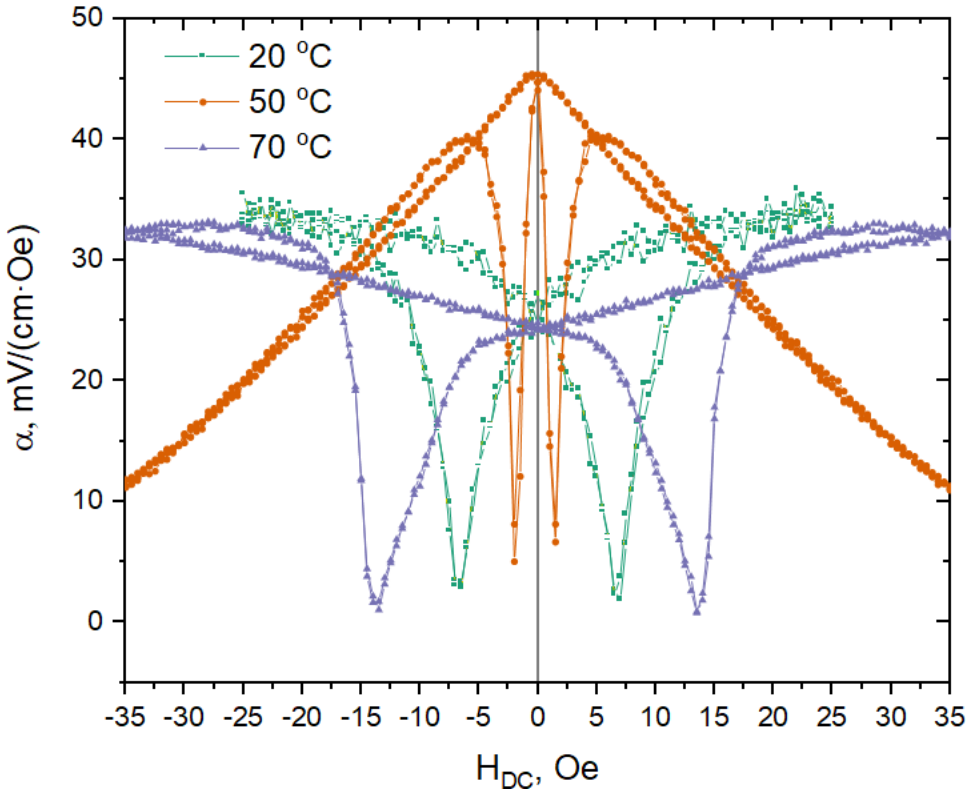


Рисунок 1 – Квазистатические зависимости МЭ коэффициента от приложенного постоянного магнитного поля для композитных МЭ образцов «Ti/BLN/$Fe_{77}Co_4Si_8B_{11}$» полученных при разных температурах подложкодержателя в процессе магнетронного распыления мишени метгласа

Температура подложкодержателя при достаточно высокой скорости осаждения плёнки метгласа влияет на ширину гистерезиса МЭ характеристики. Это можно объяснить образованием рыхлой столбчатой структуры плёнки, которая в свою очередь может влиять на магнитную анизотропию свойств метгласа. Ранее было показано, что высокое давление Ar при магнетронном распылении приводит к образованию столбчатых структур плёнок метгласа с составом FeCo-B и, как следствие, увеличивает ширину петли магнитного гистерезиса пленки [3]. Для температуры подложкодержателя, равной 20 °C, минимумы МЭ коэффициента наблюдаются при ±7 Э, а значение максимального МЭ эффекта достигает 35 мВ/(см·Э) при H_{DC} = 20 Э. Увеличение температуры подложкодержателя до 50 °C приводит к уменьшению гистерезиса МЭ коэффициента, смещая минимумы к ±2 Э. Также увеличивается значение максимального МЭ коэффициента до 45 мВ/(см·Э) при H_{DC} = 0 Э. Дальнейшее увеличение температуры подложкодержателя до 70 °C приводит к уширению гистерезиса и снижению МЭ коэффициента структуры.

Таким образом мы показали, что существует оптимальный диапазон температур подложкодержателя, при которых возможно получение магнитомягких плёнок метгласа. При температуре подложкодержателя, равной 50 °C, был получен наиболее узкий гистерезис на квазистатической зависимости МЭ коэффициента от постоянного магнитного поля. Более того удалось получить ненулевой МЭ коэффициент, в отсутствие внешнего постоянного магнитного поля, которой в то же время является

максимальным для структуры, полученной при 50 °C. Ранее в периодической научной литературе не было опубликовано подобного результата, где без какого-либо подмагничивающего слоя удалось получить максимум на квазистатической зависимости МЭ коэффициента от постоянного магнитного поля при значении H_{DC} = 0 Э. Дальнейшее исследование структуры полученных плёнок методом сканирующей электронной микроскопии, измерение магнитооптического эффекта Керра и определение магнитных характеристик материала при помощи вибрационного магнетометра позволит дать подробное объяснение наблюдаемых эффектов.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00808, https://rscf.ru/project/22-19-00808/.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liang X. et al. A review of thin-film magnetoelastic materials for magnetoelectric applications // Sensors (Switzerland). 2020. Vol. 20, № 5.

2. Turutin A. V et al. Magnetoelectric MEMS Magnetic Field Sensor Based on a Laminated Heterostructure of Bidomain Lithium Niobate and Metglas // Materials. 2023. Vol. 16, № 2. P. 484.

3. Shimada, Y., Hasegawa, T., & Kojima, H. (1981). Sputtering of FeCo-B amorphous films with soft magnetic properties // IEEE Transactions on Magnetics, 17(2), 1199–1203. doi:10.1109/tmag.1981.1061189

ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА КЕРАМИКИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ СИСТЕМЫ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1/2}Ni_{1/2}O_3$

Радюш Ю.В., Олехнович Н.М., Радюш В.Ю., Лежнёва Я.В.
НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь, radyush@physics.by

Последние десятилетия характеризуются бурным исследованием мультиферроиков – материалов, обладающих одновременно двумя или более параметрами порядка, например сегнетоэлектрическим и магнитным. Такие материалы привлекают к себе большое внимание ввиду возможности перекрестного контроля их магнитными и электрическими свойствами [1-3]. Такое сочетание свойств делает мультиферроики многофункциональными. Помимо большого числа потенциальных применений в мультифункциональных устройствах, сосуществование сегнетоэлектрического и магнитного порядка представляет большой интерес с фундаментальной точки зрения, так как механизм взаимосвязи параметров порядка является нетривиальным и мало изученным.

Пристальное внимание исследователей притягивает к себе перовскит $BiFeO_3$, в котором температуры сегнетоэлектрического и магнитного фазовых переходов намного выше комнатной температуры. Однако магнитное упорядочение в $BiFeO_3$ является антиферромагнитным из-за наличия спин-модулированной структуры циклоидного типа, вследствие чего в нём возможен только квадратичный магнитоэлектрический эффект, величина которого очень мала. Для разрушения циклоиды и получения материалов с варьируемыми магнитоэлектрическими свойствами исследователями активно изучаются твердые растворы на основе $BiFeO_3$, получаемые как замещением атомов висмута так и атомов железа на другие атомы соответствующей валентности ограничено. Применение техники синтеза при высоком давлении расширяет возможности получения твёрдых растворов, в особености, в которых замещаются атомы железа ([4] и ссылки в ней). Одним из важных вопросов является получение сложных перовскитов в системах $BiFeO_3$-$AFe_{0.5}B`_{0.5}O3$ с упорядоченным состоянием катионов в B-подрешётке [5].

В данной работе для определения характеристик диэлектрического отклика был выбран ряд образцов керамики высокого давления твёрдых растворов системы $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1/2}Ni_{1/2}O_3$, синтезированных из шихты, не проходившей предварительную термообработку. Такой выбор обусловлен тем, что, при синтезе при высоком давлении из исходной шихты перовскитная фаза составляет основную долю в получаемых образцах.

Для диэлектрических измерений отбирались наиболее однофазные образцы без видимых микротрещин. Плоскопараллельное шлифование образцов осуществлялось алмазными кругами в водной среде. Толщина образцов (t) измерялась микрометром с точностью ±0.01 мм. Площадь плоской поверхности дисков (S) определялась с использованием микроскопа с точностью ±0.02 мм^2. Во всех случаях выдерживалось соотношение $t:S^{1/2} < 1:6$, при котором краевые эффекты не играют существенной роли и образец с нанесенными электродами можно рассматривать как плоский конденсатор. На плоско-параллельные поверхности образцов напылялись платиновые электроды на установке ВУП-5.

Измерения параметров диэлектрического отклика образцов проводились на фиксированных частотах в интервале 10^2-10^6 Гц на автоматизированной установке, созданной на базе измерителя иммитанса Е7-20. Измерения проходили в режиме охлаждения. Скорость изменения температуры при измерениях не превышала 2-3 К/мин.

На рисунках 1-2, для примера, приведены температурные зависимости действительной (ε`) и мнимой (ε``) частей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь (tg δ) для образцов керамики высокого давления твёрдых растворов системы $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1/2}Ni_{1/2}O_3$ с *x* равным 0.1 и 0.4.

Из характера температурной зависимости диэлектрической проницаемости установлено, что для керамики высокого давления данных твёрдых растворов наблюдается эффект Максвелла - Вагнера, который связан с вкладом в проводимость потенциалов, возникающих на границах зерен. Для эффекта Максвелла-Вагнера характерно резкое смещение максимумов на кривых tg δ(T) в область высоких температур с ростом частоты измерительного поля.

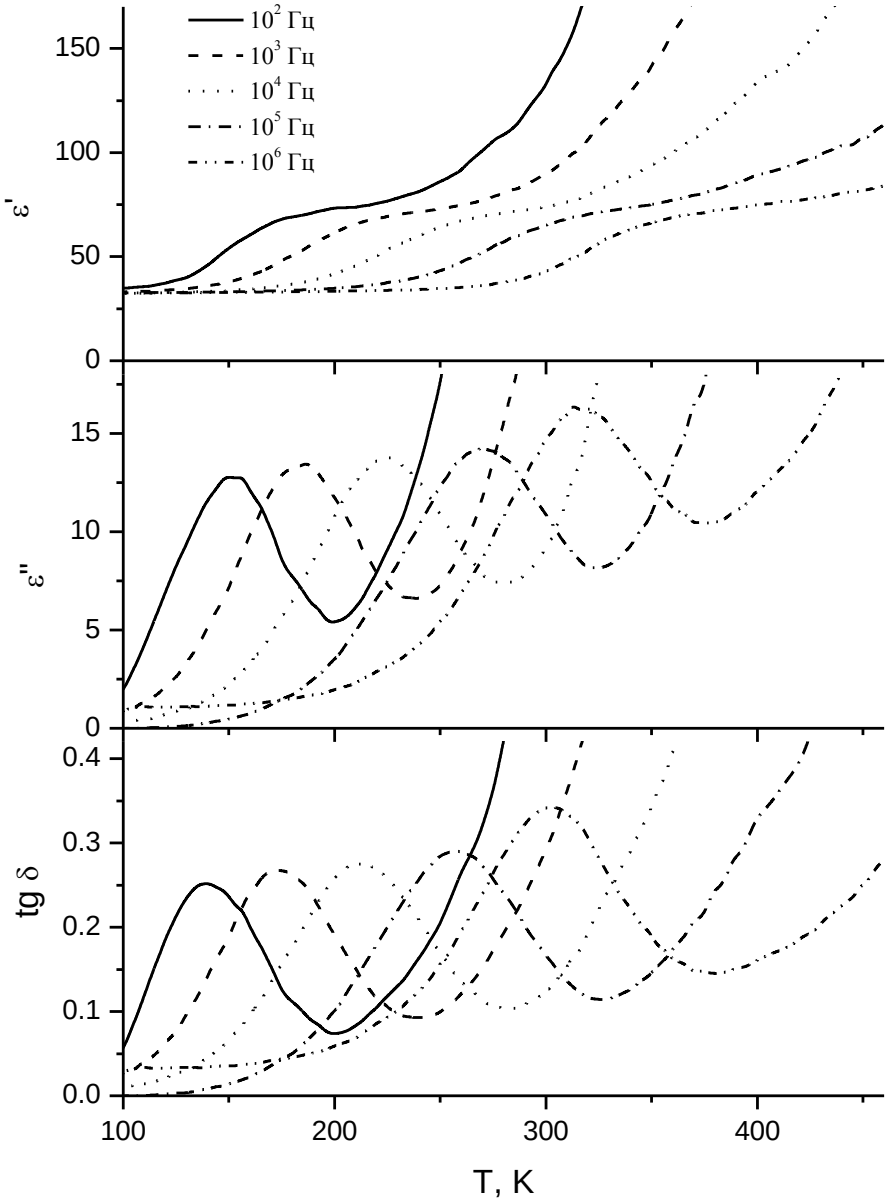


Рисунок 1 – Температурная зависимость действительной (ε`) и мнимой (ε``) частей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь (tg δ) для керамики высокого давления твёрдого раствора $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1/2}Ni_{1/2}O_3$ с x=0.10

Из рисунков видно, что с ростом x перегибы кривых, связанные с эффектом Максвелла-Вагнера, смещаются в область более высоких температур. Кроме того на указанный выше эффект налагается эффект проводимости, который проявляется в виде резкого роста всех составляющих диэлектрического отклика при увеличении температуры. Видно, что проводимость образцов возрастает с ростом x.

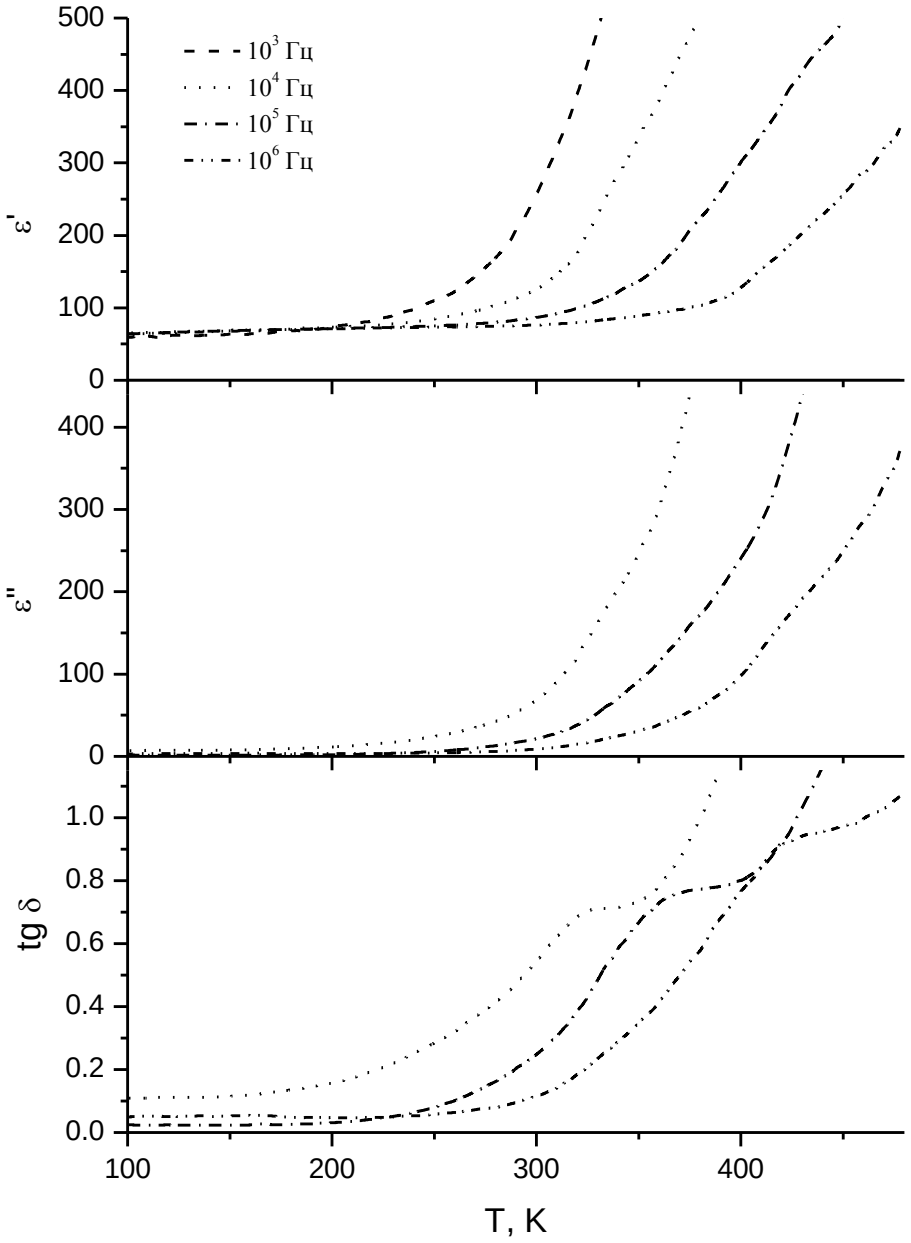


Рисунок 2 – Температурная зависимость действительной (ε`) и мнимой (ε``) частей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь (tg δ) для керамики высокого давления твёрдого раствора $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1/2}Ni_{1/2}O_3$ с x=0.40

Работа выполнена при поддержке БРФФИ в рамках проекта Т23-065.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eerenstein W., Mathur N. D., Scott J. F. Multiferroic and Magnetoelectric Materials // Nature. –2006. –Vol. 442. –P. 759-765.

2. A. Kumar, G.L. Sharma, R.S. Katiyar, et al. Magnetic control of large room-temperature polarization // J. Phys.: Condens. Matter. –2009. –Vol. 21. –P. 382204(1-20).

3. А.П. Пятаков, А.К. Звездин. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. –2012. –Т. 182. –С. 593-620.

4. A.A. Belik. Polar and nonpolar phases of BiMO3: A review // J. Solid Stat. Chem. –2012. –Vol. 195. –P. 32-40.

5. I.P. Raevski, S.P. Kubrin, A.V. Pushkarev, et al. Magnetic phase transitions in solid solutions of Fe-containing perovskite multiferroics // Ferroelectrics. 2019. V. 542, No.1. P. 36–44.

PRINCIPAL INFLUENCE OF PVDF-$CoFe_2O_4$ COMPOSITE FILMS THICKNESS ON MICROSTRUCTURE AND PHASE COMPOSITION

Vorontsov P.A.[1], Salnikov V.D.[1], Vorontsov S.A.[1], Ershov P.A.[1], Omelyanchik A.S.[1], Shvets P.V.[1], Rodionova V.V.[1]
Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia
E-mail: pavel.voroncov.a@gmail.com

Polyvinylidene fluoride (PVDF) is a widely used polymer that has received considerable attention in various fields due to its high thermal stability, chemical resistance, ferro-, pyro-, and piezoelectric properties, which allow the material to be used in various applications such as electronics, biomedicine, etc. [1-3].

Building on the inherent properties of PVDF, researchers have explored the possibility of extending its capabilities by incorporating other materials. One of the most notable approaches is the inclusion of cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$, CFO) magnetic nanoparticles (MNPs) as a filler. This combination results in a PVDF-based composite that exhibits both piezoelectric and magnetic properties, creating a multiferroic material. Such composites have expanded the applications of PVDFs, making them suitable for applications such as magnetic field sensors, transducers, multistage memory devices, and filters [4].

PVDF is a semi-crystalline polymer that can exist in at least four crystalline forms (α, β, γ, and δ), the formation of which is due to the different spatial arrangement of CH2 and CF2 groups [5,6]. Among them, β- and γ-phases have the strongest piezo- and ferroelectric properties [7,8]. The phase composition of PVDF can be controlled by various processing methods including heat treatment, cooling rate and addition of nucleating agents such as inorganic nanoparticles [9,10].

In this work, it was shown that the thickness of the composite film affects the resulting microstructure (size of the formed spherulites and pores), as well as the formation of electroactive β- and γ-phases. Using the Dr. Blade method, composite films with different thicknesses ranging from 15 to 58 μm (Fig. 1) were obtained and characterized in terms of their structural, morphological and magnetic properties. Cobalt ferrite nanoparticles were synthesized by hydrothermal method. The resulting composite films were characterized using various techniques including X-ray diffraction (XRD) which showed the presence of electroactive β- and γ-phases, scanning electron microscopy (SEM) which showed that the thick films had larger spherulites (5.5±1.2 for 58 μm, 2.7±0.3 for 15 μm). AFM confirmed that the elasticity of the composite decreased for thicknesses less than 58 μm. (Young's modulus for 58 μm = 45 ± 4, for 47, 20 and 15 μm = 29-33 MPa). Vibrational sample magnetometry (VSM) showed no specific dependence on the thickness of the composite films. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to determine the degree of crystallinity of the samples (31, 37, 32, 35 % for 15, 20, 47 and 58 μm thick films, respectively). It was shown by Raman (RAMAN) techniques that thicker films contained a higher amount of γ-phase. FTIR spectroscopy was used to quantify the phase composition of the polymer, the analysis showed that the 15 μm thick film contained 14% β-phase, while the 58 μm thick film contained 7 times less β-phase (2%). This study is important because it examines the possibility of controlling PVDF properties (microstructure and phase composition) by varying a parameter such as composite film thickness. Understanding the effect of film thickness on the morphostructural properties of the material provides valuable information for optimizing the performance of PVDF composites.

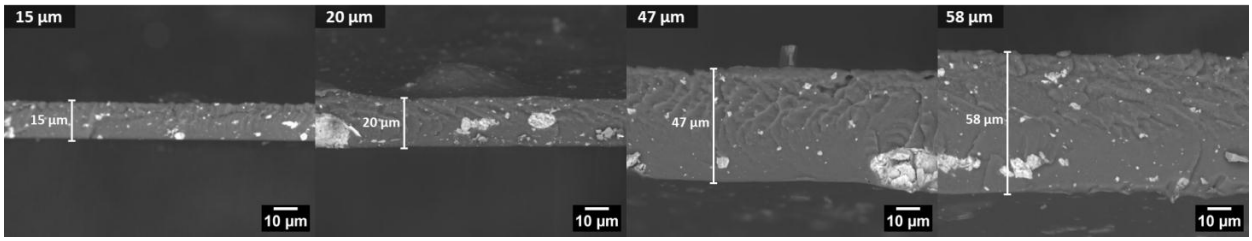


Figure 1 – SEM images of cross-sectional of PVDF-CFO composite films with different thicknesses.

Acknowledgement: This work was supported by the Russian Science Foundation, grant 21-72-30032. We acknowledge the Centre for development of gifted children (Kaliningrad) for provision of XRD and SEM measurements.

REFERENCES

[1] G. Zapsas, Y. Patil, Y. Gnanou, B. Ameduri, N. Hadjichristidis, Poly(vinylidene fluoride)-based complex macromolecular architectures: From synthesis to properties and applications, Prog. Polym. Sci. 104 (2020) 101231. https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2020.101231.

[2] A. V. Shirinov, W.K. Schomburg, Pressure sensor from a PVDF film, Sensors Actuators A Phys. 142 (2008) 48–55. https://doi.org/10.1016/J.SNA.2007.04.002.

[3] M. Toda, M.L. Thompson, Contact-type vibration Sensors using curved clamped PVDF film, IEEE Sens. J. 6 (2006) 1170–1177. https://doi.org/10.1109/JSEN.2006.881407.

[4] M. Koç, Ç.E.D. Dönmez, L. Paralı, A. Sarı, S. Aktürk, Piezoelectric and magnetoelectric evaluations on PVDF/CoFe2O4based flexible nanogenerators for energy harvesting applications, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 33 (2022) 8048–8064. https://doi.org/10.1007/s10854-022-07956-w.

[5] F. Liu, N.A. Hashim, Y. Liu, M.R.M. Abed, K. Li, Progress in the production and modification of PVDF membranes, J. Memb. Sci. 375 (2011) 1–27. https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2011.03.014.

[6] X.M. Tan, D. Rodrigue, A review on porous polymeric membrane preparation. Part I: Production techniques with polysulfone and poly (vinylidene fluoride), Polymers (Basel). 11 (2019). https://doi.org/10.3390/polym11071160.

[7] H. Zhou, H. Wang, Z. Liu, H. Yang, C. Yuan, Y. Wang, Facilitated phase transformation of PVDF in its composite with an ionic liquid, Polymer (Guildf). 220 (2021) 123564. https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2021.123564.

[8] G. Kalimuldina, N. Turdakyn, I. Abay, A. Medeubayev, A. Nurpeissova, D. Adair, Z. Bakenov, A review of piezoelectric pvdf film by electrospinning and its applications, Sensors (Switzerland) 20 (2020) 1–42. https://doi.org/10.3390/s20185214.

[9] J. Gérard, Structural dependence of cations and anions to building the polar phase of PVDF, Eur. Polym. J. 107 (2018) 236–248. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.08.022.

[10] M.P. Silva, V. Sencadas, G. Botelho, A. V. Machado, A.G. Rolo, J.G. Rocha, S. Lanceros-Mendez, α- and γ-PVDF: Crystallization kinetics, microstructural variations and thermal behaviour, Mater. Chem. Phys. 122 (2010) 87–92. https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2010.02.067.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕРРИТА ВИСМУТА НА МАГНИТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ PVDF

Петрухин Д.[1], Сальников В.[1], Никитин А.[2], Сидане И.[3], Слимани С.[3,4], Педдис Д.[3,4], Альберти С.[3], Омельянчик А.[1,3,4], Родионова В.[1]

[1]Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, Калининград, Россия
[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия
[3]Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale (DCCI), Università degli Studi di Genova, via Dodecaneso 31, Genova (GE), Italy
[4]ISM-CNR, nM2-Lab, Area della Ricerca Roma 1, Via Salaria km 29.300, C.P. 10, 00015 Monterotondo Scalo (RM), Italy
d.petrukhin.smartmat@gmail.com

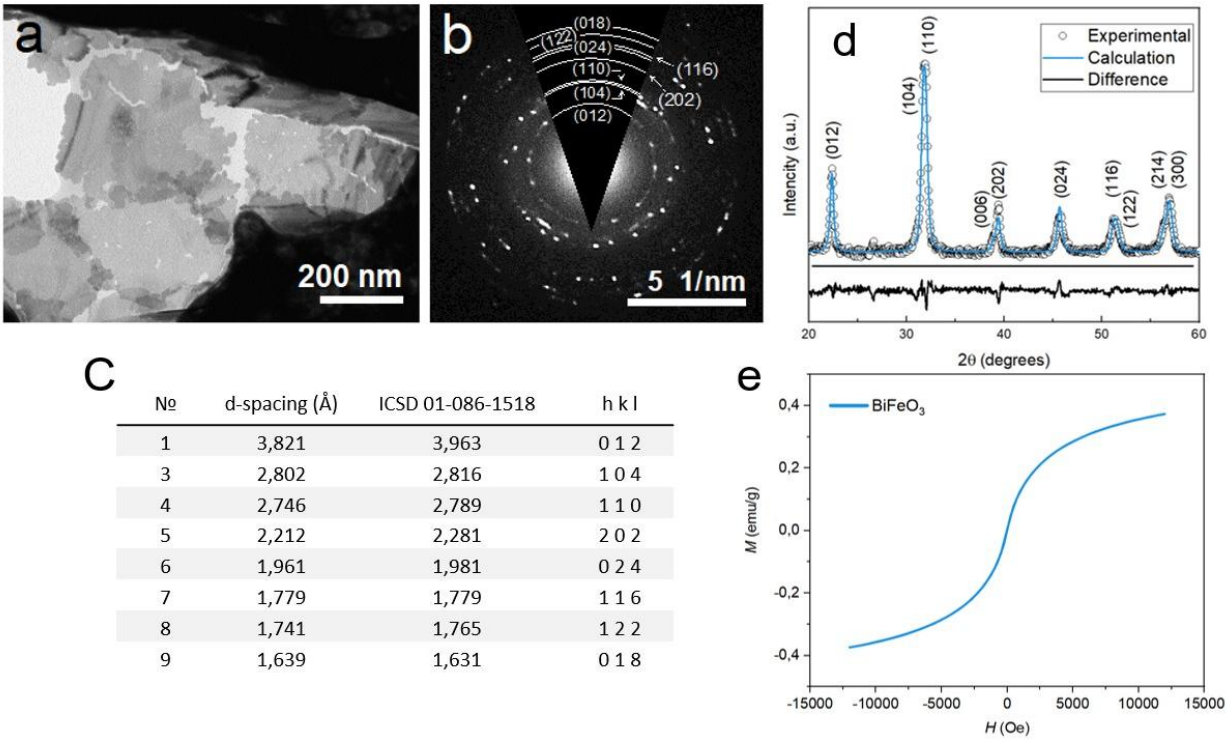
Феррит висмута ($BiFeO_3$, BFO) отличается своим уникальным свойством одновременно проявлять ферромагнитные и сегнетоэлектрические характеристики, что приводит к сильным свойствам мультиферроика при температуре ~300 К [1-4]. Это делает BFO привлекательным кандидатом для интеграции в широкий спектр устройств, таких как запоминающие устройства, датчики и исполнительные механизмы. Кроме того, известно, что наноструктурированный BFO обладает выраженными пьезокаталитическими [1-3], фотокаталитическими [4-6] и фотоэлектрическими [7-9] свойствами. Однако практическому применению наноструктур BFO препятствуют проблемы с обработкой и поддержанием свойств, особенно в тонких пленках.

В этом контексте нанокомпозиты на основе полимеров становятся многообещающими кандидатами, которые могут сохранять уникальные свойства BFO и в то же время оказывать положительное влияние на свойства полимерной матрицы [5,10,11]. Композиты на основе полимеров обладают такими преимуществами, как легкий вес, коррозионная стойкость, гибкость, относительно низкая стоимость и простота изготовления.

Для синтеза наночастиц $BiFeO_3$ $Fe(NO_3)_3{\times}6H_2O$ и $Bi(NO_3)_3{\times}6H_2O$ растворяли в глицине при 80°C. Полученный раствор перемешивали в течение 15 минут при той же температуре с последующим добавлением в смесь HNO_3 (65%). Полученный раствор помещали на магнитную мешалку и нагревали при температуре 150°C до испарения, что приводило к прямому превращению геля в нанокристаллический порошок. Полученный порошок измельчали в ступке и помещали в сушильный шкаф на 2 часа при температуре 450°C в окружающей атмосфере. Готовый порошок $BiFeO_3$ промывали MeCOOH и водой, чтобы удалить все оставшиеся примеси. Для получения композита $BiFeO_3$/PVDF полимер и частицы растворяли в N,N-диметилформамиде и диспергировали ультразвуком в течение 2 часов. Затем методом литья из раствора с методикой формования тонкой пленки doctor blade были изготовлены композитные пленки с различной концентрацией наночастиц.

Композиционный материал (состоящий из PVDF и $BiFeO_3$) был охарактеризован с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) для определения микроструктурных особенностей, дифракции рентгеновских лучей (XRD) для исследования его структурных свойств и магнитометрии вибрирующего образца (VSM) для оценки его магнитных свойств.

Для оценки изменения физических свойств композитов в зависимости от концентрации наполнителя были дополнительно задействованы следующие методы: термогравиметрический анализ (TGA), ИК Фурье-спектроскопия (FTIR), дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC), была произведена оценка контактного угла (угла смачиваемости, CA-analysis).



c

№	d-spacing (Å)	ICSD 01-086-1518	h k l
1	3,821	3,963	0 1 2
3	2,802	2,816	1 0 4
4	2,746	2,789	1 1 0
5	2,212	2,281	2 0 2
6	1,961	1,981	0 2 4
7	1,779	1,779	1 1 6
8	1,741	1,765	1 2 2
9	1,639	1,631	0 1 8

Рисунок 1 – (a) ПЭМ-изображение в ярком поле, (b) соответствующая схема SAED, (c) рассчитанное межплоскостное расстояние в сравнении с аналогичными значениями стандарта BFO, (d) рентгенограмма и (e) зависимость намагниченности от приложенного магнитного поля, измеренная при комнатной температуре (~295 K) для наночастиц BFO.

На следующем этапе исследований планируется провести химическое легирование чистой фазы BFO для изучения влияния примесных атомов и инжекции ионов на магнитные свойства. Литературные данные о легировании структуры перовскита позволяют предположить, что ожидается увеличение магнитных и, следовательно, мультиферроичных свойств $BiFeO_3$, что делает его полезным в таких областях, как спинтроника, магнитная память, фотокатализ и т.д.

Подтверждение: данная работа была поддержана Российским научным фондом, грант 21-72-30032.

[1] G. Catalan and J. F. Scott, “Physics and applications of bismuth ferrite,” Adv. Mater., vol. 21, no. 24, pp. 2463–2485, 2009, doi: 10.1002/adma.200802849.

[2] J. Wu, Z. Fan, D. Xiao, J. Zhu, and J. Wang, “Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: Ceramic bulks, thin films and nanostructures,” Prog. Mater. Sci., vol. 84, pp. 335–402, 2016, doi: 10.1016/j.pmatsci.2016.09.001.

[3] S. Kharbanda, N. Dhanda, A. C. Aidan Sun, A. Thakur, and P. Thakur, “Multiferroic perovskite bismuth ferrite nanostructures: A review on synthesis and applications,” J. Magn. Magn. Mater., vol. 572, no. February, p. 170569, 2023, doi: 10.1016/j.jmmm.2023.170569.

[4] R. K. Kotnala and J. Shah, Ferrite Materials: Nano toSpintronics Regime, vol. 23. Elsevier, 2015. doi: 10.1016/B978-0-444-63528-0.00004-8.

[5] W. Amdouni et al., “BiFeO3 Nanoparticles: The ‘Holy-Grail’ of Piezo-Photocatalysts?,” Adv. Mater., vol. 35, no. 31, pp. 1–10, 2023, doi: 10.1002/adma.202301841.

[6] H. You et al., “ Harvesting the Vibration Energy of BiFeO 3 Nanosheets for Hydrogen Evolution ,” Angew. Chemie, vol. 131, no. 34, pp. 11905–11910, 2019, doi: 10.1002/ange.201906181.

[7] M. Hong et al., “Insight into the synergistic mechanism of sonolysis and sono-induced BiFeO3 nanorods piezocatalysis in atenolol degradation: Ultrasonic parameters,

ROS and degradation pathways," Chemosphere, vol. 335, no. January, p. 139084, 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.139084.

[8] F. Mushtaq et al., "Piezoelectrically Enhanced Photocatalysis with BiFeO3 Nanostructures for Efficient Water Remediation," iScience, vol. 4, pp. 236–246, 2018, doi: 10.1016/j.isci.2018.06.003.

[9] S. Kalikeri and V. Shetty Kodialbail, "Auto-combustion synthesis of narrow band-gap bismuth ferrite nanoparticles for solar photocatalysis to remediate azo dye containing water," Environ. Sci. Pollut. Res., vol. 28, no. 10, pp. 12144–12152, 2021, doi: 10.1007/s11356-020-10879-w.

[10] X. Ren, H. Fan, Y. Zhao, and Z. Liu, "Flexible Lead-Free BiFeO3/PDMS-Based Nanogenerator as Piezoelectric Energy Harvester," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 8, no. 39, pp. 26190–26197, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b04497.

[11] A. Tripathy, N. P. Maria Joseph Raj, B. Saravanakumar, S. J. Kim, and A. Ramadoss, "Tuning of highly piezoelectric bismuth ferrite/PVDF-copolymer flexible films for efficient energy harvesting performance," J. Alloys Compd., vol. 932, p. 167569, 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.167569.

ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1/2}Ni_{1/2}O_3$

Радюш В.Ю., Геккель В.С., Барсук К.А., Лежнёва Я.В.
НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь, rurav@mail.ru

Одним из наиболее перспективных мультиферроиков является феррит висмута $BiFeO_3$ [1]. Однако его характеристики не оптимальны. Известно, что одним из путей оптимизации свойств феррита висмута является введение в состав различных элементов, прежде всего редкоземельных, в подрешётку висмута ([2] и ссылки в ней), а также комбинация замещений, как в подрешётке висмута так и в подрешётке железа [3-4]. Идея работы заключается в том, что в качестве редкоземельного элемента для подрешётки Bi нами выбран Nd, а в качестве элемента замещающего Fe выбран магнитный Ni.

Для синтеза образцов в работе использовались оксиды Bi_2O_3, Nd_2O_3, Fe_2O_3, NiO марки «ос.ч.». Перед взвешиванием оксиды просушивались. Эквимолярную смесь исходных оксидов мололи в шаровой мельнице с добавлением этанола. После сушки порошки прессовались в таблетки и проводилась их термообработка при атмосферном давлении при температурах 750-870 ºС в течение 5-30 мин. Для синтеза под высоким давлением использовалась как термически обработанная так и не подвергавшаяся термической обработке шихта. Для определения фазового состава продуктов после термообработки при атмосферном давлении и образцов, синтезированных при высоком давлении, проводился рентгенофазовый анализ с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 с монохроматизированным CuK_α – излучением.

На рисунке 1, для примера, приведен участок рентгеновского дифракционного спектра твёрдого раствора $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1/2}Ni_{1/2}O_3$ прошедшего термообработку при атмосферном давлении. Из рисунка видно, что перовскит образуется, но его фаза не является доминирующей. Так же установлено, что с увеличением *x* доля перовскита в шихте уменьшается. Таким образом синтез при атмосферном давлении не приводит к получению однофазного перовскита, даже при малых замещениях в подрешётках перовскита $BiFeO_3$.

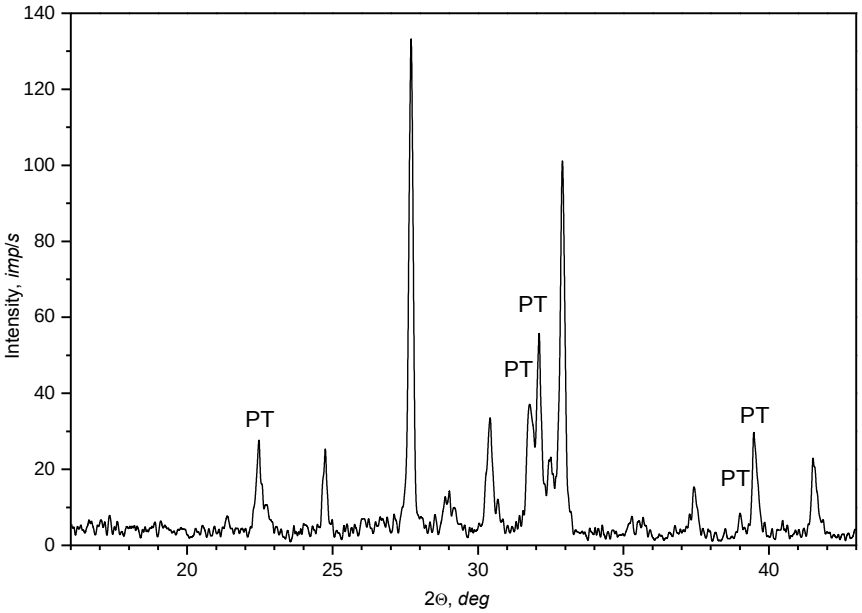


Рисунок 1– Участок рентгеновского дифракционного спектра твёрдого раствора $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1/2}Ni_{1/2}O_3$ с *x*=0.10, полученного после термообработки при атмосферном давлении при 750 °С (символом PT отмечены линии перовскита)

Синтез под высоким давлением из шихты, прошедшей термообработку при температурах 850 °С и 870 °С, приводит к росту не перовскитных фаз. При синтезе при высоком давлении как из исходной шихты так и из шихты прошедшей термообработку при 750 °С перовскитная фаза доминирует. Степень доминирования перовскита в образцах зависит от температуры и давления синтеза. На рисунках 2 и 3 для примера представлены участки рентгеновских дифракционных спектров керамики высокого давления исследуемой системы, синтезированной при различных температуре и давлении.

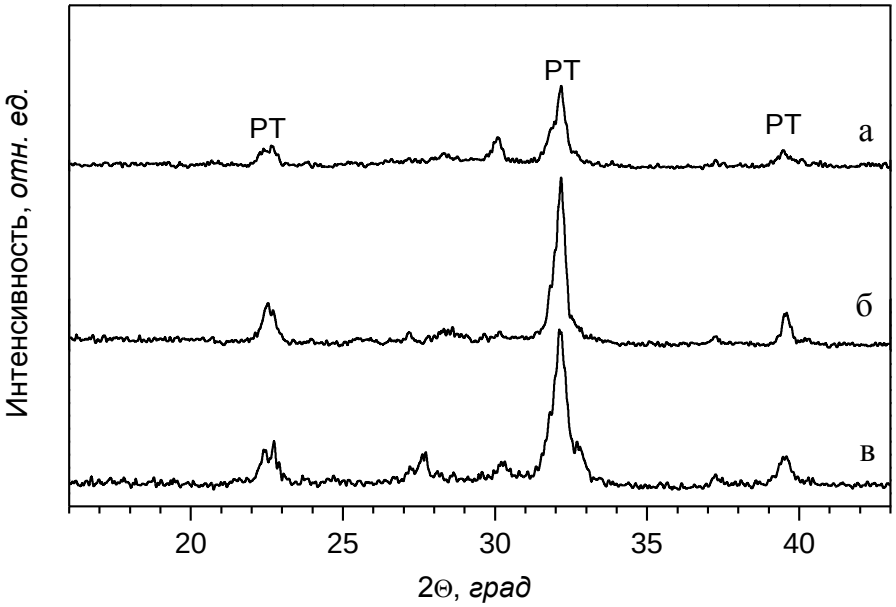


Рисунок 2 – Рентгеновские дифракционные спектры керамики высокого давления твёрдого раствора $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1/2}Ni_{1/2}O_3$ с x=0.10, полученные при синтезе в течение 3 мин. при 1200 °С и 6 ГПа (а), при 1200 °С и 4 ГПа (б) при 1050 °С и 3 ГПа (в) из исходной шихты (символом PT отмечены линии перовскита)

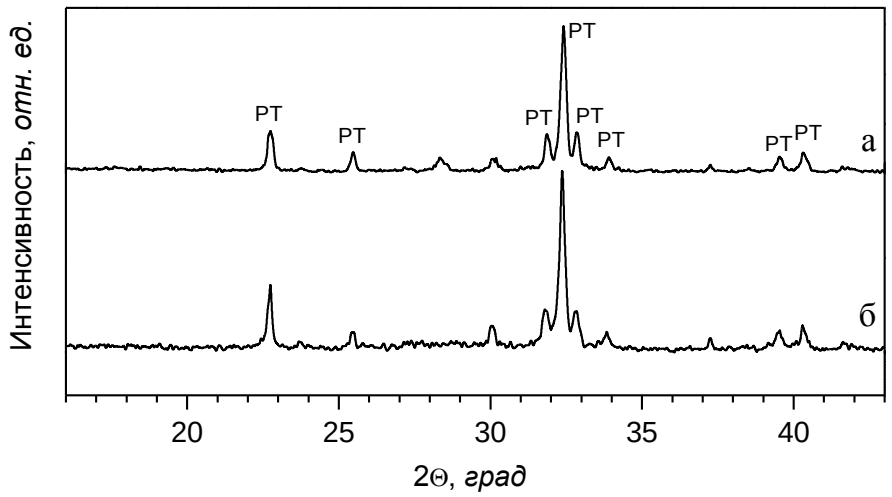


Рисунок 3 – Рентгеновские дифракционные спектры керамики высокого давления твёрдого раствора $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1/2}Ni_{1/2}O_3$ с x=0.40, полученные при синтезе из исходной шихты в течение 3 мин при 1200 °С и 4 ГПа (а), при 1200 °С и 6 ГПа (б) (символом PT отмечены линии перовскита)

Из рисунка 2, на котором представлены рентгеновские дифракционные спектры керамики высокого давления твёрдого раствора $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1/2}Ni_{1/2}O_3$ с x=0.10, видно, что наилучшие условия синтеза для данного состава при синтезе в течение 3 мин.

составляют 1200 °С и 4 ГПа (2б). Из рисунка 3 видно, что наилучшие условия синтеза для $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1/2}Ni_{1/2}O_3$ с x=0.40 при синтезе в течение 3 мин. составляют 1200 °С и 6 ГПа (3б).

Анализ спектров представленных на рисунке 2б показал, что они соответствуют тетрагональной фазе *P*4*mm*. В системе увеличение содержания неодима приводит к изменению фазы, вызванной фазовым переходом. Анализ спектра на рис. 3б показал, что он соответствует орторомбической фазе *Pnma*. Таким образом, для данной системы, увеличение содержания неодима до x=0.40 приводит к концентрационному фазовому переходу из тетрагональной *P*4*mm* в орторомбическую фазу *Pnma*.

Для указанных составов и соответствующих фаз были определены параметры решетки. Их зависимость от состава представлены на рисунке 4. Из рисунка 4 видно, что увеличение содержание неодима в системе приводит, как указывалось, к концентрационному фазовому переходу, граница которой находится в заштрихованной области рисунка.

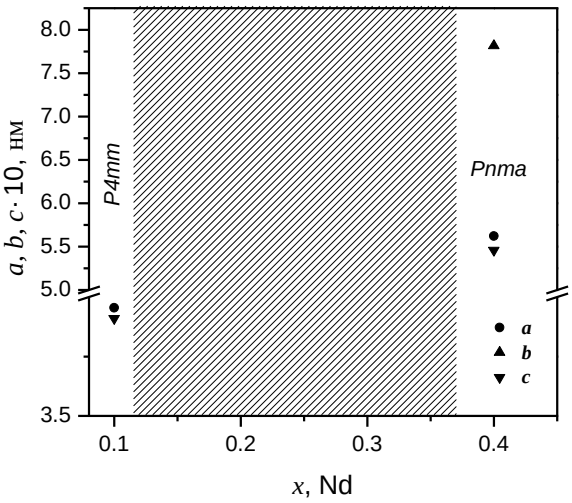


Рисунок 4 – Концентрационная зависимость параметров решётки керамики высокого давления системы $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1/2}Ni_{1/2}O_3$ (штриховкой обозначена область нахождения фазовой границы).

Работа выполнена при поддержке БРФФИ в рамках проекта Т23-065.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eerenstein W., Mathur N. D., Scott J. F. Multiferroic and Magnetoelectric Materials // Nature. –2006. –Vol. 442. –P. 759-765.

2. Donna C. Arnold Composition-Driven Structural Phase Transitions in Rare-Earth-Doped BiFeO3 Ceramics: A Review / Donna C. Arnold // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. –2015. –Vol. 62, no. 1. –P. 62-82.

3. A.V. Fedorchenko, E.L. Fertman, V.A. Desnenko, O.V. Kotlyar, E. Cizmár, V.V. Shvartsman, D.C. Lupascu, S. Salamon, H. Wende, A.N. Salak, D.D. Khalyavin, N.M. Olekhnovich, A.V. Pushkarev, Yu.V. Radyush, A. Feher, Magnetic properties of the $Bi_{0.65}La_{0.35}Fe_{0.5}Sc_{0.5}O_3$ perovskite // Acta Phys. Polonica A. –2017. –Vol. 131. –P. 1069-1071.

4. Геккель В.С., Радюш В.Ю. Температурная зависимость характеристик диэлектрического отклика твердых растворов системы $Bi_{1-y}La_yFe_{1-x}(Zn_{0.5}Ti_{0.5})_xO_3$ / Геккель В.С., Радюш В.Ю. // сборник трудов XIX Международной научной конференции МОЛОДЁЖЬ В НАУКЕ 2022, секция Физико-технические науки, Минск. –С.469-471.

МЕЖМОДОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ РЕЛАКСОРОВ

Вахрушев С.Б., Петрухно К.А.
ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия, s.vakhrushev@mail.ioffe.ru

Релаксорные сегнетоэлектрики известны более 70 лет. Несмотря на обширные исследования, микроскопическая природа релаксоров остается сомнительной. Одной из важнейших проблем является контроль химического порядка в релаксорах. Этого можно добиться, пусть и не полностью, в соединениях 1:1 типа PbSc1/2Nb1/2O3 (PSN), однако в более физически и практически интересных соединениях 1:2 (PbMg1/3N2/3O3 (PMN)-подобных) довольно сложно. Одним из наиболее эффективных способов регулирования порядка является использование твердого раствора соединений 1:1 и 1:2, примером может служить PMN1-xPSNx. В настоящей работе процессы перестройки структуры и сопутствующие изменения диэлектрического отклика в серии кристаллов PMN-PSN с x=0,35 (PMN-35PSN), 0,55 (PMN-55PSN), x=0,8 (PMN-80PSN) x=1 (PSN) изучены.

Для всех кристаллов обнаружены сверхструктурные пики, свидетельствующие о упорядочении состава. Анализ показал, что во всех случаях параметр порядка S был близок к 1, что указывает на практически полное упорядочение на масштабах порядка 30 нм. Однако резкие фазовые переходы наблюдались только в PSN и PMN-80PSN. Это показывает, что упорядочение в кристаллах типа PMN и PSN существенно различается.

Прослежена температурная эволюция параметров элементарной ячейки монокристаллов PSN, PMN-80PSN и PMN-35PSN. В кристаллах PSN, PMN-80PSN в области существования кубической фазы обнаружено поведение, характерное для релаксоров. Температурная зависимость КТР PMN-35PSN аналогична зависимости КТР неупорядоченного PSN. В области T ≥ 325 K можно ожидать, что определяющую роль будут играть коррелированные сегнетоэлектрические смещения. Однако ниже этой температуры развиваются антисегнетоэлектрические корреляции, играющие решающую роль в зависимости КТР(T).

Прослежено поведение диффузного рассеяния (ДР) в окрестности центра ЗБ и М-точки ЗБ. ДС в окрестности М точек (h+1/2 k+1/2 l принципиально отличалась для случая h=k «симметричная точка» и h≠k «асимметричная точка», что указывает на важную роль антиферродисторсионного (AFD)) кислородная мода. Форма линии ДС количественно описывалась взаимодействием мод ТА и АФД. Последствия этого взаимодействия будут обсуждаться в докладе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-12-00328, https://rscf.ru/project/22-12-00328/

ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА ТРЕХСЛОЙНОЙ СТРУКТУРЫ МЕТГЛАС/ЦТС/ МЕТГЛАС ОТ ТОЛЩИНЫ МАГНЕТИКА

Филиппов Д.А., **Сапельников С.О.**, **Удальцова Е.В.**
Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого, Великий Новгород, Россия, dmitry.filippov@novsu.ru

В работе исследовано влияние толщины магнетика на частотные характеристики магнитоэлектрического гиратора на основе структур метглас/цирконат-титанат свинца/метглас. Для исследований был изготовлен гиратор, который состоял из катушки индуктивности с сердечником, представляющим собой трехслойную магнитострикционно-пьезоэлектрическую структуру, состоящую из пьезоэлектрической пластинки, к которой с обеих сторон были приклеены пластинки из магнитострикционного материала. Выбор симметричной МЭ структуры обусловлен тем, что при помещении асимметричной магнитострикционно-пьезоэлектрической структуры в магнитное поле могут возникать продольные и изгибные колебания, которые ослабляют друг друга [1]. В симметричной структуре возникают только продольные колебания, что приводит к более эффективному МЭ взаимодействию. Катушка гиратора была намотана на каркас размером 20x10x5 mm, внутри каркаса было сквозное прямоугольное отверстие размером 5.5x1.5 mm для помещения в него МЭ образца. Катушка изготовлена из медной проволоки диаметром d=0.35 mm и содержала 150 витков. МЭ сердечник состоял из пластинки пьезокерамики ЦТС - 19 с электродами, полученными вжиганием серебряной пасты («Пьезоприбор», Ростов-на-Дону) и пластинок из Метгласа, представляющего собой аморфный нанокристаллический сплав марки АМАГ 212N (ПАО «Мстатор», Боровичи, Россия). Пластинки Метгласа были изготовлены путем склеивания фольги Метгласа толщиной 20 μm и для четырех образцов содержали один, два, три и четыре слоя фольги с каждой стороны. Толщина одного слоя фольги составляла 20 μm. Таким образом, полная толщина магнитострикционного слоя для первого образца составляла t_1^m =40 μm, для второго образца t_2^m =80 μm, для третьего образца t_3^m =120 μm и для четвертого t_3^m =120 μm. Размеры пластинки ЦТС были равны 20x5x0.3 mm. Вся система помещалась в соленоид диаметром D=20mm и длиной L=180 mm и содержащий N=500 витков из медной проволоки диаметром 0.7 mm.

Вначале была измерена зависимость выходного напряжения от поля подмагничивания на частоте f=10 kHz для первого образца, которая представлена на рис.1 при прямом (direct) и противоположном (inverse) направлениях поля подмагничивания.

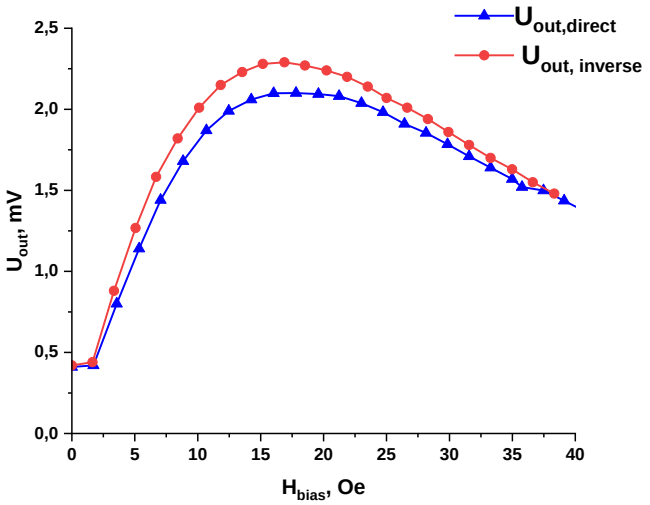


Рисунок 1 – Зависимость выходного напряжения от величины поля подмагничивания для первого образца на частоте f=10 kHz

Как видно из рисунка, зависимость имеет максимум, приходящийся на поле подмагничивания порядка 17 Ое, причем максимальная разность величины выходного напряжения при прямом и противоположном направлениях магнитного поля составляет порядка 30%.

Затем были измерены частотные зависимости выходного напряжения для четырех образцов при величине поля подмагничивания, соответствующего максимуму эффекта при сопротивлении нагрузки 10 kΩ.

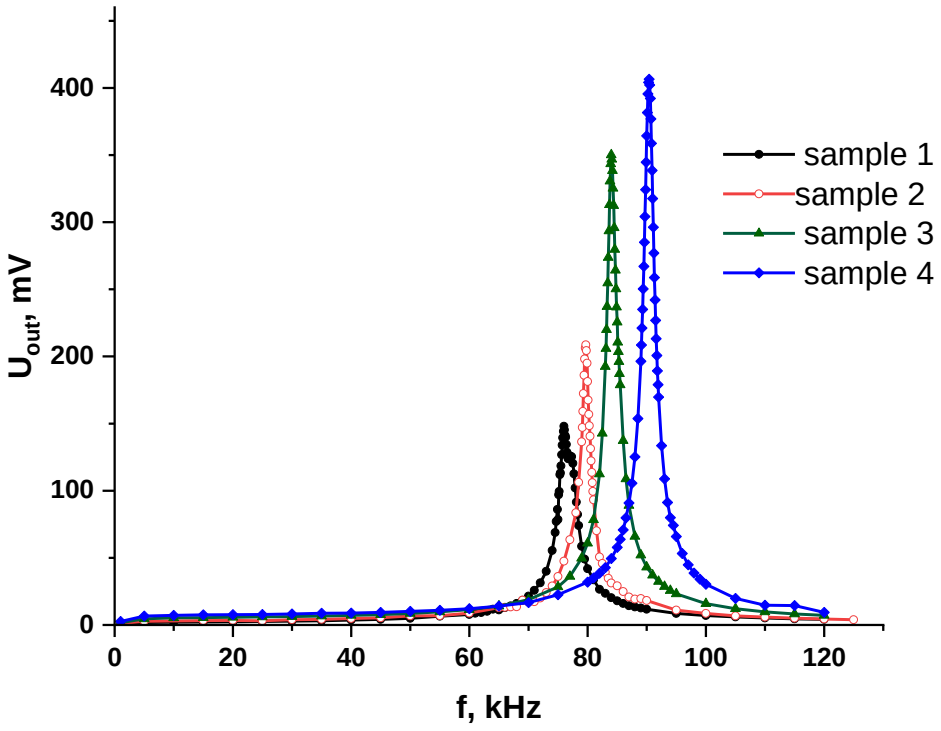


Рисунок 2 – Частотная зависимость выходного напряжения от толщины магнетика

Как видно из рис.2, частотные зависимости имеют ярко выраженный максимум, частота которого изменяется в зависимости от толщины магнетика. Изменение резонансной частоты обусловлено тем, что происходит изменение средних значений плотности структуры и среднего значения модуля Юнга. Резонансная частота симметричной структуры, согласно [6], определяется следующим выражением

$$f_{res} \cong \frac{1}{2L}\sqrt{\frac{\overline{Y}}{\overline{\rho}}}. \qquad (1)$$

Здесь L – длина образца, $\overline{Y} = (Y^m t^m + Y^p t^p)/t$, $\overline{\rho} = (\rho^m t^m + \rho^p t^p)/t$ – средние значения модуля Юнга и плотности структуры, $t = t^m + t^p$ – полная толщина гетероструктуры. Модуль Юнга Метгласа $Y^m = 110 GPa$ почти в два раза превосходит модуль Юнга ЦТС, который равен $Y^p = 67\, GPa$, в то время как плотность магнетика $\rho^m = 7700\, kg/m^3$примерно равна плотности пьезоэлектрика $\rho^p = 7000\, kg/m^3$. Это приводит к тому, что при увеличении толщины магнетика среднее значение модуля Юнга возрастает быстрее, чем возрастает среднее значение плотности, что ведет к увеличению резонансной частоты. Наблюдаемое увеличение выходного напряжения при увеличении толщины магнетика происходит в полном соответствии с теорией. Величина выходного напряжения в низкочастотной области спектра для симметричной структуры магнетик/пьезоэлектрик/магнетик, согласно [2], определяется выражением

$$U_{out} = \frac{Y^p t^p d_{31}^p Y^m t^m q_{11}^m}{\varepsilon_{33} \tilde{Y} t}. \quad (2)$$

Здесь d_{31}^p, q_{11}^m – пьезоэлектрический и пьезомагнитный модули, ε_{33} – диэлектрическая проницаемость магнетика, умноженная на ε_0.На рис. 3 представлена полученная зависимость выходного напряжения трехслойной структуры от толщины магнетика.

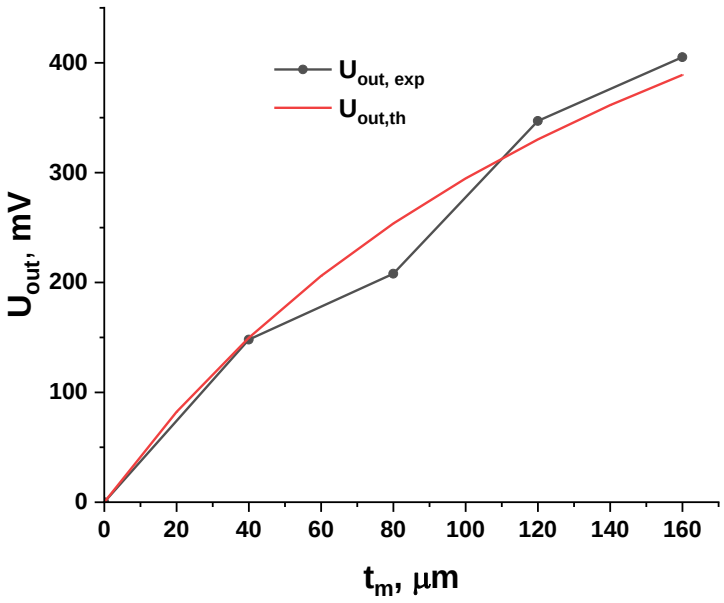


Рисунок 3 – Зависимость выходного напряжения от толщины магнетика для трехслойной структуры Метглас/ЦТС/ Метглас

Как видно из рисунка, на начальном участке наблюдается линейная зависимость величины магнитоэлектрического отклика от толщины магнетика.

Таким образом, величина магнитоэлектрического отклика структуры Метглас/ЦТС/Метглас на начальном участке линейно возрастает с увеличением толщины магнетика, частотная характеристика имеет максимум, частота которого увеличивается с увеличением толщины магнетика, и на полевой зависимости также наблюдается максимум при величине поля подмагничивания порядка 17 Ое.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–19–00763 «Магнитоэлектрический гиратор», https://rscf.ru/project/22-19-00763/»

ЛИТЕРАТУРА

[1] Filippov D., Liu Y., Zhou P., Ge B., Liu J., Zhang J., Zhang T., Srinivasan G. Low-Frequency Magnetoelectric Effects in Magnetostrictive–Piezoelectric Bilayers: Longitudinal and Bending Deformations // J. Compos. Sci., 5 (11), 287 (2021). DOI:10.3390/jcs5110287.

[2] Д.А. Филиппов, Т.А. Галкина, И.Н. Маничева, Jitao Zhang Магнитоэлектрический гиратор на основе трехслойных симметричных структур: теория и эксперимент // Журнал технической физики. 2023.т. 93, вып. 9.С. 1347-1352. DOI:10.21883/JTF.2023.09.56222.50-23

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ МАГНЕТИКА НА КОЭФФИЦИЕНТ I/V – ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ГИРАТОРА

Филиппов Д.А., Сапельников С.О., Удальцова Е.В.
Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого, Великий Новгород, Россия, dmitry.filippov@novsu.ru

В работе проведено исследование влияние толщины магнетика на частотные и полевые зависимости коэффициента *I/V*–преобразования магнитоэлектрического гиратора на основе структуры аморфный сплав АМАГ 212N/цирконат-титанат свинца/ аморфный сплав АМАГ 212N/. Для исследований был изготовлен гиратор, который состоял из катушки индуктивности с сердечником, представляющим собой трехслойную магнитострикционно-пьезоэлектрическую структуру, состоящую из пьезоэлектрической пластинки, к которой с обеих сторон были приклеены пластинки из магнитострикционного материала. Схематично изображение гиратора представлено на рис. 1.

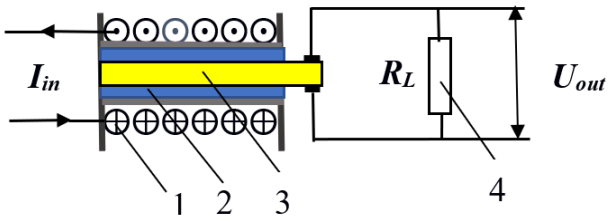


Рисунок 1 – Схематичное изображение гиратора. 1 – катушка индуктивности, 2 – слой магнетика (аморфный сплав АМАГ 212N), 3 – слой пьезоэлектрика (ЦТС), 4 – нагрузочное сопротивление.

Катушка гиратора была намотана на каркас размером 18x10x5 mm, внутри каркаса было сквозное прямоугольное отверстие размером 5.5x1.5 mm для помещения в него МЭ образца. Катушка изготовлена из медной проволоки диаметром d=0.15 mm и содержала 275 витков. МЭ сердечник состоял из пластинки пьезокерамики ЦТС - 19 с электродами, полученными вжиганием серебряной пасты («Пьезоприбор», Ростов-на-Дону) и пластинок из магнитострикционного материала, представляющего собой аморфный нанокристаллический сплав марки АМАГ 212N (ПАО «Мстатор», Боровичи, Россия). Магнитострикционные пластинки были изготовлены путем склеивания фольги аморфного сплава толщиной 20 μm и для четырех образцов содержали один, два, три и четыре слоя фольги с каждой стороны. Таким образом, полная толщина магнитострикционного слоя для первого образца составляла t_1^m =40 μm, для второго образца t_2^m =80 μm, для третьего образца t_3^m =120 μm и для четвертого t_4^m =160 μm Размеры пластинки ЦТС были равны 20x5x0.3 mm. Вся система помещалась в соленоид диаметром D=40mm и длиной L=102 mm и содержащий N=580 витков из медной проволоки диаметром 0.3 mm.

Вначале была измерена зависимость выходного напряжения от поля подмагничивания на частоте f=10 kHz. Как показали измерения, полевая зависимость имеет максимум, приходящийся на поле подмагничивания порядка 17 Oe.

Затем были измерены частотные зависимости коэффициента I/V – преобразования $K_{iv=\frac{U_{out}}{I_{in}}}$, представленные на рис. 2, для четырех образцов при величине поля подмагничивания, соответствующего максимуму эффекта и сопротивлении нагрузки 10 kΩ.

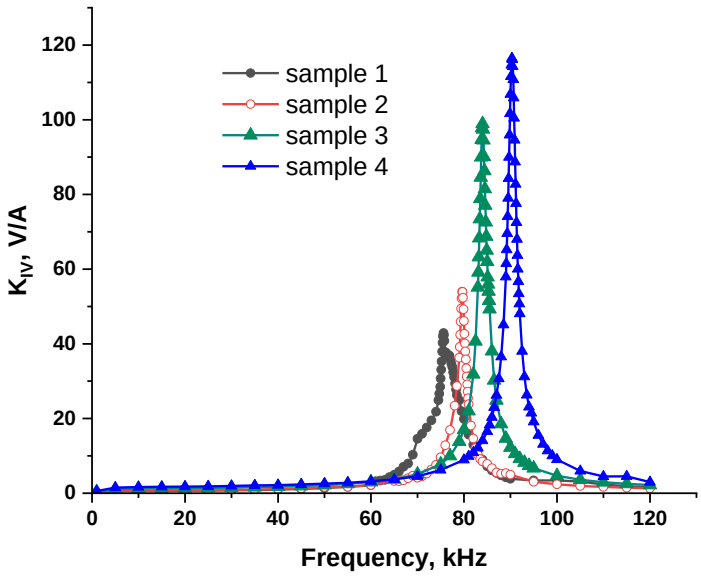


Рисунок 2 – Частотная зависимость коэффициента I/V – преобразования K_{iv} от толщины магнетика. Толщина пьезоэлектрика (ЦТС-19) $t_p = 300\ \mu m$, толщина магнетика (аморфный сплав АМАГ 212N) для первого образца $t_{m1} = 40\ \mu m$, второго – $t_{m2} = 80\ \mu m$, третьего – $t_{m3} = 120\ \mu m$ и четвертого $t_{m1} = 160\ \mu m$.

Как видно из рис.2, частотные зависимости имеют ярко выраженный максимум, частота которого изменяется в зависимости от толщины магнетика. Изменение резонансной частоты обусловлено тем, что происходит изменение средних значений плотности структуры и среднего значения модуля Юнга. Резонансная частота симметричной структуры, согласно [1], определяется следующим выражением

$$f_{res} \cong \frac{1}{2L}\sqrt{\frac{\overline{Y}}{\overline{\rho}}}. \qquad (1)$$

Здесь L – длина образца, $\overline{Y} = (Y^m t^m + Y^p t^p)/t$, $\overline{\rho} = (\rho^m t^m + \rho^p t^p)/t$ – средние значения модуля Юнга и плотности структуры, $t = t^m + t^p$ – полная толщина гетероструктуры. Модуль Юнга аморфного сплава АМАГ 212N равен $Y^m = 110 GPa$, что почти в два раза превосходит модуль Юнга ЦТС, который равен $Y^p = 67\ GPa$, в то время как плотность магнетика $\rho^m = 7700\ kg/m^3$примерно равна плотности пьезоэлектрика $\rho^p = 7000\ kg/m^3$. Это приводит к тому, что при увеличении толщины магнетика среднее значение модуля Юнга возрастает быстрее, чем возрастает среднее значение плотности, что ведет к увеличению резонансной частоты. Наблюдаемое увеличение коэффициента IV преобразования K_{iv} при увеличении толщины магнетика происходит в полном соответствии с теорией. Согласно теории [2], величина низкочастотного значения модуля коэффициента *I/V*–преобразования определяется следующим выражением:

$$|K_{IV}| = \frac{Y^p d_{31}^p q_{11}^m}{\varepsilon_{33}} \frac{Y^m t^m}{\overline{Y} t} t^p n \frac{(R_L/X_C)}{\sqrt{1+\left((R_L/X_C)\right)^2}}, \qquad (2)$$

где d_{31}^p, q_{11}^m – пьезоэлектрический и пьезомагнитный коэффициенты, $\varepsilon_{33} = \varepsilon_{33}^p \varepsilon_0$, ε_{33}^p – относительная диэлектрическая проницаемость пьезоэлектрика, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} F/m$ – диэлектрическая постоянная, $X_C = 1/\omega C$ – емкостное сопротивление, $C = \frac{\varepsilon_{33} W L}{t^p}$ – емкость пьезоэлектрической пластины, W – ширина пластины, $\omega = 2\pi f$–циклическая частота, n – число витков на единицу длины катушки индуктивности. Как следует из уравнения (2), величина коэффициента *I/V* – преобразования увеличивается с увеличением толщины магнитострикционного слоя, что подтверждается экспериментальными данными.

Вне резонансной области при малых сопротивлениях нагрузки коэффициент *I/V*–преобразования линейно увеличивается с увеличением сопротивления нагрузки. При больших сопротивлениях нагрузки, когда $\frac{R_L}{X_C} \gg 1$коэффициент *I/V*–преобразования достигает насыщения. На рис. 3 приведена нагрузочная характеристика гиратора на основе структуры Метглас/ЦТС/Метглас для четырех образцов с разными толщинами магнитострикционного слоя АМАГ 212N на частоте 10 kHz.

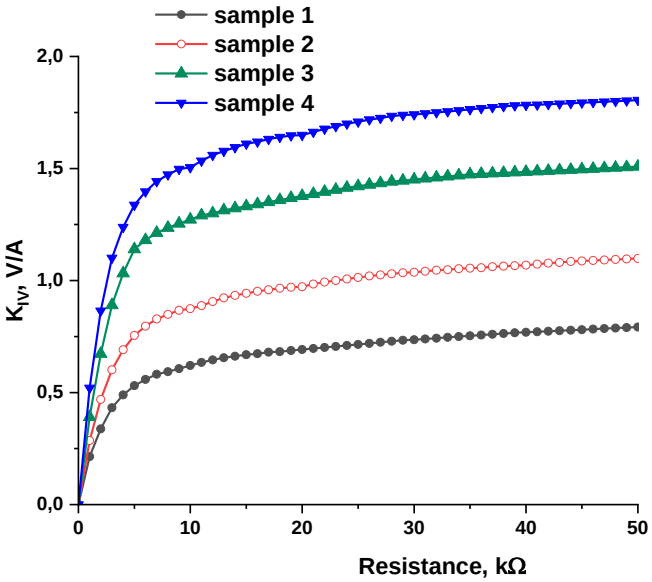


Рисунок 3 – Нагрузочная характеристика гиратора на основе структуры Метглас/ЦТС/Метглас. первого образца $t_{m1} = 40\ \mu m$, второго – $t_{m2} = 80\ \mu m$, третьего – $t_{m3} = 120\ \mu m$ и четвертого $t_{m4} = 160\ \mu m$ на частоте 10 kHz .

Как видно из рис. 3 наблюдается хорошее согласие теории с экспериментом. При небольших сопротивлениях нагрузки величина K_{IV} линейно увеличивается с увеличением нагрузочного сопротивления, затем зависимость становится нелинейной и при больших сопротивлениях нагрузки, когда отношение $\frac{R_L}{X_C} \gg 1$ величина коэффициента *I/V* – преобразования достигает насыщения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–19–00763 «Магнитоэлектрический гиратор», https://rscf.ru/project/22-19-00763/»

ЛИТЕРАТУРА

[1] Filippov D., Liu Y., Zhou P., Ge B., Liu J., Zhang J., Zhang T., Srinivasan G. Low-Frequency Magnetoelectric Effects in Magnetostrictive–Piezoelectric Bilayers: Longitudinal and Bending Deformations // J. Compos. Sci., 5 (11), 287 (2021). DOI:10.3390/jcs5110287.

[2] Д.А. Филиппов, Т.А. Галкина, И.Н. Маничева, Jitao Zhang Магнитоэлектрический гиратор на основе трехслойных симметричных структур: теория и эксперимент // Журнал технической физики. 2023.т. 93, вып. 9.С. 1347-1352. DOI:10.21883/JTF.2023.09.56222.50-23

О РОЛИ МЕТОДА СИНТЕЗА В ПРОЯВЛЕНИИ ФЕРРОМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ В ФАЗЕ, ПОДОБНОЙ ФАЗЕ ГРИФФИТСА, НА ПРИМЕРЕ СЛАБОЛЕГИРОВАННОГО $Bi_XLa_{(1-X)}MNO_3$

Тарасенко Т.Н.
ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», Донецк, Россия, e-mail: t.n.tarasenko@mail.ru

Замещенные манганиты являются примером сильнокоррелированных систем с термодинамически равновесным разделением фаз, которые могут сосуществовать в широком температурном и концентрационном диапазонах. В данной работе рассматривается система твердых растворов висмут-замещенного манганита лантана $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ ($0 \le x \le 0.2$), синтезированных по двум методикам: твердофазный синтез на воздухе и золь-гель синтез [1]. Исходный состав $LaMnO_3$ имеет орторомбически или ромбоэдрический искаженный тип структуры перовскита и является слоистым антиферромагнетиком (АФМ) с температурой Нееля T_N=140 K, в котором соседние ферромагнитные (ФМ) слои катионов Mn^{3+} упорядочены антиферромагнитно (структура А-типа). За АФМ упорядочение $LaMnO_3$ ответственны статические ян-теллеровские (ЯТ) искажения кристаллической структуры, которые приводят к 2d-упорядочению dz^2 орбиталей иона Mn^{3+}, и в дальнейшем – к двухмерному характеру ФМ обменных взаимодействий. Манганит висмута $BiMnO_3$ – мультиферроик с температурами сегнетоэлектрического упорядочения $T_{СЭ}$=750 K и ферромагнитного (ФМ) упорядочения T_C=100 K, он имеет моноклинно искаженную структуру перовскита (пр. гр. C2), для которого характерно 3d-упорядочение dz^2 орбиталей иона Mn^{3+} [2].

Величины ионных радиусов La^{3+} на Bi^{3+} весьма близки (1.22 Å и 1.24 Å, но в отличие от иона La^{3+}, на внешней электронной оболочке иона Bi^{3+} имеется стереохимически активная изолированная пара $6S^2$-электронов, которая дает иону висмута дополнительную степень свободы для перемещения вдоль <111>-направления перовскитной кубической ячейки [2]. Т.о., замещение La^{3+} на Bi^{3+} в структуре $LaMnO_3$ приводит к локальным искажениям кислородных октаэдров, характерным для $BiMnO_3$, при этом будут изменяться углы связи Mn-O-Mn и расстояния Mn-O. Следовательно, помимо внутриплоскостных ФМ взаимодействий, характерных для $LaMnO_3$, локально должны возникать межплоскостные ФМ взаимодействия, характерные для $BiMnO_3$.

Рентгеноструктурные исследования выявили принадлежность всех составов, синтезированных твердофазным методом, к орторомбической структуре (пр. гр. *Pnma*), в которой ионы Bi^{3+} распределены по А-узлам структуры перовскита случайным образом [1]. Температурные зависимости удельной намагниченности σ(T) для всех составов представлены на Рис. 1. Для составов, полученных золь-гель синтезом, кристаллическая структура идентифицирована как ромбоэдрическая (пр. гр. $R\bar{3}c$) [1].

Все образцы имеют положительную парамагнитную (ПМ) температуру Кюри θ, следовательно, можно сделать вывод о том, что ФМ взаимодействия преобладают над АФМ. В «чистом» манганите лантана $LaMnO_3$ не было обнаружено отклонений $\chi^{-1}(T)$ от закона Кюри-Вейсса при $T > T_C$, что характерно для однородного парамагнетика. Анализ температурных зависимостей $\chi^{-1}(T)$ слаболегированных $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ выявляет неоднородность магнитного состояния выше T_C. При наименьшем легировании x=0.05 наблюдаются новые ФМ фазы, отсутствующие в $LaMnO_3$. В ПМ области возникают два прямолинейных участка с разными наклонами на зависимости $\chi^{-1}(T)$ и разными парамагнитными температурами Кюри – θ_1 и θ_2, при этом $\theta_1 > \theta_2 > 0$, что свидетельствует об изменении эффективного магнитного момента при температуре $T^* \approx 320$K.

Возможно, эта ситуация соответствует наличию в составе x=0.05 двух ФМ фаз с разным типом проводимости: металлическая ФММ и изолирующая ФМИ, как показано в [3] при изучении системы La-дефицитных манганитов La_xMnO_{3+d} методом ЯМР Mn^{55}, при этом как ФММ, так и ФМИ фазы неоднородны и каждая из них состоит из двух фаз с разной динамикой ядерных спинов и разными температурами Кюри.

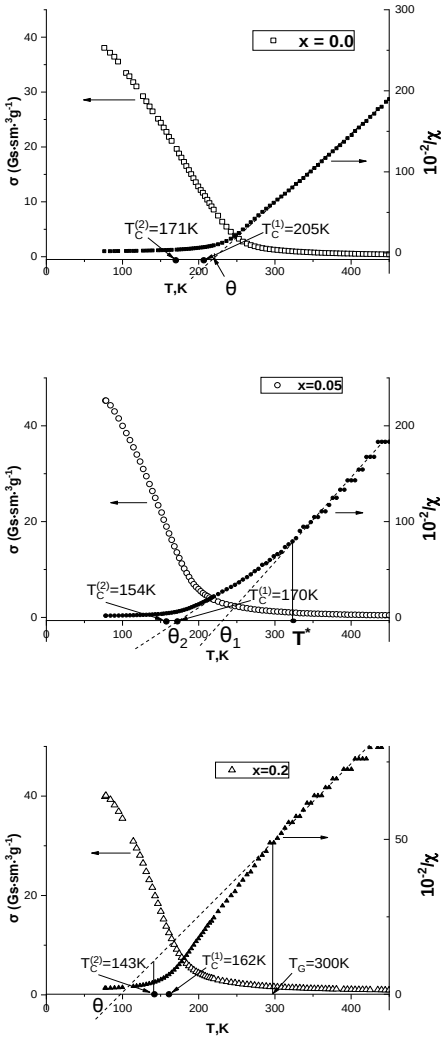


Рисунок 1 – Температурные зависимости уд. намагниченности σ(T) и обратной магнитной восприимчивости χ^{-1}(T) системы $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ (x=0.0, 0.05 и 0.2), синтезированной методом твердофазного синтеза (в поле H=0.86 Тл). $T_C^{(1)}$ и $T_C^{(2)}$ – температуры Кюри, определенные из зависимости σ^2(T) и dσ/dT.

Для x=0.2 наблюдается отклонение зависимости χ^{-1}(T) от линейной вблизи T_C с характерным прогибом вниз, что отвечает фазе, подобной фазе Гриффитса (т.е. магнитно разупорядоченному состоянию или состоянию «спинового стекла») в области температур T_C<T< T_G, где T_C=143К и T_G≈300К. Состояние «спинового стекла» является заведомо магнитно неоднородным и поэтому для выявления всех возможных ФМ фаз в $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$, полученных как твердофазным методом, так и золь-гель синтезом, применялся метод измерения температурных зависимостей мнимой части магнитной восприимчивости χ``(T), который является более является более чувствительным по сравнению с прямым методом измерения χ(T) [1]. Для слабомагнитных золь-гель образцов, у которых величина σ(T) на порядок меньше σ(T) образцов, полученных твердофазным синтезом, неоднородность ФМ состояния заключается в том, что помимо двух ФМ фаз, наблюдаемых для «чистого» $LaMnO_3$ в температурном диапазоне 117К≤T≤130К (Рис.2), в высокотемпературной области 150К≤T≤170К, где уже должна наблюдаться фаза, подобная фазе Гриффитса, существует несколько максимумов, каждый из которых определяет T_C соответствующей ФМ фазы.

Наличие нескольких максимумов на зависимостях χ"(T) при 150<T<170 К, вероятнее всего, связано с тем, что в структуре $BiMnO_3$ имеются три неэквивалентные позиции ионов марганца и шесть возможных сверхобменных Mn–O–Mn-связей, четыре из которых являются ферромагнитными [2]. Поэтому в образцах возникают ФМ кластеры с разными T_C и разными направлениями магнитных моментов (3d-орбитальное упорядочение $BiMnO_3$). Такой беспорядок в слоистой структуре $LaMnO_3$ может быть ответственным за зарождение и стабилизацию фазы, подобной фазе Гриффитса. В [4] показано, что локальные искажения кислородных октаэдров, связанные с тенденцией к гибридизации орбиталей изолированной пары $6s^2$–электронов иона висмута с $2p^6$–орбиталями ионов кислорода, способствуют созданию фрустрированных связей, обусловливающих возникновение спин-стекольного состояния.

Исследования методом измерения χ″(T) составов $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ (x=0.0, 0.05 и 0.2), полученных твердофазным синтезом, выявили для x=0.05 (Рис.2,г) два уширенных максимума: низкотемпературный при 117К≤T≤130 К и высокотемпературный при 150К≤T≤170К (Рис.2,г), из которых трудно выделить отдельные ФМ фазы.

Из зависимостей χ"(T) следует, что выше 130 К $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ является слабонеоднородным ферромагнетиком, содержащим несколько ферромагнитных фаз с температурами Кюри в интервале от 150 К до 170 К. При этом температурный диапазон этих максимумов практически не зависит от концентрации Bi.

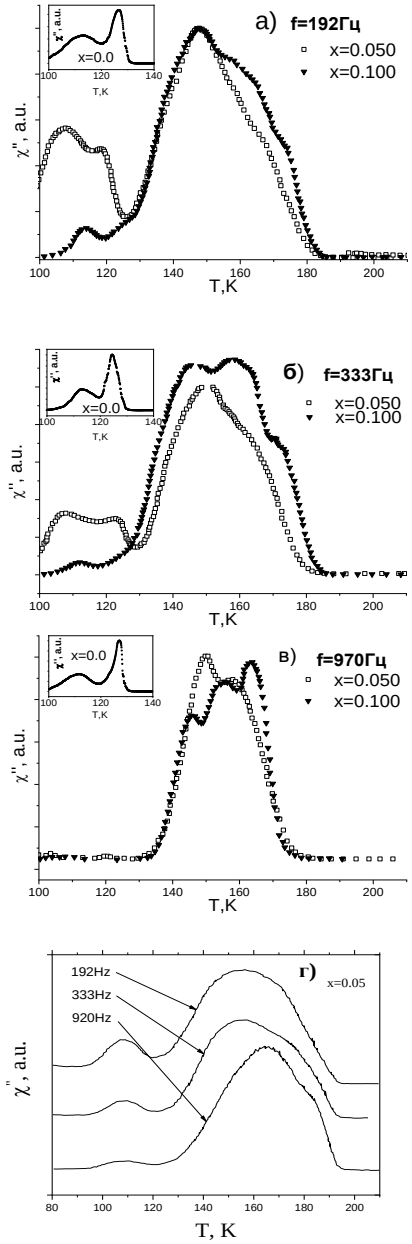


Рисунок 2 – Температурные зависимости $\chi''(T)$ мнимой части магнитной восприимчивости образцов системы $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ (x = 0.0, 0.05 и 0.1), синтезированных золь-гель методом, при трёх частотах модуляции (а,б,в); амплитуда модулирующего поля 10 Э. На вставках: зависимости $\chi''(T)$ для «чистого» $LaMnO_3$ при тех же частотах f;
г) $\chi''(T)$ для состава x=0.05, полученного твердофазным синтезом, при трех частотах модуляции.

Однако ниже 130К наблюдается переход в состояние спинового стекла с температурой замерзания магнитных моментов ферромагнитных кластеров $T_f \approx 115$ K [1]. Результаты измерения уд. намагниченности и магнитной восприимчивости свидетельствуют о существовании в системе слаболегированных $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$) магнитных неоднородностей выше T_C в виде ФМ кластеров в ПМ (или АФМ) матрице. Рост структурного беспорядка вследствие локальных искажений решетки в этой системе с увеличением содержания висмута приводит возрастанию магнитных флуктуаций и возникновению фазы, подобной фазе Гриффитса, в температурном интервале $T_C<T<T_G$, где $T_G \approx 300$K. В [5] методом ЭПР показано, что в образцах, синтезированных по обеим методикам, фазовый переход между ПМ и ФМ фазами осуществляется путём плавного перераспределения объёмов ПМ и ФМ областей в широком интервале температур.

Т.о., в зависимости от метода синтеза можно получать слаболегированные составы $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ с разным уровнем проявления магнитных характеристик. В образцах, синтезированных золь-гель методом, благодаря равномерному распределению легирующей добавки по объему образца, проявляются тонкие особенности магнитных свойств, которые отсутствуют в составах, полученных методом твердофазного синтеза.

Например, исследование мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(T)$Федулов $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ (Рис.2) показало присутствие, помимо низкотемпературного диапазона 117К≤Т≤130К с двумя ФМ фазами, отвечающими $LaMnO_3$, трех ФМ фаз с температурами Кюри в интервале от 150 до 170 К, что связано с наличием трех неэквивалентных позиций иона Mn^{3+} в структуре $BiMnO_3$. Однако в образцах, полученных твердофазным синтезом, в этих областях температур наблюдаются только по одному уширенному максимуму. С другой стороны, метод твердофазного синтеза $Bi_xLa_{1-x}MnO_3$ позволяет идентифицировать фазу, подобную фазу Гриффитса, состоящую из разупорядоченных ФМ кластеров в ПМ матрице в состоянии «спинового стекла».

[1] Т.Н. Тарасенко и др. Известия РАН. Серия физическая. 81, №3. С. 344 (2017).
[2] A. Moreira dos Santos et al. Phys. Rev. B66, 064425 (2002).
[3] Т.Н. Тарасенко, А.С. Мазур, А.И. Линник и др., ФТТ 53, №5, 899 (2011).
[4] В.А. Хомченко, И.О. Троянчук, О.С. Мантыцкая и др. ЖЭТФ 130, Вып. 1(7), 64 (2006).
[5] А.И. Товстолыткин, А.Н. Погорелый, Д.И. Подъяловский и др. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, 9, №1,115 (2011).

SYNTHESIS OPTIMIZATION AND CHARACTERIZATION OF STRONTIUM HEXAFERRITE NANOPARTICLES

Musayeva N.N.[1], Gremenok V.F.[2*], Khalilova H.Kh.[1], Stanchik A.V.[2], Zhaludkevich A.L.[2], Minchukova O.F.[2], Izzatov B.M.[1], Kazimova N.V.[3]

[1]*Institute of Physics, Baku, Azerbaijan*

[2]*Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus, e-mail: gremenok@physics.by*

[3]*Azerbaijan Technological University, Ganja, Azerbaijan*

Introduction

The industrial focus on the development of high-frequency motor technologies requires the production of new efficient, soft and hard magnetic materials with higher parameters compared to existing metal magnetics. The use of such materials in the preparation of the magnetic core can increase the strength of the magnetic field in the electromagnetic coil by several hundred times compared to existing fixed metal magnetics. From this viewpoint, the researches on new magnetic materials based on isolated metal particles is of great interest for the study of the mechanism of magnetic exchange through thin insulating layers and the formation of multiphase ferromagnetic order in the theory of magnetism. As the magnetic cores get their final shape after compression and their final magnetic and mechanical properties after hardening, they can be immediately wired and assembled into the motor frame. This allows the magnetic core manufacturers both to improve the design and simplify the engine manufacturing process. For such applications, the use of M-type hexaferrites is more relevant. The fact that strontium-based ferrites have a higher Curie temperature and are environmentally safe allows their use not only in electro-technical devices, but also in medicine [1]. The literature studies show that the synthesis methods used in obtaining nano-sized crystals affect the size, structure and properties of these crystals [2-5]. It is important to develop effective (simple and cost-effective) methods for obtaining small-sized nanodispersed crystals.

In the presented work, information is given on the preparation, structural and magnetic properties of strontium hexaferrite ($SrFe_{12}O_{19}$) nanoparticles (NPs) by two different methods.

Experimental

$SrFe_{12}O_{19}$ nanoparticles were synthesized by two methods.

Method 1 (Sample 1). $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ and $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ salts with 1:12 ration were dissolved in 80 ml of deionized (DI) water and mixed on a magnetic stirrer at a speed of 1200 cycle/min. 1 gram of polyvinyl pyrrolidone (PVP) is added to the solution in small doses and mixed. Then the solution is placed in an ultrasonic bath with a frequency of 68 kHz and mixed for 30 minutes. 16 grams of NaOH dissolved in 60 ml of DI water added to the initial solution in small doses and mixed. The mixing is stopped at pH=10.5, when a rapid precipitation of dark cranberry color precipitate occurs. The obtained precipitate is washed repeatedly by centrifugation until pH = 8 and dried in a ceramic pot at 150 ºC in drying chamber and calcinated at 800 ºC for 4 hours.

Method 2 (Sample 2). Two solutions are prepared separately: the 1st solution consisting of $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ and $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ salts in a 1:12 ratio is added to 80 ml of DI water and mixed on a magnetic stirrer under 1200 cycle/min speed. The 2nd solution consisted of 10% NaOH and10% $NaCO_3$. 50 ml of the 2nd solution is added to the 1st solution in small portions and mixed in a continuous 68 kHz ultrasonic bath. The process is stopped when the pH reaches 11 and rapid precipitation occurs. The obtained precipitate is washed repeatedly by centrifugation until pH equals 8 and dried in a ceramic pot at 150 ºC in drying chamber and calcinated at 800 ºC for 4 hours.

Results and discussion

XRD results

The structural characteristics of $SrFe_{12}O_{19}$ were analyzed by Rigaku Ultima IV X-ray diffractometer in grazing incidence diffraction (GIXRD) geometry at 1 degree of incident X-rays with CuKα radiation source (λ = 1.5406 Å). Diffraction angle in the range of 20 - 90° was used to identify the crystal structure present in the samples. Williamson-Hall method was used to determine the crystallite size of NPs. The results of X-ray diffraction analysis of nanoparticle samples synthesized by both methods are shown in Fig. 1. According to Fig. 1, hexaferrite $SrFe_{12}O_{19}$ nanoparticles have been obtained. The spectra in both figures were compared with the positions on the reference XRD pattern of strontium hexaferrite from the JCPDC data, which exhibits a hexagonal magnetic plumbite crystal structure with space group P63/mmc (JCPDS card, No 33-1340) with lattice parameters, a = 0.5884 nm and c = 2.305 nm. These values are found to be in line with the reported lattice parameters for the $SrFe_{12}O_{19}$ materials produced by other methods [3-5]. However, it should be noticed that there are some peaks of α-Fe_2O_3 in the XRD pattern of $SrFe_{12}O_{19}$ nanoparticles. It is well known that in wet chemical preparation process of $SrFe_{12}O_{19}$, a mass of Sr ions will lose during the thermal decomposition process, so there are surplus Fe ions which will form α-Fe_2O_3 finally [1]. From the obtained peaks width of XRD patterns, by using the Williams Hall method, the sizes of $SrFe_{12}O_{19}$ nanoparticles can be calculated to be 24 nm and 25 nm, respectively.

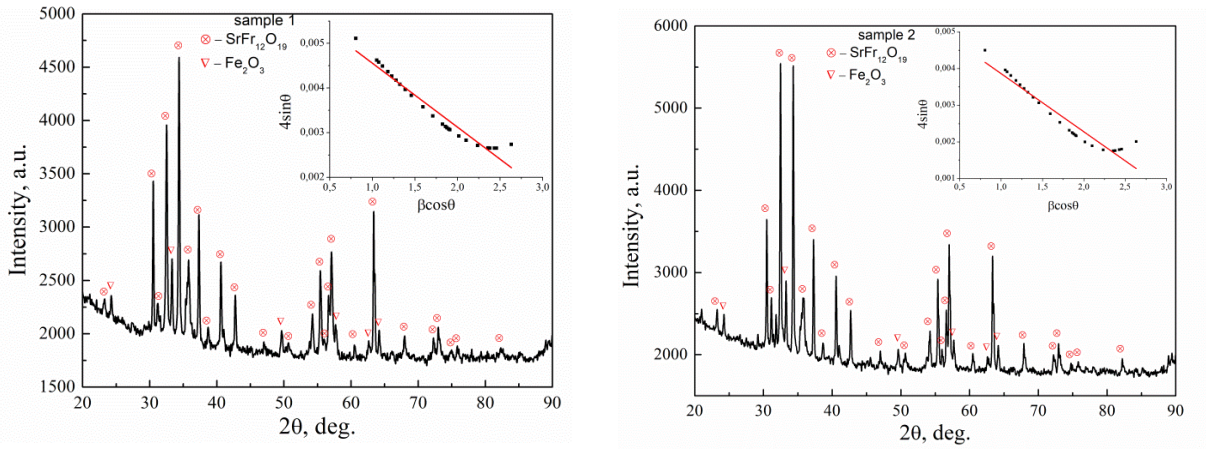


Figure 1 – Powder XRD patterns of $SrFe_{12}O_{19}$ nanomaterials obtained by two different chemical methods

Magnetic properties

Temperature dependences of the specific magnetization of ferrites were obtained in the temperature range 80–800 K in 0.86 T magnetic field using the ponderomotor method (Fig.2).

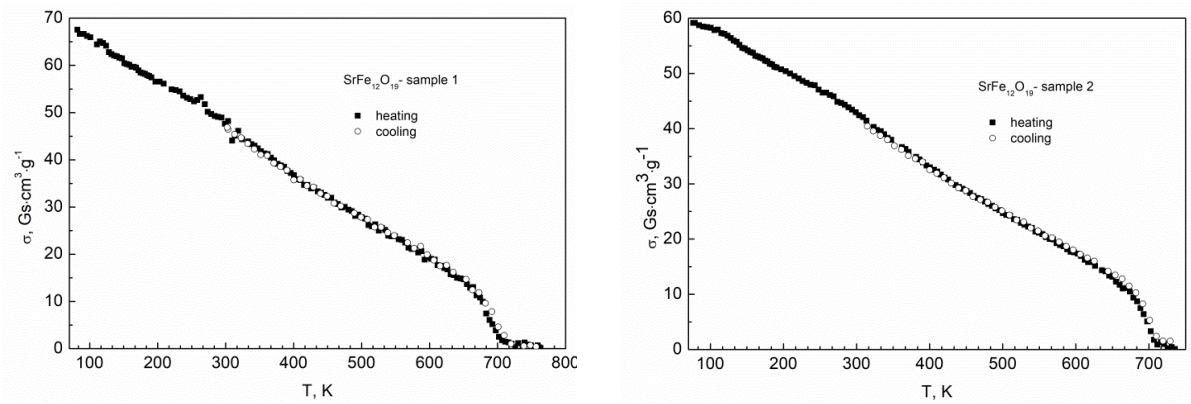


Figure 2 – Temperature dependence of the specific magnetization of nanocrystalline $SrFe_{12}O_{19}$ prepared by two different chemical methods

The specific magnetization value at 80 K is 67.55 $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ for ferrite 1 and 59.15 $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ for ferrite 2, which is slightly lower than the specific magnetization value of 76 $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ for strontium ferrite obtained by ceramic technology [1]. With increasing temperature, the specific magnetization gradually decreases, and below the Curie temperature it decreases quickly until becomes equal to zero. The Curie temperature is 702 and 706 K for ferrite 1 and 2. According to the theory of the spontaneous magnetization process, as the temperature rises, the distance between atoms increases, reducing the effect of exchange interaction. Besides, as a result the of thermal motion law of continuous destruction of the magnetic moment orientation of atom, the saturation intensity of spontaneous magnetization decreases as long as the temperature not exceeds the Curie point. This leads to the destruction of the regular orientation of the magnetic moment of atom, the absence of spontaneous magnetic moment and the transformation of the material from the ferromagnetic phase to the paramagnetic phase.

Conclusions

The effect of technological regimes of producing nano-sized $SrFe_{12}O_{19}$ powder on their structural and magnetic characteristics were studied. The X-ray diffraction study revealed than obtained NPs exhibit a hexagonal magnetic plumbite crystal structure with space group P63/mmc. However, there are some peaks of α-Fe_2O_3 in the XRD pattern of $SrFe_{12}O_{19}$ nanoparticles. It was established that according to the temperature increase, the regular orientation of the magnetic moment of the atom is destroyed, which leads to the absence of spontaneous magnetic moment and the transformation of the material from the ferrimagnetic phase to the paramagnetic phase with a Curie temperature of about 700 K.

Acknowledgement: The work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant № F22AZG-003).

REFERENCES

1. Pullar R.C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. Prog. Mater. Sci. 2012. Vol. 57. No. 7, P. 1191-1334.

2. Mukesh S., Khare D., Gangwar, A. Banerjee S., Prasad N.K., Dubey A.K., Roy P.K. Structural, magnetic, and biocompatibility evaluations of chromium substituted barium hexaferrite (Co_2–Y) for hyperthermia application. Materials Chemistry and Physics. 2023. Vol. 296. P. 127348.

3. Qiang, G., Jin, Y., Lu, X., Cui, X., Deng, D., Kang, B., Zhang, J. Temperature effect on the magnetic property and ferroelectricity in hexaferrite $SrFe_{12}O_{19}$. Applied Physics A. 2016. Vol. 122. No 7. P. 681.

4. Lutfor Rahman Md., Rahman S., Biswas B., Farid Ahmed Md., Rahman M., Sharmin N. Investigation of structural, morphological and magnetic properties of nanostructured strontium hexaferrite through co-precipitation technique: Impacts of annealing temperature and Fe/Sr ratio, Heliyon. 2023. Vol. 9. No 3. P. e14532.

5. Chakradhary V.K., Akhtar M.J. Highly coercive strontium hexaferrite nanodisks for microwave absorption and other industrial applications. Compos. Part B Eng. 2020. Vol. 183. P. 107667.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЬ- И КОБАЛЬТ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ $Me_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (Me = Ni, Co)

Римский Г.С.[1], Желудкевич А.Л.[1], Макоед И.И.[2], Доан Фан Тао Тиен[3]
[1]НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь, g.rymski@physics.by
[2]Брестский государственный университет им. А.С.Пушкина, Брест, Беларусь
[3]Нячангский институт технологических исследований и приложений Вьетнамской академии наук и технологий, Нячанг, Вьетнам

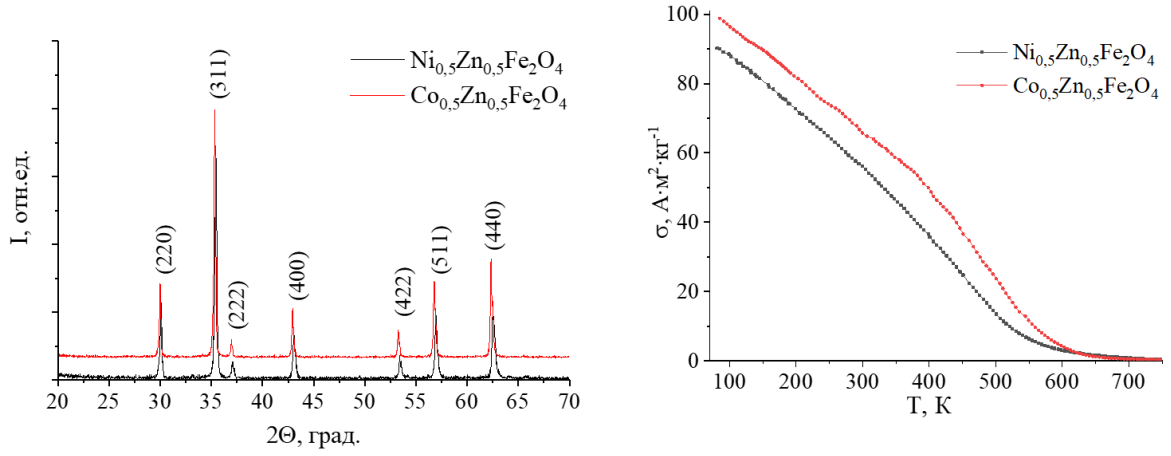
Введение. Развитие микро- и наноэлектроники требует создания новых материалов, которые будут сохранять свои физические свойства с уменьшением размеров электронных устройств. Магнитомягкие и магнитотвердые материалы привлекают к себе особое внимание благодаря своим уникальным магнитным, электрическим и диэлектрическим свойствам. Среди ферритов-шпинелей особое внимание привлекают никель-цинковые и кобальт-цинковые ферриты благодаря высокой диэлектрической проницаемостью в области радио- и сверхвысоких частот [1-3]. Магнитные свойства этих ферритов имеют существенные различия. $CoFe_2O_4$ – магнитотвердый материал с температурой Кюри порядка 800 K. $NiFe_2O_4$ – является магнитомягким материалом с температурой Кюри порядка 650 K. В тоже время известно, что для $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (Me = Ni, Co) с $x < 0,5$ моменты Fe имеют коллинеарное расположение, а с $x > 0,5$ - неколлинеарное расположение [4]. В связи с этим исследование магнитных свойств материалов с половинчатым замещением катионами цинка представляется актуальной задачей. Целью работы являлось исследования кристаллической структуры и магнитных свойств никель- и кобальт-цинковых ферритов со структурой шпинели $Me_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (Me = Ni, Co).

Методы эксперимента. Керамика $Me_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (Me = Ni, Co) была синтезирована методом твердофазных реакций с использованием гематита (Fe_2O_3, 99,5%), никеля (II) оксида (NiO, 99,95%) и цинка (II) оксида (ZnO, 99,99%), взятых в стехиометрическом соотношении. Исходные порошки перемешивали в агатовой ступке с использованием этанола в качестве среды, сушили при 80°C и прокаливали при 750°C в течение 5 ч. Затем образцы медленно охлаждали до комнатной температуры, измельчали и прессовали под давлением 100 МПа в таблетки диаметром 10 мм и высотой 10 мм и спекали в течение 10 ч при температуре 950°C.

Исследование кристаллической структуры проведено с использованием метода рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М при комнатной температуре. Для обработки спектров дифракции использовали FullProf. Химический состав предоставленных образцов определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). Температурные зависимости намагниченности исследовались пондеромоторным методом в поле 0,86 Тл. Исследования полевых зависимостей намагниченности проводилось с помощью вибрационного магнетометра Cryogenic Ltd в магнитном поле до 3 Тл. Локальный атомный порядок в образцах изучался методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГР-спектроскопии) на изотопе ^{57}Fe в геометрии на просвет с использованием спектрометра See Co (США) и источника 20 мКи $^{57}Co/Rh$ при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение. Рентгенограммы $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ и $Co_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ представлены на рисунке 1, *а*. Все дифракционные рефлексы описываются в рамках кубической симметрии с пространственной группой $Fd\bar{3}m$. В такой структуре катионы A^{2+} и B^{3+} занимают тетраэдрические и октаэдрические позиции и описываются формулой $[A^{2+}]^A[Fe^{3+}Fe^{3+}]^BO^{2-}$. Других рефлексы, связанных с примесями, в пределе обнаружения рентгеноструктурного анализа не наблюдается. Это указывает на то, что ионы Zn полностью замещают ионы Ni/Co, не приводя к появлению примесей в пределах предела обнаружения рентгеновской дифракции. Параметр ячеек: a = 8,4068 Å для $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, a = 8,4380 Å для $Co_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$. С помощью ЭДС оценены элементные составы. Экспериментальный состав элементов хорошо согласуется с номинальным, что подтверждает что все образцы кристаллического феррита

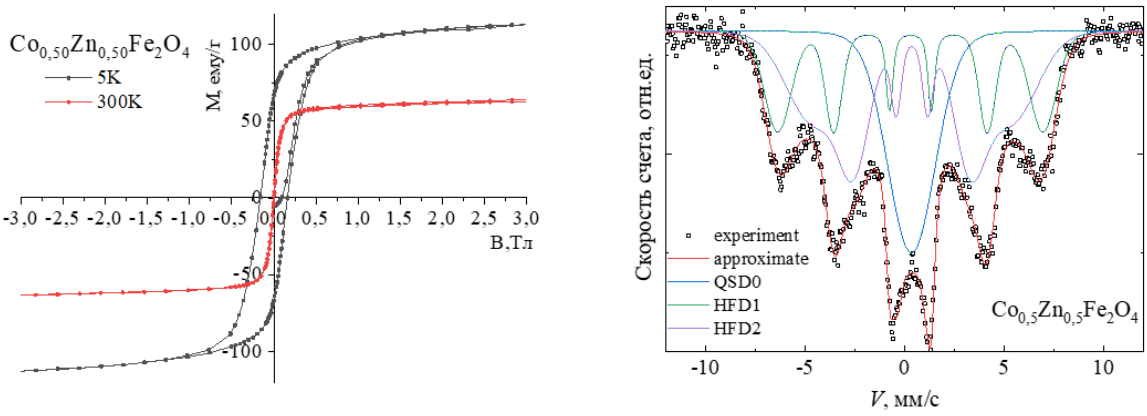
формируются в исходном виде без существенных потерь каких-либо ингредиентов и без следов каких-либо дополнительных элементов в пределах обнаружения.



а) *б)*

Рисунок 1 – *а*) Рентгенограммы $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ и $Co_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$;
б) Температурные зависимости удельной намагниченности $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ и $Co_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$

Температурные зависимости удельной намагниченности показаны на рисунке 1, *б*. Зависимость косвенно подтверждает ферромагнитное упорядочение. Намагниченность монотонно уменьшается с ростом температуры. Температура Кюри T_C была определена по производной намагниченности от температуры и для $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ составляет T_C = 555 K, а для $Co_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ T_C = 590 K.



а) *б)*

Рисунок 2 – *а*) Полевые зависимости намагниченности $Co_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$
б) Мессбауэровский спектр $Co_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ при комнатной температуре

Полевые зависимости удельной намагниченности на примере $Co_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ показаны на рисунке 2, *а*. Феррит $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ имеют очень узкую петлю гистерезиса, что указывает на магнитомягкое поведение материала. Феррит $Co_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ имеют широкую петлю гистерезиса, что указывает на магнитотвердое поведение. Магнитные параметры, такие как намагниченность насыщения (M_S), остаточная намагниченность (M_R) и коэрцитивность (H_C) определены как: для $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ M_S = 92,5 ему/г, M_R = 3,8 ему/г, H_C = 49Э для при 5K и M_S = 53,1 ему/г, M_R = 1,4 ему/г, H_C = 15Э при 300 K; Для $Co_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ M_S = 100,8 ему/г, M_R = 66,2 ему/г, H_C = 1630Э при 5K и M_S = 57,5 ему/г, M_R = 2,7 ему/г, H_C = 35 Э при 300 K. При температуре 5 K ферриты проявляет ферромагнитную природу, тогда как при 300 K возможно существование суперпарамагнитного состояния, что подтверждается почти нулевой коэрцитивной

силой и незначительной остаточной намагниченностью. Ненасыщенное гистерезисное поведение в ферритах может указывать на возможное существование сильных межкластерных антиферромагнитных взаимодействий, смешанных с ферромагнитными внутри кластеров.

Мессбауэровские спектры при комнатной температуре на примере $Co_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ представлены на рисунке 2, *б*. На спектрах соединений наблюдались два магнитных секстета, которые связаны с наличием двух различных локальных структур и один синглет. Тетраэдрическое состояние Fe^{3+} дает меньшее сверхтонкое поле и изомерный сдвиг по сравнению с октаэдрическим состоянием Fe^{3+}. Ширина линии секстетов спектра уширена, что связано с тетраэдрическим участком за счет наличия Zn в А-участке. По величине сверхтонкого поля можно сказать, что катионы распределяются в позиции В случайным образом (таблица 1). Оцененный изомерный сдвиг подтверждает, что Fe находится в состоянии 3+, а также имеет высокий спин.

Таблица 1 – Параметры сверхтонких взаимодействий: *δ* – изомерный сдвиг, *Δ* – квадрупольное расщепление, $H_{эфф}$ – эффективное магнитное поле на ядре ^{57}Fe, *A* – относительный вклад локальной конфигурации ^{57}Fe

Образец	Подспектр	*δ*, мм/с	*Δ*, мм/с	$H_{эфф}$, *Тл*	*A*, %
$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	QSD0	0,23	1,380	-	32,3
	HFD1	0,21	+0,020	39,4	34,4
	HFD2	0,25	-0,040	29,5	34,3
$Co_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	QSD0	0,36	1,817	-	26,4
	HFD1	0,31	-0,002	41,3	26,3
	HFD2	0,38	-0,002	31,1	47,3

Заключение. С применением керамической методики синтезированы Zn-замещенные ферриты $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ и $Co_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$. Структурные исследования показывают, что Ni/Co ферриты, замещенные Zn, кристаллизуются в кубической шпинели с пространственной группой $Fd\bar{3}m$. Результаты EDS показали хороший стехиометрический состав во всех образцах. Температура Кюри T_C была определена по производной намагниченности от температуры и для $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ составляет T_C = 555 K, а для $Co_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ T_C = 590 K. При температуре 5 K ферриты проявляет ферромагнитную природу, тогда как при 300 K возможно существование суперпарамагнитного состояния, что подтверждается почти нулевой коэрцитивной силой и незначительной остаточной намагниченностью.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект № Т24В-003.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Wu, X., Chen, W., Wu, W., Wu, J., Wang, Q. Improvement of the magnetic moment of NiZn ferrites induced by substitution of ions for ions // J. Magn. Magn Mater. 2018, 453: 246.

2. Kurtulus G. Comparison of the effect of magnetite iron oxide nanoparticles on melanoma cells and healthy cells: an in vitro study // Lett. Appl. NanoBioScience. 2020, 9(2): 1049.

3. Yalcin B., Ozcelik S., Icin K., Senturk K., Ozcelik B., Arda L. Structural, optical, magnetic, photocatalytic activity and related biological effects of $CoFe_2O_4$ ferrite nanoparticles // Journal of Materials Science: Materials in Electronics (2021), 32: 13068.

4. Ponpandian N., Narayanasamy A., Chinnasamy C.N., Sivakumar N., Greneche J.-M., Chattopadhyay K., Shinoda K., Jeyadevan B., Tohji K. Neel temperature enhancement in nanostructured nickel zinc ferrite // Applied Physics Let. (2005), 86: 192510.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННОГО ДИСПРОЗИЕМ МАГНЕТИТА

Римский Г.С.[1], Желудкевич А.Л.[1], Макоед И.И.[2], Руткаускас А.В.[3]
[1]НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь, e-mail: g.rymski@physics.by
[2]Брестский государственный университет им. А.С.Пушкина, Брест, Беларусь
[3]Обьединенный институт ядерных исследований, Лаборатория Нейтронной Физики им. И.М. Франка, Дубна, Россия

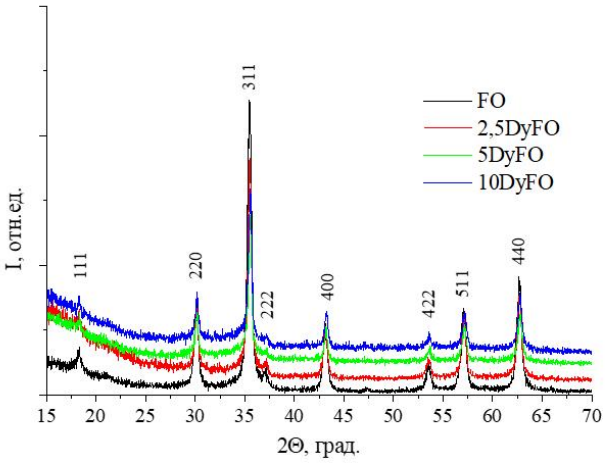
Введение. Наночастицы магнетита в настоящее время являются перспективными материалами в ряде технологий. С одной стороны, они обладают низкой токсичностью, хорошими каталитическими и адсорбционными свойствами, благодаря чему находят свое применение в качестве носителей адресной доставки лекарственных препаратов, как контрастное вещество в МРТ, магнитной гипертермии [1-2]. С другой стороны, магнетит является мультиферроиком, полупроводником, потенциально обладает высокими значениями спиновой поляризации и температуры Кюри, что делает его важными материалом для создания спинтронных устройств, магнитных сенсоров и энергонезависимой магниторезистивной памяти [3-4]. В тоже время считается, что допирование магнетита редкоземельными может улучшить ряд свойств благодаря большому орбитальному угловому моменту f-электронов, демонстрирующим высокую спин-орбитальную связь [5]. Целью данной работы являлось исследования кристаллической структуры и магнитных свойств допированного диспрозием магнетита.

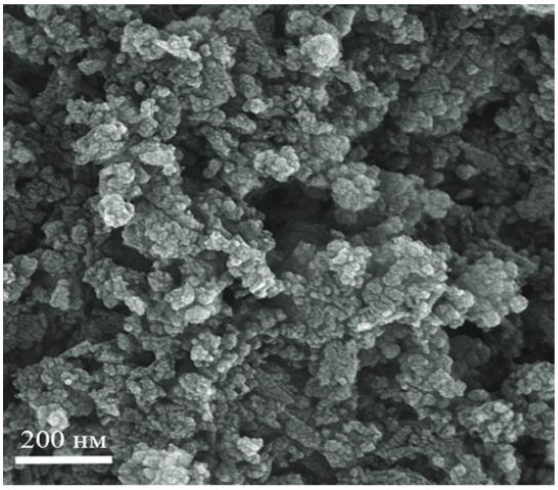
Синтез образцов. Наночастицы чистого и допированного лютецием магнетита синтезированы методом соосаждения. В качестве исходных реагентов для синтеза магнетита использованы гексагидрат хлорида железа (III) ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) и гептагидрат сульфата железа (II) ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), которые брали в стехиометрическом соотношении ($Fe^{3+} : Fe^{2+} = 2 : 1$ моль). Для синтеза допированных составов использовали пентагидрат нитрата диспрозия (III) ($Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$). Водные растворы смешивали в молярном соотношении 1,925:1,0:0,075, 1,85:1,0:0,15 и 1,7:1,0:0,3 для 2,5, 5 и 10 ат.% соответственно. Вся реакция проводилась в атмосфере N_2 во избежание частичного окисления Fe^{2+} до α-FeOOH. В качестве осадителя использовали 25% водный раствор аммиака NH_4OH. В процессе синтеза были получены частицы черного цвета. Для простоты наночастицы с содержанием лютеция 0, 2,5, 5 и 10 ат.% обозначены как FO, 2,5DyFO, 5LuFO и 10LuFO соответственно.

Методы эксперимента. Исследование кристаллической структуры проведено с использованием метода рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М при комнатной температуре. Для оценки среднего размера кристаллитов по результатам рентгенофазового анализа использовали формулу Шеррера. Малоугловое рентгеновское рассеяние выполнено на спектрометре «Xenocs 3.0». Для обработки спектров дифракции использовали FullProf. Морфология порошков исследована методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на аппарате SEM Hitachi, Zeiss. Химический состав предоставленных образцов определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). Спектры комбинационного рассеяния света при комнатной температуре получены с использованием Рамановского микроскопа-спектрометра Confotec MR350. Спектры комбинационного рассеяния получены на спектрометре AVATAR 330 с помощью лазера с длиной волны 532 нм и оптической мощностью 0,25, 0,5, 1,6 мВт. Исследования полевых зависимостей намагниченности проводилось с помощью вибрационного магнетометра Cryogenic Ltd при температуре 300 K в магнитном поле до 2 Тл.

Результаты и обсуждение. Рентгенограммы исходного и легированного магнетита представлены на рисунке 1. Все наблюдаемые дифракционные пики на исходном Fe_3O_4 проиндексированы в рамках кубической сингонии, пространственная группа Fd3m (номер карты JCPDS 85-1436), что подтверждает образование

однофазных кристаллических наночастиц. Спектры легированных образцов соответствуют спектру исходного Fe_3O_4. Допирование диспрозием не оказывает существенного влияния на кристаллическую структуру магнетита. Ионы Dy^{3+} ($r_{ion(Dy)}$ = 0,103 нм) замещают ионы Fe^{3+} ($r_{ion(Fe)}$ = 0,064 нм) в октаэдрических позициях согласно обработке спектров в FullProf. Уточненные параметры кристаллической решетки с помощью метода Ритвельда составляют 8,392, 8,387, 8,377 и 8,361 Å для образцов FeO, 2,5DyFO, 5DyFO и 10DyFO соответственно.





а) *б)*

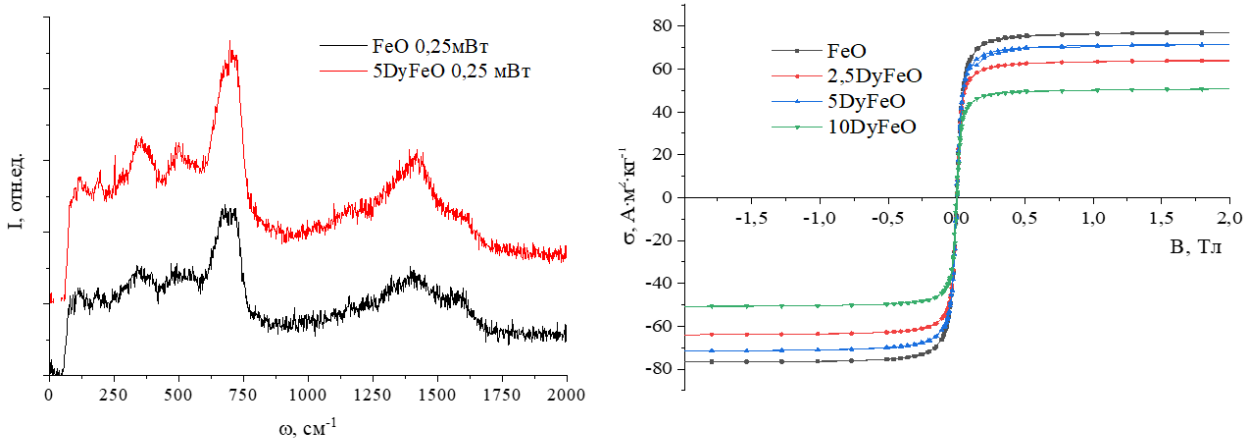
Рисунок 1 – *а*) Рентгенограммы исходного и допированного диспрозием Fe_3O_4; *б*) SEM изображение частиц Fe_3O_4

Средние размеры кристаллитов, оцененные по формуле Шеррера, составляют примерно 20,8, 20,2, 18,0 и 16,5 нм для образцов FO, 2,5DyFO, 5DyFO и 10DyFO, соответственно. Данные результаты согласуются со значениями, полученными из малоугловой рентгеновской дифракции. Такое увеличение размера кристаллитов предполагает, что кристаллы растут больше после увеличения процента допирования диспрозием. Увеличение размера частиц, по существу, является следствием эффекта, вызванного напряжением, главным образом, вызванного легированием более высокой концентрации крупных ионов Dy^{3+} в позиции ионов Fe^{3+} с меньшим радиусом. SEM–изображение наночастиц Fe_3O_4 показано на рисунке 1, б (поле зрения составляет примерно 1,5 мкм). Эти данные, предполагающие размер частиц ~ 20 нм, хорошо согласуются с данными XRD. Измерения энергодисперсионной спектроскопии (EDS) подтверждают, что приблизительно 2,45, 5,49 и 9,92 ат.% диспрозия были включены в наночастицы Fe_3O_4 во время процесса синтеза, что близко к заложенным при расчете исходных химических элементов для синтеза.

Из-за сходства рентгенограмм γ-Fe_2O_3 и Fe_3O_4 для достоверности были получены спектры комбинационного рассеяния света. На примере FO и 5DyFO представлены спектры комбинационного рассеяния наночастиц (рисунок 2, а). Пик при 350 $см^{-1}$ относятся к моду T_{2g}, а пики в районе 500 и 660 $см^{-1}$ являются характерными пиками, отнесенными к E_g и A_{1g}, соответственно [6]. При увеличении мощности лазера до 0,5 мВт и выше на спектрах комбинационного рассеяния света наблюдаются пики в районе 220 и 290 $см^{-1}$, что можно объяснить распадом Fe_3O_4 до α-Fe_2O_3, вызванным лазерным облучением.

Полевые зависимости удельной намагниченности при комнатной температуре для всех образцов показаны на рисунке 2, б. Наблюдаемая форма кривых намагниченности с практически нулевым гистерезисом свидетельствует о суперпарамагнитной природе этих наночастиц. Измеренные значения намагниченности насыщения для чистого магнетита составляет 75,6 $А·м^2·кг^{-1}$, а для образцов 2,5DyFO, 5DyFO и 10DyFO составляет 70,5, 62,4 и 49,6 $А·м^2·кг^{-1}$,

соответственно. Намагниченность насыщения уменьшается почти линейно с соответствующим увеличением атомной доли диспрозия. Снижение намагниченности насыщения при комнатной температуре, вероятно, обусловлено замещением ионов Fe^{3+} в октаэдрических позициях достаточно крупными немагнитными ионами Dy^{3+}, что приводит к ослаблению магнитного обменного взаимодействия.



а) *б)*

Рисунок 2 – а) Спектры комбинационного рассеяния FO и 5DyFO; б) Полевые зависимости исходного и допированного диспрозием магнетита

Заключение. С применением метода химического соосаждения синтезированы образцы наночастиц исходного и допированного диспрозием Fe_3O_4. Параметры кристаллической решетки составляют 8,392, 8,387, 8,377 и 8,361 Å для образцов FeO, 2,5DyFO, 5DyFO и 10DyFO, соответственно. Средний размер кристаллитов составляет около 20 нм. Исследования магнитных свойств демонстрируют их суперпарамагнитное поведение при комнатной температуре, при этом намагниченность насыщения монотонно уменьшается с увеличением процента допирования Dy^{3+}от 75,6 $А·м^2·кг^{-1}$ до 49,6 $А·м^2·кг^{-1}$. Замещение ионов Fe^{3+} более крупными ионами Dy^{3+} может в дальнейшем использоваться в качестве инструмента для настраивания магнитных, сегнетоэлектрических и магнитодиэлектрических свойств в системах наночастиц на основе магнетита.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект № Т23РНФМ-023 (Российский научный фонд, проект № 24-42-10003).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Ling D., Lee N., Hyeon T. Chemical Synthesis and Assembly of Uniformly Sized Iron Oxide Nanoparticles for Medical Applications // Acc. Chem. Res. (2015), 48 (5): 1276.

2. Reddy L.H., Arias J.L., Nicolas J., Couvreur P. Magnetic nanoparticles: design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications // Chem. Rev. (2012), 112 (11): 5818.

3. Ze Zhang, Sashi Satpathy Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite // Phys. Rev.B., (1991), 44: 13319.

4. Dedkov A., Rudiger U., Gutherodt G. Evidence for the half-metallic ferromagnetic state of Fe_3O_4 by spin-resolved photoelectron spectroscopy // Phys. Rev B. (2002), 65: 914428.

5. Huan W., Cheng C., Yang Y., Yuan H., Li Y. A Study on the Magnetic and Photoluminescence Properties of Eu^{n+} and Sm^{3+} Doped Fe_3O_4 Nanoparticles// J. Nanosci. Nanotechnol. (2012), 12: 4621.

6. Li, G., Lan, J., Li, G. Chrysanthemum-like 3D hierarchical magnetic γ-Fe_2O_3 and Fe_3O_4 superstructures: facile synthesis and application in adsorption of organic pollutants from water // RSC Advances. (2015), 5(3): 1705.

КИНЕТИКА ГИГАНТСКОГО МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА (МКЭ) В МУЛЬТИФЕРРОИКАХ. ПОИСК ОБЪЯСНЕНИЯ КОЛЛАПСА МКЭ

Морозов Е.В.[1], **Карпухин Д.А.**[1], **Коледов В.В.**[1], **Шавров В.Г.**[1], **Алиев А.М.**[2], **Гамзатов А.Г.**[2], **Таскаев С.В.**[3]

[1]*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия*

[2]*Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия*

[3]*Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия*

e-mail: evgvmorozov@gmail.com

В последние годы выходит очень большое количество публикаций, посвященных твердотельным функциональным материалам, в частности сплавам Гейслера с фазовыми переходами (ФП), которые с полным правом можно отнести к классу мультиферроиков [1-4]. Изучение механизмов, причин возникновения, эффектов взаимодействия ФП и их кинетики является актуальнейшей проблемой в связи с потенциальными применениями этих материалов в областях альтернативной энергетики при создании твердотельных холодильных систем, приборостроения, технологии сенсоров и актюаторов и других. Проблема, обсуждающая в настоящей работе, связана с особенностями протекания и кинетикой процессов в системах, где возможно взаимодействием между двумя и более ФП, происходящими в одном кристалле.

Цель работы – поиск теоретических подходов к решению этих задач в рамках феноменологической теории. Для этого предлагается в рамках феноменологического подхода Ландау, нахождение из эксперимента констант в разложении свободной энергии F по параметрам порядка, а также в использовании разложения Ландау и уравнения Ландау-Халатникова для вывода уравнения состояния и расчета скорости релаксации параметров порядка на примерах магнитоструктурного ФП 1-го рода и точки Кюри 2-го рода в сплавах Гейслера.

В работе [2] изучался магнитокалорический эффект (МКЭ) в поликристаллическом сплаве Гейслера $Ni_{50.5}Mn_{33.4}In_{15.6}V_{0.5}$ в переменном поле (см. рис. 1).

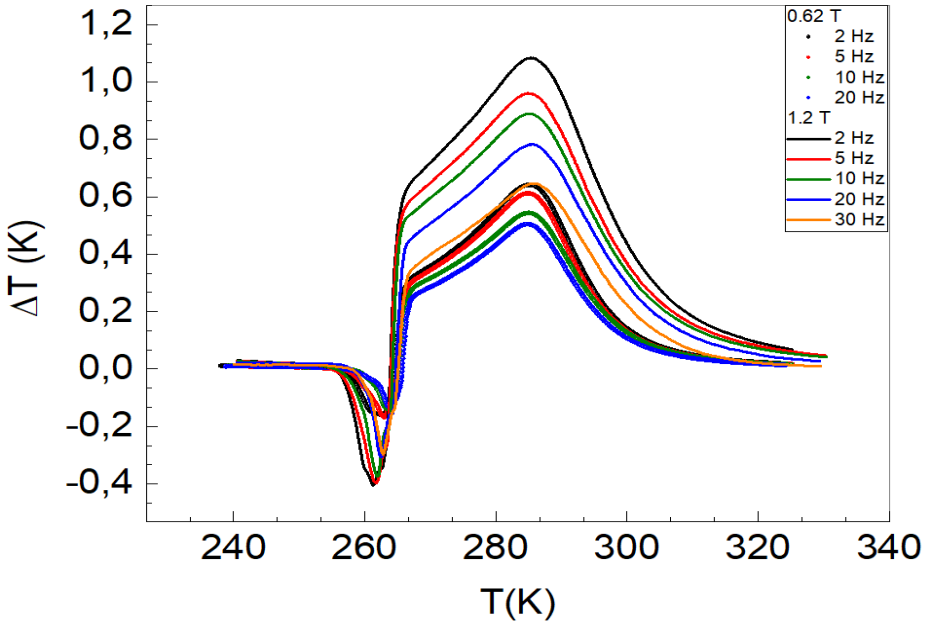


Рисунок 1 – МКЭ в сплаве $Ni_{50.5}Mn_{33.4}In_{15.6}V_{0.5}$ при внешних полях H = 0,6 и 1,2 Тл, и при частотах переменного магнитного поля f = 1-30 Гц.

Для сплава $Ni_{50.5}Mn_{33.4}In_{15.6}V_{0.5}$ точка Кюри T_C = 290К, а температуры начала и конца соответственно прямого и обратного магнитоструктурного перехода M_s = 261 К, M_f = 250 К, A_s = 258 К, A_f = 268 К. На приведенных графиках (рис.1) представлены экспериментальные зависимости величины МКЭ от температуры при разных частотах внешнего магнитного поля. Видно, что максимальные значения прямого и обратного МКЭ достигаются в точках фазовых переходов первого и второго рода. При увеличении частоты переменного магнитного поля наблюдается деградация МКЭ, называемая «коллапсом МКЭ». Причины появления и закономерности этого эффекта, как предполагают авторы, можно найти, изучив кинетику МКЭ с применением уравнения Ландау-Халатникова.

Исследования кинетики МКЭ проходит в несколько этапов:

1. Экспериментальное изучение термомеханических и магнитных свойств образцов сплавов.
2. Определение констант в разложении F по параметрам порядка: намагниченности (M) и деформации (ε). Вывод уравнений состояния мультиферроика для соответствующих параметров порядка.
3. Изучение кинетики фазовых переходов с использованием уравнений Хандау-Халатникова и определение соответствующих кинетических констант в эксперименте.
4. Изучение коллапса МКЭ, путем добавления температуры, как параметра порядка в потенциал свободной энергии Гельмгольца.

Для изучения термодинамических свойств образцов при ФП первого и второго рода, благодаря их близости, авторы предлагают использовать разложение функции свободной энергии Гельмгольца методом Ландау с параметрами порядка M – намагниченность и ε – деформация:

$$F(M,\varepsilon) = \frac{1}{2}a\varepsilon^2 + \frac{1}{3}b\varepsilon^3 + \frac{1}{4}c\varepsilon^4 + \frac{1}{2}\alpha M^2 + \frac{1}{4}\beta M^4 + \frac{1}{2}NM^2 + \frac{1}{2}B_0\varepsilon^2M^2 + \frac{1}{2}B_a\varepsilon M^2 - MH, \quad (1)$$

где a_0, a, b, c – упругие модули ($a = a_0(T - T_s)$), α_0, α, β – магнитные модули $\left(\alpha = \alpha_0(T - T_c)\right)$, N – фактор размагничивания, B_0 и B_a – коэффициенты объемной и анизотропной магнитострикции, H – внешнее поле, T – текущая температура, T_s и T_c – температуры структурного фазового перехода и точки Кюри.

Для получения термических уравнений состояния воспользуемся условием $\frac{dF}{d\eta} = 0$, где η – параметр порядка:

$$\begin{cases} a_0(T - T_c)\varepsilon + b\varepsilon^2 + c\varepsilon^3 + B_0\varepsilon M^2 + \frac{1}{2}B_aM^2 = 0 \\ \alpha_0(T - T_M)M + \beta M^3 + NM + B_0\varepsilon^2M + B_a\varepsilon M = H \end{cases} \quad (2)$$

Решение получившейся системы уравнений возможно, если из эксперимента будут найдены все коэффициенты. Значения магнитострикционных коэффициентов B_0 и B_a можно найти в литературе [3]. Для нахождения остальных коэффициентов авторами предложены оригинальные методики, прошедшие апробацию на других сплавах.

Поставленная задача по изучению кинетики взаимодействующих ФП решается с помощью уравнения Ландау-Халатникова [4]:

$$\frac{d\eta}{dt} = -\gamma\left(\frac{dF}{d\eta}\right). \quad (3)$$

Подставив (1) в (3), получим:

$$\begin{cases} \frac{d\varepsilon}{dt} = -\gamma_1\left(a\varepsilon + b\varepsilon^2 + c\varepsilon^3 + B_0\varepsilon M^2 + \frac{1}{2}B_aM^2\right) \\ \frac{dM}{dt} = -\gamma_2(\alpha M + \beta M^3 + NM + B_0\varepsilon^2M + B_a\varepsilon M - H) \end{cases} \quad (4)$$

Коэффициенты γ_1 и γ_2 в системе уравнений (4) имеют размерность $[\gamma] = \frac{1}{сек}$, и имеют физический смысл характерных частот изменения параметров порядка. Они должны быть определены по результатам сравнения теории и экспериментов.

Нахождение коэффициентов γ_1 и γ_2 должно привести к полному описанию изменения скорости параметра порядка со временем при изменение внешних полей и температуры.

Для изучения коллапса МКЭ запишем свободную энергию в виде F = F(ε, M, T):

$$F(\varepsilon, M, T) = F(\varepsilon, M) + \frac{A}{2}T^2 \quad (5)$$

Важным фактором является близость фазовых переходов. Используя условие:

$$\frac{dF}{dT} = 0,$$

получим калорическое уравнение состояния для области температур T вблизи ФП, позволяющее определить МКЭ включая его величину и знак. Получившееся выражение имеет коэффициенты, которые можно узнать из первых трех пунктов, а коэффициент A можно найти, используя линейное приближение вдали от фазового перехода.

Исследование выполнено за счет средств Российского научного фонда (проект № 22-19-00783. https://rscf.ru/project/22-19-00783/).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Zheng G. et al., Materials.16, C. 5725 (2023).
[2] A.M. Aliev, et al., Journal of Alloys and Compounds 676, 601 (2016).
[3] Buchelnikov V. D., et al., JMMM. 300, C. 459-461 (2006).
[4] Л.Д. Ландау, И.М. Халатников, ДАН СССР 96, 469 (1954).

СВЯЗАННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФЕРРОМАГНИТНОМ СПЛАВЕ ГЕЙСЛЕРА $Ni_{51-x}Mn_{33,4}In_{15,6}V_x$ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

Шавров В.Г.[1], Карпухин Д.А.[1], Кузнецов Д.Д.[1], Морозов Е.В.[1], Коледов В.В.[1], Кошкидько Ю.С.[1], Мусабиров И.И.[2], Алиев А.М.[3], Гамзатов А.Г.[3], Абдулкадирова Н.З.[3], Таскаев С.В.[4]

[1]*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия*

[2]*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия*

[3]*Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия*

[4]*ФГБОУ ВО "Челябинский государственный университет", Челябинск, Россия*

E-mail: shavrov32@mail.ru

В настоящее время очень важное место в науке и технике занимает создание и изучение новых функциональных материалов. Одними из широко исследуемых функциональных материалов являются интерметаллические сплавы Гейслера с фазовыми переходами (ФП), которые обуславливают полезные функциональные свойства. Например, термоупругий мартенситный структурный ФП в них сопровождается эффектом памяти формы (ЭПФ), а магнитные ФП сопровождаются прямым и обратным магнитокалорическим эффектом (МКЭ).

Целью настоящей работы является изучение структуры и магнитных свойств, взаимодействующих ФП, а также функциональных свойств: ЭПФ и МКЭ в переменном сильном магнитном поле в сочетающих свойства ферромагнетика и ферроэластика сплавах Гейлера семейства $Ni_{51-x}Mn_{33,4}In_{15,6}V_x$, где x=0; 0,1; 0,3; 0,5; 1, в зависимости от степени легирования ванадием - x.

Образцы слитков плавов Гейслера семейства $Ni_{51-x}Mn_{33,4}In_{15,6}V_x$, где x=0; 0,1; 0,3; 0,5; 1, были изготовлены методом дуговой плавки на холодном поду. Затем были проведены исследования ФП методом ДСК, измерения намагниченности M от температуры T, внешнего поля H, а также МКЭ по методу [1] (см. рис. 1-4).

На рис.1 изображены графики температурных зависимостей намагниченности M при воздействии разных постоянных магнитных полей H в сплавах Гейслера семейства $Ni_{51-x}Mn_{33,4}In_{15,6}V_x$ при x=1. Для малых полей (100 Э – 500 Э) дополнительно приведены кривые M(T) снятые после охлаждения в нулевом поле. Заметно сильное отличие в характере зависимости без снятия поля. Такое отличие указывает на взаимовоздействие вкладов ферромагнитного никеля и диамагнитного марганца. Также заметно, что с повышением поля ФП смещаются влево и исчезает зона магнитного насыщения. Наличие же гистерезиса в зоне точки Кюри объясняется взаимодействием структурного и магнитного ФП.

На рис.2. изображены зависимости характерных температур M_s, M_f, A_s, A_f магнитоструктурного ФП в зависимости от внешнего постоянного магнитного поля в сплавах Гейслера семейства $Ni_{51-x}Mn_{33,4}In_{15,6}V_x$ (x=1). Заметно уменьшение абсолютного значения всех температурных точек с увеличением магнитного поля, что на рис.1 проявляется, как сдвиг петли гистерезиса влево с увеличением H.

На рис.3. Изображены температурные зависимости намагниченности M при воздействии разных H в сплавах Гейлера семейства $Ni_{51-x}Mn_{33,4}In_{15,6}V_x$ при x=0.5. Сравнение рис.1 и рис. 3 показывает, что небольшая добавка ванадия (разница 0,5%) сдвигает метамагнитоструктурный ФП влево более, чем на 15 К, при этом увеличивается максимальное значение намагниченности. При воздействии малыми магнитными полями зона мартенсита сдвигается вправо по температуре.

МКЭ экспериментально изучен по методике [1], в переменных магнитных полях 0,6 и 1,2 Тл (см. рис. 4). Анализ рис.4 приводит к выводам о том, что в сплавах Гейлера семейства $Ni_{51-x}Mn_{33,4}In_{15,6}V_x$ при x=0.5 МКЭ имеет отрицательное значение в зоне магнитоструктурного ФП и максимальное положительное значение вблизи точки Кюри. Наблюдается эффект деградации МКЭ при увеличении частоты внешнего магнитного поля, получивший название «коллапс МКЭ».

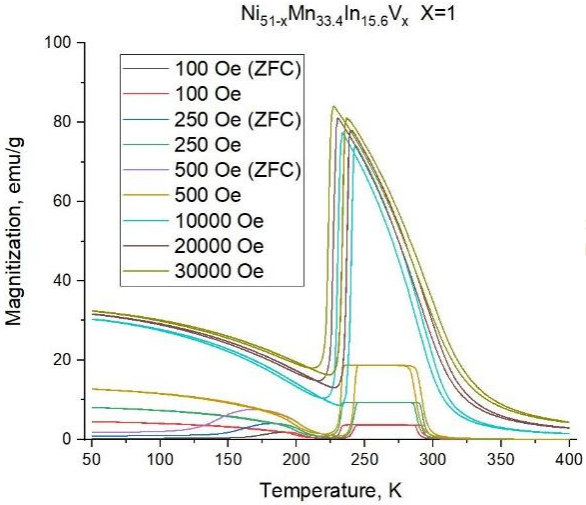


Рисунок 1 – Температурные графики зависимостей намагниченности при разных магнитных полях в сплаве $Ni_{50}Mn_{33,4}In_{15,6}V_1$

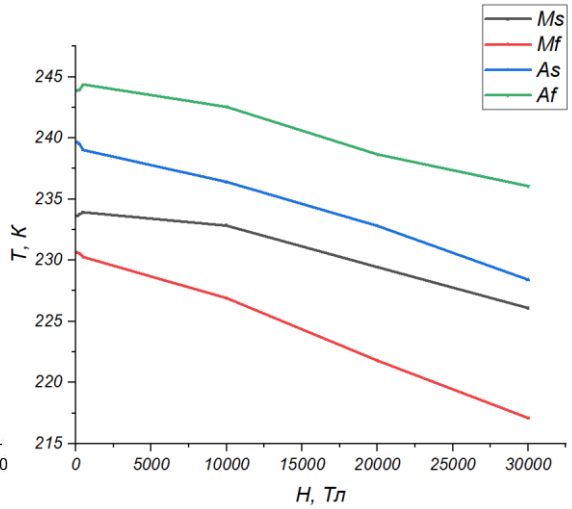


Рисунок 2 – Зависимость характерных температур магнитоструктурного ФП от поля для $Ni_{50}Mn_{33,4}In_{15,6}V_1$

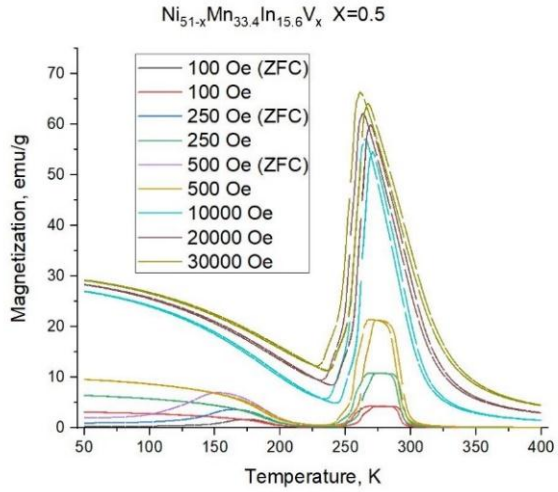


Рисунок 3 – Графики температурных зависимостей намагниченности при разных магнитных полях в сплаве $Ni_{50,5}Mn_{33,4}In_{15,6}V_{0,5}$.

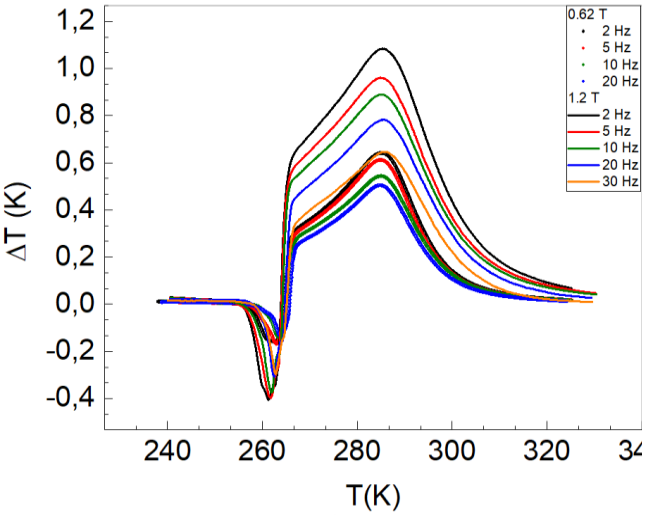


Рисунок 4 – Температурные зависимости МКЭ в $Ni_{49,5}Mn_{33,4}In_{15,6}V_{0,5}$ при H= 0,62 и 1,2 Тл при частотах f = 2 …30 Гц.

В заключение сформулируем полученные в настоящей работе следующие основные результаты:

1. Исследования с помощью СЭМ, ДСК и магнитометрии выявили во всех исследованных образцах сплавов Гейслера $Ni_{51-x}Mn_{33,4}In_{15,6}V_x$ наличие магнитного ФП типа точки Кюри и метамагнитоструктурного перехода (ММСП) первого рода, который сопровождается резким снижением намагниченности в низкотемпературной мартенситной фазе (рис. 1). Температура магнитного ФП слабо зависит от x, температура ММСП снижается при увеличении x. Магнитный ФП, как и ММСП сопровождается небольшим гистерезисом по температуре.

2. Температура ММСП весьма чувствительна к магнитному полю. Для образца $Ni_{50}Mn_{33,4}In_{15,6}V_1$ чувствительность ФП к полю составляет - 5 К/Т. (см. Рис. 2). Можно предположить, что управляемый магнитным полем ММСП приводит к ЭПФ, управляемому магнитным полем сравнительно небольшой напряженности 1-3 Тл, что весьма перспективно для создания магнитоуправляемых МЭМС и НЭМС

3. При x = 0 имеет место слияние температур магнитного ФП и ММСП. При x = 0,5 температуры ФП близки к комнатной температуре (рис. 3).

4. Прямые измерения МКЭ в переменных магнитных полях 0,62 Тл и 1,2 Тл по методике [1] показали наличие прямого МКЭ в точке магнитного ФП и обратного МКЭ в точке ММСП. Наблюдается сильное снижение МКЭ («коллапс») при увеличении частоты переменного магнитного поля от 1 до 30 Гц как вблизи магнитного ФП, так и вблизи ММСП.

5. Измерения зависимости изгибной деформации от нагрузки и температуры показали, что все исследованные сплавы семейства $Ni_{51-x}Mn_{33,4}In_{15,6}V_x$, где x=0; 0,1; 0,3; 0,5; 1, демонстрируют ЭПФ вблизи ММСП. Можно сделать вывод, что вследствие сочетания высокой чувствительности ММСП к полю и ЭПФ, данное семейство сплавов перспективно для создания магнитокалорических твердотельных охлаждающих систем и магнитоуправляемых актюаторов.

Исследование выполнено за счет средств Российского научного фонда (проект № 20-19-00745-П, https://rscf.ru/project/23-19-45040/).

ЛИТЕРАТУРА

[1] Aliev A. M., et al., J. Al. Com.676, 601–605 (2016).

СВЯЗАННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ В ФЕРРИТАХ-ГРАНАТАХ

Суслов Д.А.[1], Шавров В.Г.[1], Карпухин Д.А.[1], Морозов Е.В.[1], Коледов В.В.[1], Маширов А.В.[1], Колесов К.А.[1], Щегдов В.И.[1], Ветошко П.М.[1], Таскаев С.В.[2], Фонгратовски С.В.[1], Davaasambuu J.[3]

[1]Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

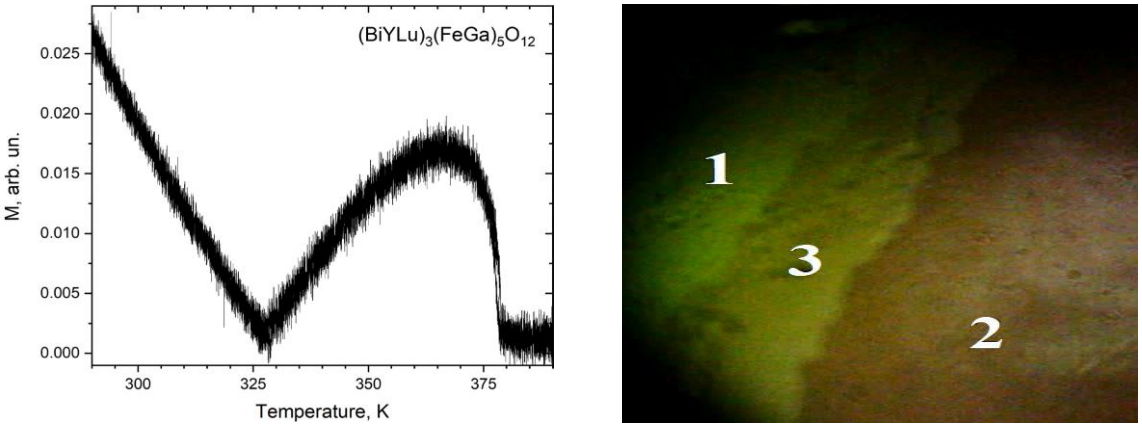
[2]ФГБОУ ВО "Челябинский государственный университет", Челябинск, Россия

[3]Institute of Physics and Technology Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar, Mongolia

E-mail: victor_koledov@mail.ru

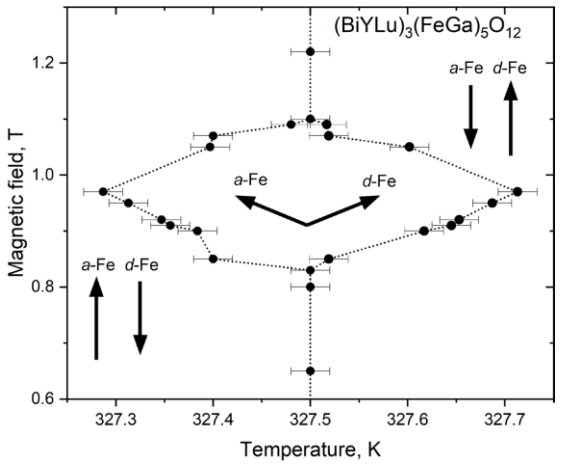
Среди мультиферроиков, то есть среди материалов, в которых проявляются два и более фазовых переходов (ФП) различной природы, в последнее время привлекают значительное внимание диэлектрические материалы, способные демонстрировать изменения свойств во внешних полях на высоких частотах [1]. Наиболее перспективными из них считаются редкоземельные ферриты гранаты. Привлекают внимание составы, демонстрирующие взаимодействующие ФП, в частности, точку Кюри 2-го рода (обуславливает прямой магнитокалорический эффект (МКЭ) и спин-переориентационный фазовый переход (СПФП) 1-го рода (обратный МКЭ), который есть следствие существования и взаимодействия в их решетке нескольких магнитных подрешеток (см. Рис. 1) [2]. Недавно, была экспериментально обнаружена новая, ранее предсказанная, так называемая, скошенная фаза (см. рис. 2) [3]. Однако, вид диаграммы ФП для новой фазы в координатах температура – поле (Т – Н) (рис.2 а) до сих пор не объяснен теоретически.

Цель данной работы – изучить связанные ФП в ферритах гранатах $(BiYLu)_3(FeGa)_5O_{12}$ и предложить физическую модель для описания фазовой диаграммы (см. рис. 2) в координатах Т-Н.

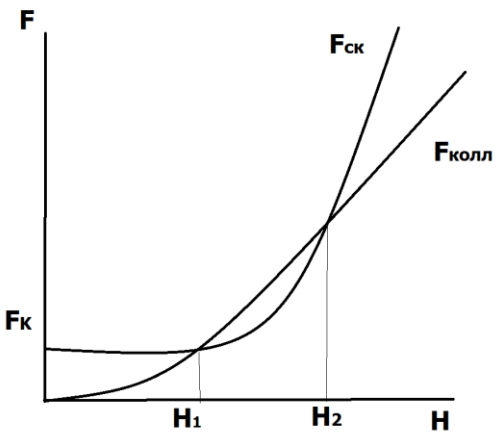


а *б*

Рисунок 1 – Магнитные ФП в пленке феррит-граната $(BiYLu)_3(FeGa)_5O_{12}$ (а) магнитные ФП: точка Кюри при 380 К и СПФП при 326 К. (б) магнитооптическая микрофотография: обнаружение скошенной фазы вблизи СПФП в пленке феррит-граната $(BiYLu)_3(FeGa)_5O_{12}$. 1 и 2 – коллинеарные фазы в градиенте температуры, 3 – скошенная фаза. [3].



а



б

Рисунок 2 – Фазовая диаграмма вблизи СПФП в пленке феррит-граната $(BiYLu)_3(FeGa)_5O_{12}$. (а). фазовая диаграмма существования неколлинеарной скошенной фазы в координатах Т-Н [3]. (б) физическая модель ССФП коллинеарная-скошенная фаза, график зависимости свободной энергии фаз от магнитного поля.

Представим свободную энергию F феррита-граната вблизи СПФП в виде:

$$F = F_K + F_{обм} + F_H\,, \tag{1}$$

где F_H – зеемановская энергия, F_K – энергия анизотропии, она проявляется в скошенной фазе, $F_{обм}$ – обменная энергия, которая в скошенной фазе связана с квадратом углового отклонения векторов намагниченности М подрешеток, а в коллинеарной фазе вычисляется в с помощью разложения Ландау свободной энергии по М в точке Кюри T_C:

$$F\text{колл} = \frac{\alpha_0(T_0-T)}{2}\mathrm{M}^2 + \frac{\beta}{4}M^4 - MH(t), \tag{2}$$

здесь, α и β – модули 2-го и 4-го порядка. Магнитная восприимчивость коллинеарной фазы равна при малых Н:

$$\frac{\partial M\,(T,0)}{\partial H} = \frac{1}{4\alpha_0(T-T_0)}\,, \tag{3}$$

а при более сильных полях с учетом члена 4-го порядка имеем М ~ $\frac{H^{1/3}}{\beta^{1/3}}$. Получаем, что, для коллинеарной фазы энергия $F_{колл}$ ~ H^2 , то есть возрастает квадратично по полю при малых полях и возрастает с полем как $H^{4/3}$ при больших Н. Энергия скошенной фазы $F_{ск}$ возрастает как H^2, но имеет добавочный положительный член F_K, связанный с анизотропией. Соотношение энергий $F_{ск}$(H) и $F_{колл}$ (H) представлено на рис. 2 б. Точки пересечения этих кривых при H_1 и H_2, это – точки переходов коллинеарная-скошенная-коллинеарная фазы. Таким образом, область существования скошенной фазы: $H_1 < H < H_2$ ограничена сверху по полю, вследствие взаимодействия ФП: T_C и СПФП.

Работа выполнена в рамках гос. задания, тема FFWZ – 0024 – 0007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Aliev A. M., et al., J. Al. Com.676, 601–605 (2016).
[2] Zvezdin, A.K.; Matveev, V.M. Sov. Phys. JETP, 35, 140–145 (1971).
[3] Suslov, D. A., Shavrov, V. G. et al. Crystals, 13(9), 1297, (2023).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ МАГНИТНЫХ АВТОКОЛЕБАНИЙ В ОБЛАСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ГАДОЛИНИИ И ПЛЕНКАХ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА

Непочатых Ю.И.[1], **Коледов В.В.**[2], **Шавров В.Г.**[2]
[1]*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, Донецк, Россия, nepo@bk.ru*
[2]*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва shavrov@cplire.ru*

Динамика магнитокалорического эффекта (МКЭ) вызывает растущий интерес [1] вместе с возрастающими перспективами его практического применения. В ферромагнетиках с ростом температуры вблизи точки Кюри вопреки уменьшению намагниченности наблюдаются увеличение магнитной проницаемости, связанное с ослаблением магнитной анизотропии, магнитострикции, с облегчением смещения границ доменов и поворота намагниченности под действием внешнего поля. В гадолинии в этой области температур также наблюдается рост намагниченности и магнитной проницаемости с увеличением внешнего поля. Вследствие этого можно предполагать формирование условий сужения петли гистерезиса в переменных магнитных полях в материалах с большими значениями магнитокалорического эффекта и возможность создания ее участка с отрицательным магнитосопротивлением. Перспективными для поиска таких эффектов выглядит наличие аномалий кривых намагничивания и магнитной проницаемости.

Вызвать большие изменения физических свойств объекта и высокого отклика сигнала на малое воздействие возможно, когда управляющий сигнал выступает триггером разблокировки потока внешней энергии через этот объект или высвобождения запасенной в нем энергии. Второе происходит в магнитных материалах со скачкообразным изменением свойств в процессе цикличного изменения их температуры или внешнего поля в более широких границах, чем интервал проявления скачка. Примером может служить генерация высокоамплитудного движения вектора намагниченности, связанного с индуцированными высокочастотным (ВЧ) полем его перескоками между близкими по энергии равновесными положениями вектора намагниченности [2]. С достижением внешнего поля, необходимого для их генерации в пленке железо-иттриевого граната (ЖИГ) при намагничивании перпендикулярным ее плоскости полем в области ориентационного перехода в состояние насыщения намагниченности скачки постоянной частоты возбуждались и поддерживались лишь малым ВЧ полем.

С целью обнаружения подобных эффектов исследуем воздействие ВЧ поля с амплитудой ~0,01 Ое, служащего также пробным сигналом измерительной установки, на гадолиний при охлаждении-нагреве в области значений внешнего поля, где обнаруживаются инверсные зависимости магнитных свойств от температуры. Использован образец гадолиния 0,4x0,5x4мм, достаточно малый для необходимого проникновения в него ВЧ поля. Постоянное поле электромагнита с включаемой при необходимости его низкочастотной (НЧ) модуляцией и ВЧ поле автодина в процессе измерений были направлены вдоль длинной оси образца. Температура измерялась прижатой к образцу термопарой медь-константан с точностью около ±1K.

На рис.1 приведены зависимости от температуры изменений частоты и глубины НЧ модуляции амплитуды автодина, магнитной проницаемости гадолиния при охлаждении и нагреве в постоянном внешнем поле 6 Ое и переменном поле 330 Hz с амплитудой 2 Ое.

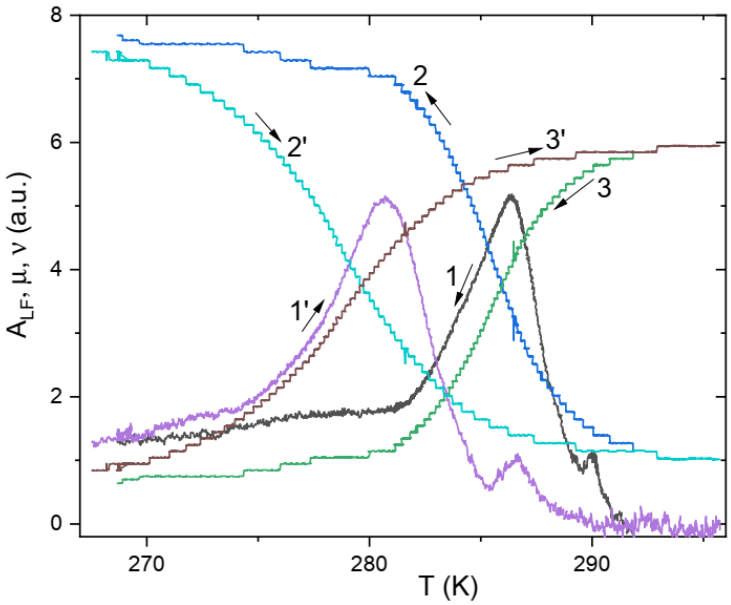


Рисунок 1 – Зависимости от температуры глубины НЧ модуляции амплитуды автодина A_{LF} (пара кривых 1 и 1'), магнитной проницаемости μ (кривые 2 и 2'), рассчитанных из частоты ν автодина (3 и 3') в постоянном внешнем поле 6 Ое при охлаждении и нагреве гадолиния.

Отметим, что все кривые демонстрируют инверсное поведение. Их изменения опережают себе подобные при смене нагрева и охлаждения. Обычно же наблюдается задержка таких изменений, в том числе в гадолинии в широком диапазоне других параметров, в частности для нашего образца - при измерении этих же величин во внешнем поле напряженностью более 200 Ое. Значения глубины модуляции A_{LF} амплитуды автодина измеряются в диапазоне частот 200÷2000 Hz. Высокие пики кривых 1 и 1' соответствуют частоте внешней модуляции поля 330 Hz и находятся по температуре в области максимума $|d\mu/dT|$ и $d\nu/dT$. Малые пики справа на кривых 1 и 1' обозначают возникающие в указанных внешних параметрах автоколебания амплитуды автодина. Они меняют свою частоту от 800 до 1500 Hz с изменением температуры, и величина малых пиков, пропорциональная амплитуде этих колебаний, круто зависит от параметра – внешнее поле. На записях в нескольких полях диапазона 30±15 Ое величины правых пиков на кривых 1 и 1' достигают величины левых. Автоколебания амплитуды автодина при этом возникают и поддерживаются без модуляции внешнего поля при прохождении соответствующих температур нагрева-охлаждения на графиках. В окрестности максимума их амплитуды они имеют достаточно постоянную частоту для стабилизации на экране осциллографа и фотографирования их картин, плавно меняющих свою форму с изменением температуры. Одна из них, приведенная на рис.2, демонстрирует искомую скачкообразную фигуру автоколебаний амплитуды автодина в области их максимального размаха.

Возникновение модуляционной неустойчивости ВЧ колебаний в образце связано, в частности, с наличием активной среды [3]. Она создается установленными внешними действиями усиленными близостью фазового перехода в гадолинии с минимальной магнитной вязкостью, нелинейными зависимостями магнитной проницаемости и намагниченности от внешнего поля, амплитуды его пульсации и частоты. Диапазон малых значений внешнего поля обнаружения автомодуляции близок величинам коэрцитивной силы. Здесь максимальны значения магнитной проницаемости образца и близкорасположенного железа сердечника электромагнита. Они вместе составляют магнитную цепь с возможным формированием отрицательного сопротивления пульсации магнитного потока. Автомодуляция амплитуды ВЧ в пленке ЖИГ [2] аналогично связана с нелинейностью зависимости намагниченности от внешнего поля и сопровождающей ее динамической бистабильностью [4] вектора намагниченности.

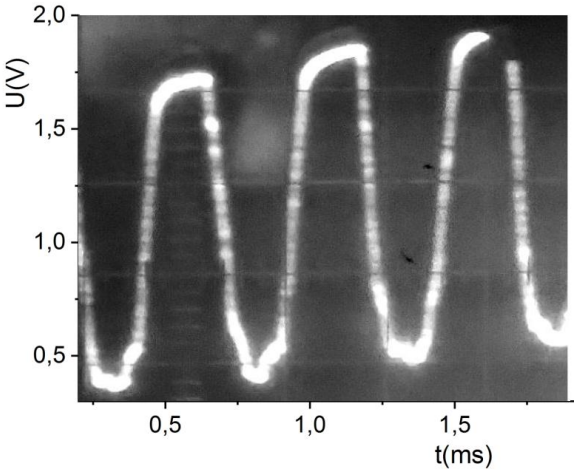


Рисунок 2 – Осциллограмма автоколебаний амплитуды автодина с образцом гадолиния во внешнем поле 27 Ое при температуре 287 К (в процессе нагрева).

В сравнении с эффектом в ЖИГ магнитные автоколебания в зоне больших значений МКЭ в гадолинии интересны в перспективе измерения их влияния на температуру образца. Для обнаружения такого влияния необходимо продолжить работу, повысив точность и скорость измерения температуры с увеличенными образцами, обеспечивая уже употребляемыми методами достаточную глубину проникновения ВЧ поля в них для развития такой же магнитной динамики.

Работа выполнена в рамках госзадания ДонФТИ им. А.А. Галкина.

1. J. Döntgen, J. Rudolph, T. Gottschall, O. Gutfleisch, D. Hägele. Energy Technol. 2018, 6, 1470 (2018).
2. Непочатых Ю.И., Коледов В.В., Шавров В.Г. В сб. трудов XIII международного семинара Магнитные фазовые переходы 17 сентября 2019 г., Махачкала с.52.
3. А.П. Кузнецов, С.П. Кузнецов, Н.М. Рыскин. Нелинейные колебания. М. ФИЗМАТЛИТ, 2002.
4. Д.И. Семенцов, А.М. Шутый. УФН, 177, 831 (2007).

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВ Fe_3O_4, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Мозжаров С.Е., Савицкий В.О.
Институт Технической Акустики НАН Беларуси, г. Витебск, Беларусь,
lkm_ita@vitebsk.by

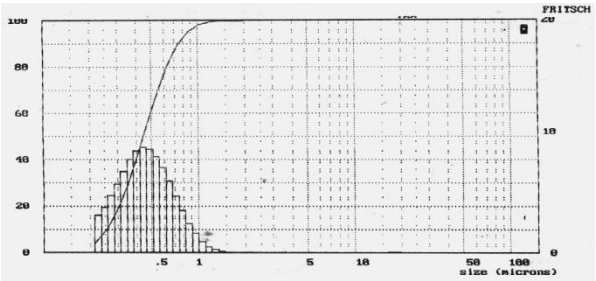
Наиболее распространенный способ получения наноразмерного порошка магнетита – методом соосаждения, в основе которого лежит процесс осаждения солей двух– и трехвалентного железа концентрированным водным раствором аммиака. Использование ультразвука при осуществлении синтеза позволяет интенсифицировать процесс получения магнитных наночастиц, и добиться монодисперсности полученного продукта. По результатам наших исследований, и по литературным данным [1-3], средний размер частиц, синтезированных методом соосаждения, составляет от 2 до 25 нм. В этой области размеров частицы магнетита при комнатной температуре находятся в суперпарамагнитном состоянии. Они характеризуются практически нулевой остаточной намагниченностью (M*r*). Такая характеристика важна для медико- биологических применений, например при транспорте лекарственных препаратов по кровеносным сосудам малого диаметра, в которых крайне нежелательна агрегация частиц. В работе [4] детально проанализированы условия транспорта магнитных носителей по кровеносным сосудам и условия их удержания магнитным полем. Сила, обусловленная приложенным внешним насыщающим магнитным полем и удерживающая носитель в кровотоке, пропорциональна объему частицы и значению её удельной намагниченности насыщения σ_s. Таким образом, для эффективного удержания частицы её размеры и значение σ_s необходимо увеличивать.

Метод жидкофазного окисления, также используемый для получения магнетита, по литературным данным, дает более крупные частицы [5]. Реакция, которая происходит при использовании этого метода, выглядит следующим образом:

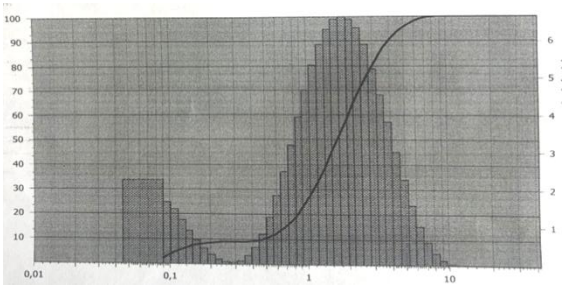
$$3FeSO_4 \cdot 7H_2O + KNO_3 + 6KOH = Fe_3O_4 + KNO_2 + 24H_2O + 3K_2SO_4.$$

Для проведения реакции $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяется воде, нагревается до 75 °С, доливаются нагретые растворы KNO_3 и КОН. Смесь нагревается до 90 °С и выдерживается при этой температуре при постоянном перемешивании. Полученный осадок черного цвета отстаивается, многократно промывается и высушивается. Средний геометрический диаметр частиц полученного этим методом порошка, определенный с помощью прибора ANALYSETTE 22 MicroTec plus фирмы «FRITSCH», равен 2,89 мкм.

Проведенная нами оптимизация данного метода предполагает использование ультразвука. При этом раствор $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ обрабатывается ультразвуком в течение двух минут, затем в течение трех минут при воздействии ультразвука доливается раствор KNO_3 и КОН. Полученный продукт осаждается в магнитном поле, многократно промывается и высушивается. Средний геометрический диаметр частиц полученного порошка равен 1,99 мкм (рисунок 1.б). На рисунке 1.а, для сравнения, приведен график Fritch–анализа порошка магнетита полученного метом соосаждения при воздействии ультразвука.



а)



б)

Рисунок 1 – Графики Fritch–анализа порошка магнетита полученного при воздействии ультразвука а) методом соосаждения , б) методом жидкофазного окисления

Для применений in vivo частицы высокодисперсных магнитных материалов должны быть покрыты биосовместимым полимером для защиты от биоразложения и предотвращения их коагуляции. Это можно сделать как в процессе получения, так и при переводе частиц в коллоидное состояние в дисперсионной среде. Применяемые покрытия можно разделить на органические (сурфактанты и полимеры) и неорганические (кремнезем, углерод, благородные металлы). Наиболее распространенными органическими покрытиями наночастиц являются декстран, полиэтиленгликоль (ПЭГ), крахмал, поливиниловый спирт, гепарин, высшие карбоновые кислоты, в том числе лимонная кислота [6,7]. Помимо защиты от агрегации, окисления, кислотной и щелочной коррозии покрытие может играть роль спейсера для присоединения фармацевтических агентов или биомолекул к магнитному носителю. Благодаря покрытию можно модифицировать поверхность наночастиц различными функциональными группами: азидо-, амино-, карбоксильными, сульфгидрильными, гидроксильными, имидными и другими, что позволяет ковалентно связывать наночастицы с биомолекулами или лекарственными средствами. Дополнительной важной функцией покрытия наночастиц является повышение их биосовместимости. Проектирование и разработка простых и воспроизводимые методов модификации поверхности магнитных наночастиц преследует две цели:

- получение покрытий, которые легко растворяются в жидкости носителе при высоких концентрациях для получения магнитных жидкостей;

-.получение покрытий которые позволяют контролировать взаимодействие частиц с широким спектром простых или сложных молекул, для получения нового продукта, сочетающего в себе магнитные свойства частицы с функциональными возможностями того или иного модификатора.

Реализуя первую цель полученный порошок Fe_3O_4 пептизировался 20% раствором хлорной кислотой ($HClO_4$) при воздействии ультразвука. Среднеарифметический диаметр частиц полученного магнетита составлял 1.1 мкм. Исследование сидементационной устойчивости данного порошка проводилось на фотоколориметре КФК-3. Суспензия порошка в воде сохраняла устойчивость в течение 14 суток, суспензия исходного порошка оседала через 12 часов.

Реализуя вторую цель, проводилось покрытие порошка полученного с использованием ультразвука поливиниловым спиртом с глютаровым альдегидом, как сшивающим агентом. Для этого в ПВС раствор добавлялся порошок магнетита, а затем, при воздействии ультразвука последовательно добавлялся 25% глутаровый альдегид и серная кислота. Твердая фаза осаждалась в магнитном поле, жидкость сливалась. Осадок промывался этиловым спиртом, затем дистиллированной водой и сушился под вакуумом. Порошки модифицированные ПВС с глютаровым альдегидом исследовались на дифференциальном сканирующем калориметре STA 449F фирмы «NETZSCH». Полученные кривые термогравиметрического анализа (ТГ) показывающие изменение (уменьшение/увеличение) массы образцов при нагревании/охлаждении а также кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), отражающие тепловые эффекты (экзопики вверх, эндопики вниз),

вызванные химическим и фазовыми превращениями образцов в ходе нагрева/охлаждения представлены на рисунке 2. Потеря массы составила 15 %.

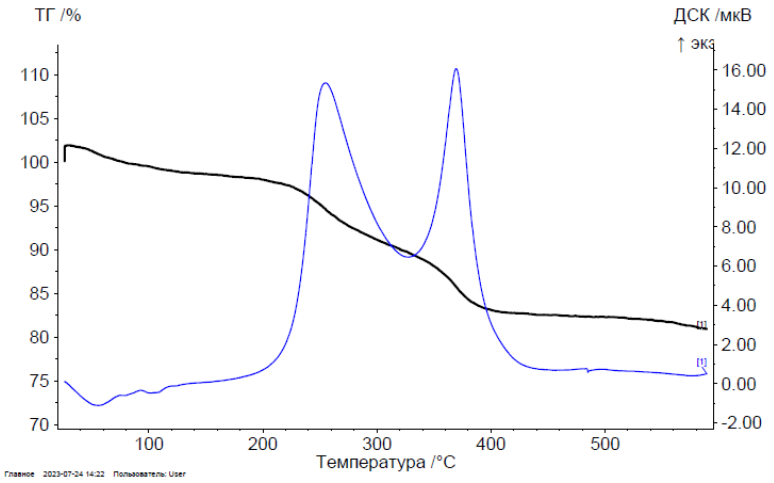


Рисунок 2 – Кривые ДСК и ТГ для порошка Fe_3O_4модифицированного ПВС с глютаровым альдегидом

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Николаев, В.И. Об оценке размеров наночастиц с помощью эффекта Мессбауэра / В.И. Николаев, А.М. Шипилин, И.Н. Захарова //Физика твёрд. тела. – 2001. – Т. 43, №. 8. – С. 1455–1457.

2. Thach, C.V. Size Controlled Magnetite Nanoparticles and Their Drug Loading Ability/ C.V. Thach, N.H. Hai, N.Chau // Journal of the Korean Phys. Soc. – 2008. – V. 52, №. 5. – P. 1332–1335.

3. Шут, В.Н. В.Ф. Морфология и дисперсность порошков магнетита, полученных при воздействии ультразвука/ В.Н.Шут, С.Е.Мозжаров, В.Ф. Куксевич - Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. . – 2019. – № 4. – С. 96-100.

4. Шпак, А.П. Нанокомпозиты медико-биологического назначения на основе ультрадисперсного магнетита // А.П. Шпак [и др.]- Физикохимия наноматериалов и супрамолекулярных структур. – Киев: Наук. думка, – 2007. – Т.1. С. 45 – 87.

5. Юртов Е.В., Мурадова А.Г., Зайцева М.П.; РХТУ им. Менделеева. Способ получения магнетита. Патент № 2620422 РФ, МПК-2015.01 С1; Заявл.05.07.2016; Опубл. 25.15.2017, Бюл.№15

6. Ito, Akira Medical Application of Functionalized Magnetic Nanoparticles / Akira Ito [et al.] // Journal of bioscienceand bioengineering. – 2005. –Vol. 100, № 1. – P. 1–11.

7. Pankhurst, Q.A. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine - Topical review // Q.A. Pankhurst [et al.] // J. Phys.D: Appl. Phys. – 36. – 2003. – R167–R181.

RELATIONSHIPS «COMPOSITIONS – STRUCTURES – FERROELECTRIC AND MAGNETIC PROPERTIES» FOR PEROVSKITE-LIKE COMPOUNDS

Geguzina G.A.
Research Institute of Physics of Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia.
geguzina@sfedu.ru

The schemes of the general relationships “composition – structure – properties” acting during search, preparation and study of the complex oxides with the oxygen-octahedral structures, have been constructed [1]. It has been suggested for different direct correlations between their chemical compositions, crystalline structure parameters and ferroelectric and different magnetic properties values constructions to apply the unstrained (free) interatomic bond lengths as a composition argument, and their strains as a structure argument, calculated on their structure quasi-elastic [2–5] or a geometric [6] model bases. Four perovskite-like structural families of complex oxides with structures of perovskite (Per), binary ABO_3 compositions and with more complex compositions, Bi-contained layered perovskite-like (BLPL) of $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3m+3}$ type with different *m* values, tetragonal tungsten bronze (TTB) of $A_6B_{10}O_{30}$ type, and pyrochlore (Pir) of $A_2B_2O_7$ type, having also more complex compositions, are considered. Some of their representatives experience special phase transitions that give rise to interesting for practice ferroelectric and/or magnetic properties. The search for new representatives of these families in question has been ongoing for several decades, but it was not always successful.

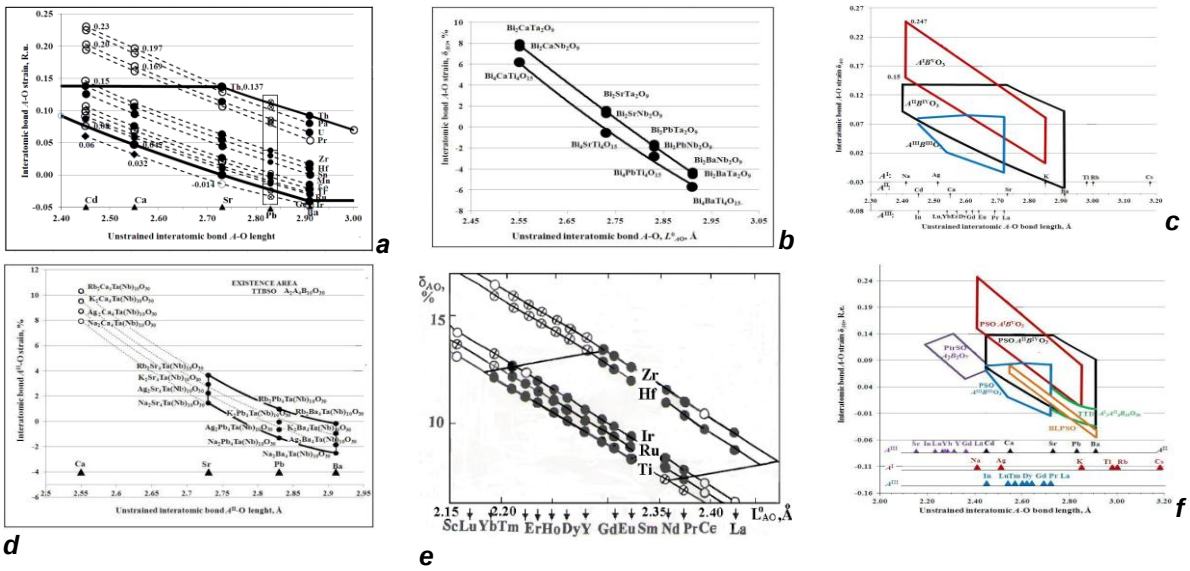
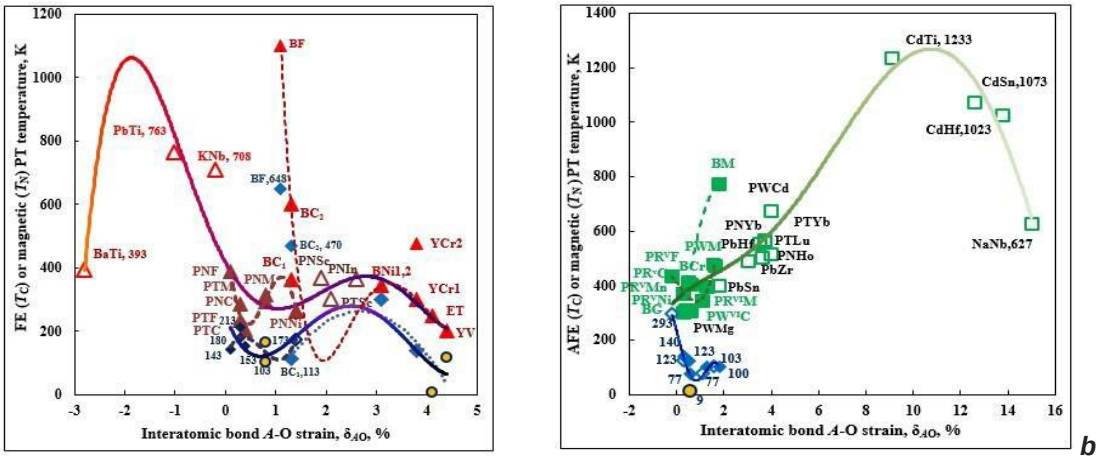


Figure 1 – Some EAs of the complex oxides with different perovskite-like structures: Pers with compositions of $A^{II}B^{IV}O_3$ type (***a***); BCLPL of two types (***b***); pers of all binary composition types (***c***); TTB (***d***); pirs of $A_2^{III}B_2^{IV}O_7$-type (***e***) and all perovskite-like structures (***f***). *Filled circles* – known oxides, *empty ones*– hypothetic compositions and crossed out circles - unformed compounds. Thick lines – EA bounds.

For construction of their existence areas (EAs) we applied concepts of the perovskite structure quasi-elastic model, the main operating variables of which are the unstrained interatomic bond *A*-O lengths, L^0_{AO}, the same but strained ones, L_{AO}, and the interatomic bond *A*-O strains as result: $\delta_{AO} = (L_{AO} - L^0_{AO})/L^0_{AO}$. Constructed here EA by values L^0_{AO} (*abscises*) and δ_{AO} (*ordinates*), some of which are for sample (Figure 1), show that not every possible combination of atoms *A* and *B* must result in the complex oxide composition that can exist in one of these structures. The equations of the lower, upper and lateral boundaries of these EAs [7] have been determined, by which it is possible to determine what new composition of a certain type can be formed in each structure at normal pressure. General rules for the formation of complex oxygen-octahedral structures have been established [4].

However, not all constructed EAs have been widely published and it is necessary to fill this gap, especially since their EAs can also help answer the question of the formation of solid solutions between representatives of these different structures.

Known multiferroics (MFs), binary and ternary oxides with a perovskite structure, that undergo successive phase transitions (PTs): ferroelectric (FE) or antiferroelectric (AFE) - at the Curie temperature, T_C, and ferromagnetic (FM), antiferromagnetic (AFM) or ferrimagnetic (FIM) - at the Néel temperature, T_N, are considered. We assumed that the same structure parameters can influence the temperature of different phase transitions. Similar dependences of the T_C, T_N and their difference T_C-T_N values on the interatomic bonds *A*-O strains in their structures, δ_{AO}, are constructed. Previously, we have constructed correlations between δ_{AO} and temperatures T_C of classical FE and AFE perovskites without any magnetic PTs [7], as well as correlations between the strains of interatomic *A*-O bonds and temperatures T_C, and for MFs T_N and the difference T_C-T_N [8, 9]. These correlations show especially for binary perovskites, that the temperatures of their various PTs and the difference between them depend in a certain way on their δ_{AO}. Some generalized (combined) diagrams of the logical relationship between the strains δ_{AO} and FE or AFE PTs temperatures T_C together with T_N of the corresponding magnetic PTs (Fig. 2, *b*), and their difference, T_C-T_N, were obtained.



a ***b***

Figure 2 – Combined diagrams (δ_{AO}, T_C) for binary and ternary classical **ferroelectrics and multiferroics with first ferroelectric** PTs (***a***) or classical **antiferroelectrics and multiferroics with first antiferroelectric** PTs (***b***). *Legend:* binary and ternary classical FEs - *empty triangles;* classical AFEs – *empty squares,* first FE PTs temperatures of MFs - *filled triangles;* first AFE PTs temperatures of MFs – *filled squares,* while every magnetic PT of MFs - FM (*filled circles*); AFM (*filled rhombuses*); FIM (*empty rhombuses*). *Abbreviations* are P - Pb^{II}, N - Nb^{V}, T - Ta^{V}, C - Co^{III} and F – Fe^{III}, B – Bi, et al. Each dependence drawn is a polynomial of degree 4.

The same interatomic bond *A*-O strain, δ_{AO}, is used by us as arguments of the structure of known binary and ternary perovskite oxides to establish correlations between them and the temperatures of their FE, AFE, and magnetic phase transitions. There are two minima on the T_C dependence and a maximum on the T_N dependence (See Fig. 2, *a*) for MF with the first FE PTs at points corresponding to $PbNb_{0,5}Co_{0,5}O_3$ (PNC), $PbTa_{0,5}Co_{0,5}O_3$ (PTC), $PbTa_{0,5}Fe_{0,5}O_3$ (PTF) and $PbNb_{0,5}Ni_{0,5}O_3$ (PNNi), due to $PbNb_{0,5}Co_{0,5}O_3$ which the T_C-T_N is sharply reduced. The results can be used in the construction of new systems of solid solutions involving binary or ternary MFs. At the same time, for MFs with the first AFE PTs, such an effect is not observed (See Fig. 2, *b*), and for which this difference only grows.

Thus, it is shown (Fig. 3, *a*) that the change δ_{AO} areas for classical FE and the first FE PTs of multiferroics are different in their length and do not overlap in any way, just like the δ_{AO} change areas for classical AFEs and the first AFE PTs of the corresponding MFs. The temperatures of the T_C of classical FE and first FE PT of multiferroics (See Fig. 3, a, the left curve) and the T_C of classical AFE and first AFE PTs of multiferroics (See Fig. 3, a, the right

curve) PT correlate well with the δ_{AO} values. After the T_C maximum for $PbTiO_3$, it drops rather quickly (Fig. 3, *b*) with increasing δ_{AO} for multiferroics from $BiCoO_3$ to $EuTiO_3$, as, incidentally, did their T_N.

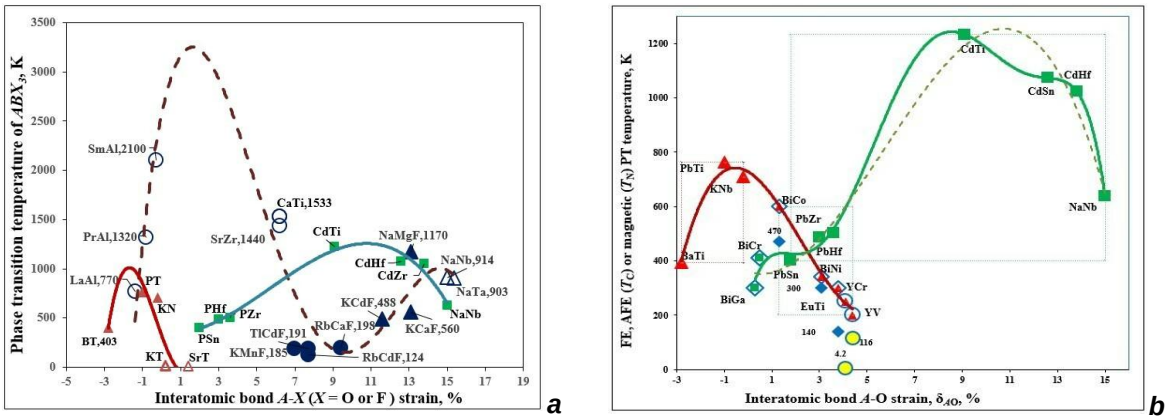


Figure 3 – Correlations between PTs temperatures of oxides and fluorides ABX_3 depending on the δ_{AO}, where the rotational PTs temperatures are shown: φ-type (for oxides *empty circles*, for fluorides: *black ones*) and
ψ-type (for oxides *empty triangles*, for fluorides *black ones*), as well as temperature dependences of ferro- (*triangles*) and antiferroelectric (*squares*) PTs as a function of interatomic bonds *A-X* strains – ***a,***
and two joint dependences of temperatures of the classical ferroelectrics (*triangles*) and first ferroelectric PTs (*triangles inside blue rhombuses*) of the corresponding multiferroics as well as classical AFE PT (*squares*) and first AFE ones of the corresponding MFs (*squares inside rhombuses*) on their δ_{AO} values. – ***b.***

When searching for new compounds of any families under consideration (See Fig. 3, *b*), we can assume that these new compounds may be close in their properties to FE or AFE or magnetic PTs, if their calculated δ_{AO} fall into the corresponding area of their changes. Similar diagrams were constructed for other considered perovskite-like families of complex oxides. The dependences on the values δ_{AO} of different properties of considered compounds of have also been studied. However, questions remain regarding some features of such dependences not only for individual compounds, but also for solid solutions [10] based on them.

This research is financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State assignment in the field of scientific activity, Southern Federal University, 2023, Project No. FENW-2023–0015).

REFERENCES

1. Geguzina G. A. //Phisitcheskie osnovy priborostroeniya. 2018. Vol. 7, P. 72-79. *In Russian*.
2. Sakhnenko V. P., Fesenko E. G., Shuvaev A. T., Shuvaeva E. T., Geguzina G. A. //Crystallography. 1972. Vol. 17. P. 316-322. *In Russian*.
3. Geguzina. G. A., V. P. Sakhnenko. // Crystallography Reports, 49. 15 (2004).
4. Geguzina G. A. // J. of Advanced Dielectrics. 2020. Vol. 10, 2060019(1–13).
5. Geguzina G. A., Fesenko E. G., Shuvaeva E. T. //Ferroelectrics. 1995. Vol. 167. P. 311-315.
6. Geguzina G. A., Cherner Ya. E. // Izv. AN SSSR. Ser. Fizitch. 1991. Vol. 27. P. 1881-1886.
7. Geguzina G. A. // Ferroelectrics. 2020. V. 559. P. 7-11.
8. Geguzina G. A. // Ferroelectrics. 2020. V. 568. P. 85-94.
9. Geguzina G. A., Popova I. G. // Ferroelectrics. 2022. V. 590. P. 110-122.
10. Geguzina, G. A., Popova I. G., Panich A. E. // J. of Advanced Dielectrics. 2021. V. 11, P. 2160022(1-9).

«ТЁМНЫЕ» СОСТОЯНИЯ В СПИН-ВОЛНОВОЙ ЭЛЕКТРОДИНАМИКЕ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ

Сухорукова О.С.[1,2], Тарасенко А.С.[2], Тарасенко С.В.[2], Шавров В.Г.[3]
[1]*Физико-технический факультет, Донецкий государственный университет, 283001 Донецк, Россия*
[2]*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, 283048 Донецк, Россия*
[3]*Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, 125009 Москва, Россия*

Для полуоткрытой волноведущей слоистой структуры (в том числе и для уединённой границе раздела сред) предложен критерий формирования связанных состояний в континууме («тёмных» состояний), в основе которого лежит введённое авторами представление об ***особой поверхностной волне.*** Продемонстрированно адекватность этих представлений на конкретных примерах спин-волновой электродинамики и акустике магнитных гетероструктур.

На примере слоя оптически прозрачного магнитного диэлектрика между двух идентичных анизотропно проводящих метаповерхностей (а также конечной одномерной сверхрешетки с таким элементарным периодом) изучены особенности резонансного фотонного прохождения, связанные с гибридизацией двух независимых механизмов формирования коллапса резонанса Фано: гиротропии и пространственной дисперсии. В частности показано, что возникновение в спектре излучения радиационных поляритонов интерференционного типа “темных” состояний с нулевой радиационной шириной может сопровождаться подавлением эффекта полной электромагнитной прозрачности слоя, который характерен для двухмодовой модели образования данного типа связанных состояний в континууме. При этом одновременно возникающая в слое радиационная поляритонная мода для фотонного кристалла рассматриваемого типа может стать сверхизлучательной, что приведет к практически полному фотонному отражению.

Гибридизация магнитоупругого и неоднородного обменного взаимодействий может приводить к формированию интерференционного типа связанных состояний в спектре излучения вытекающих поверхностных магнонных поляронов. В окрестности таких “темных” состояний их радиационная ширина может быть сколь угодно малой (“суперрезонанс”), вследствие чего для падающей извне на магнитный слой квазиплоской (или квазигармонической) упругой волны неограниченно (в бездиссипативном приближении) увеличивается продольный эффект Шоха (или Вигнеровское запаздывание), подавляются эффекты нулевого рассеяния поля падающей и расщепления формы отраженной волн.

Финансирование

Исследование роли гибридизации эффектов пространственной дисперсии и гиротропии на электромагнитную прозрачность слоя с одним открытым каналом фотонного рассеяния выполнено при поддержке Минобрнауки РФ за счет государственного задания ФГБНУ “Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина” бюджетная тема. Исследование на примере конечной одномерной сверхрешетки возможности существования в этих условиях случае дополнительных механизмов формирования сверхизлучательных мод выполнено при поддержке РНФ, грант номер 20-19-00745-П.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ ЦТС В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

Панич А.А., Дыкина Л.А., Малыхин А.Ю., Скрылёв А.В., Панич Е.А., Зацерклянный О.В., Гореленко К.А., Гончаров М.А., Бабанов М.А.
Институт высоких технологий и пьезотехники ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия, panich@sfedu.ru

Введение

При проектировании пьезоэлектрических преобразователей необходимо обращать внимание на ключевые характеристики пьезокерамических материалов [1-5]. К ним относятся: относительная диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$), тангенс угла диэлектрических потерь ($\mathrm{tg}\delta$), пьезомодули (d_{31}, d_{33}), коэффициенты электромеханической связи (k_{31}, k_{33}, k_p), механическая добротность (Q_m) и скорости звука (V_1^E, V_3^D). Совокупность перечисленных параметров позволяет судить о применимости определённого материала в конкретном виде преобразователя. Целью данного исследования являлось получение сведений об изменении ключевых электрофизических параметров (ЭФП) пьезоматериалов, выпускаемых в НКТБ «Пьезоприбор» ЮФУ под воздействием высоких и низких температур.

Эксперимент

Для оценки основных параметров исследуемых пьезокерамических материалов были сформованы и спечены цилиндрические блоки диаметром 15 мм и высотой 20 мм. Каждый блок подвергался шлифовке и распиловке на образцы в форме дисков диаметром 10 мм и высотой 1 мм. В качестве электродов использовалось вожженное серебро. Образцы были поляризованы и выдержаны не менее двух недель. Основные электрофизические параметры были измерены при нормальных условиях и рассчитаны, согласно методикам, ОСТ 11 0444-87 [6]. Результаты измерений абсолютных значений ЭФП при нормальных условиях представлены в таблице 1. Приведённые в статье результаты являются усреднёнными для партии образцов с исключением максимального и минимального значений статистической выборки.

Таблица 1 – электрофизические параметры исследуемых образцов при нормальных условиях

Материал	tgd, %	e_{33}^T/e_0	$\lvert d_{31}\rvert$, пКл/Н	K_p	V_1^E, м/с	Q_m	ρ, г/см^3	$T_к$, °C
ЦТС-19	1,7	1966	211	0,5	2811	60	7,4	290
ЦТС-21	1,8	544	48	0,27	3531	170	7,5	400
ЦТС-СТ-3	0,4	1618	170	0,52	3060	800	7,7	290
ЦТС-83Г	1,5	1634	156	0,5	2864	80	7,4	340
ПКП-31	0,5	1080	125	0,66	3094	1800	7,6	325

Каждая партия образцов материала была поделена на равное количество, одна половина проходила испытания по определению электрофизических параметров под воздействием низких температур, вторая половина – под воздействием высоких температур. Понимание данных зависимостей позволяет судить о рабочем температурном диапазоне пьезокерамических материалов [6-7]. Все измерения электрофизических параметров под воздействием низких температур производились в изолированной вакуумной камере в среде жидкого азота. В непосредственной близости от измеряемого элемента находилась контрольная термопара, фиксирующая температуру в камере на момент измерения. Все измерения под воздействием низких и высоких температур выполнены и рассчитаны по методикам, ОСТ 11 0444-87, как и в случае с измерением абсолютных значений. Анализ полученных зависимостей основных электрофизических параметров от температуры относительно значений, измеренных при нормальных условиях, представлен в сводной таблице 2.

Таблица 2 – уходы электрофизических параметров исследуемых пьезокерамических материалов в зависимости от температуры

Материал	T, °C	-190	-175	-150	-125	-100	-75	-50	-25	0	25	50	75	100	125	150	175	200	225	250	275	300
	Параметр	Уход от нормального значения, %																				
ЦТС-19	tgd	47	56	58	47	33	18	9	6	5	1	0	-3	-8	-20	-23	-30	-33	-36	-28	-13	15
	e_{33}^T/e_0	-61	-55	-46	-35	-29	-21	-16	-11	-2	1	10	16	24	34	45	61	81	109	149	224	375
	d_{31}	-52	-44	-34	-22	-19	-13	-8	-6	-1	0	1	5	8	9	10	15	19	23	26	26	15
	K_p	-14	-11	-8	-5	-3	-2	-1	0	0	0	0	1	0	-2	-3	-4	-7	-11	-16	-22	-32
	Q_m	27	10	-10	-10	-11	-6	-4	-3	-3	0	-3	-5	-8	-9	-7	1	10	16	24	35	39
ЦТС-21	tgd	-42	-18	-15	-13	-11	-8	-5	-3	-1	0	3	6	11	21	15	-2	-15	-39	-70	-85	-91
	e_{33}^T/e_0	-44	-41	-35	-31	-27	-22	-17	-11	-6	1	7	13	20	29	37	49	63	75	100	125	166
	d_{31}	-43	-41	-34	-28	-22	-17	-12	-3	0	3	5	6	18	19	20	26	32	43	48	57	70
	K_p	-25	-23	-21	-16	-12	-7	-6	0	2	4	5	6	7	7	8	9	10	11	11	11	11
	Q_m	49	28	3	2	-2	-1	-1	0	-1	2	-2	-1	-1	-3	0	4	11	18	23	25	27
ПКП-31	tgd	319	244	111	27	-25	-62	-67	-53	-23	3,5	4	30	98	139	222	305	310	540	622	780	920
	e_{33}^T/e_0	-43	-37	-32	-28	-25	-23	-19	-14	-9	0	7	14	32	49	76	101	126	152	201	284	381
	d_{31}	-27	-21	-16	-11	-11	-10	-6	-4	0	0	4	8	17	24	30	32	32	33	21	18	-1
	K_p	-2	-1	0	0	1	2	2	1	1	0	0	0	0	0	-2	-5	-10	-14	-26	-35	-51
	Q_m	-88	-87	-87	-82	-72	-44	-15	-3	0	5	16	12	0	-26	-42	-48	-62	-70	-72	-75	-78
ЦТС-СТ-3	tgd	1400	1225	1107	803	581	287	122	19	-4	1	94	156	251	345	455	590	699	920	1168	3301	1950
	e_{33}^T/e_0	-57	-50	-43	-30	-22	-15	-11	-6	-2	1	14	24	40	55	76	91	139	206	306	729	1025
	d_{31}	-35	-27	-24	-18	-13	-7	-5	-2	0	0	4	8	13	17	23	22	33	42	61	36	6
	K_p	-14	-9	-6	-2	0	0	0	0	0	-2	-2	-3	-4	-5	-9	-11	-11	-12	-17	-22	-50
	Q_m	-90	-88	-87	-84	-81	-76	-67	-45	-8	0	39	55	41	35	4	0	-16	-21	-38	-61	-90
ЦТС-83Г	tgd	137	129	104	82	51	22	11	5	1	0	-4	-8	-10	-14	-17	-20	-19	-11	-1	44	78
	e_{33}^T/e_0	-65	-60	-45	-33	-25	-20	-10	-6	-2	1	6	13	17	21	31	36	45	63	84	120	161
	d_{31}	-60	-54	-40	-25	-15	-10	-4	-1	0	0	2	3	6	7	8	9	10	12	18	26	33
	K_p	-27	-25	-13	-5	-2	-1	0	0	0	0	0	-1	-2	-4	-5	-8	-9	-11	-10	-12	-14
	Q_m	-22	-33	-37	-34	-31	-20	-12	-4	-2	0	-2	-1	0	0	4	11	23	30	34	34	27

Обсуждение результатов

Подводя итог проведённой работы, следует отметить необходимость использования выявленных аномалий в электрофизических параметрах пьезокерамических материалов системы ЦТС, выпускаемых в НКТБ «Пьезоприбор»

ЮФУ. Так, например, по совокупности температурных зависимостей, наиболее стабильно ведёт себя ЦТС-21 как в области высоких температур, так и в области низких температур. При относительно невысоких абсолютных значениях электрофизических параметров, данный материал может быть полезен в условиях частых температурных перепадов. Пьезокерамические материалы ЦТС-19 и ЦТС-83Г могут использоваться под воздействием повышенных температур, сохраняя высокие эксплуатационные характеристики. ЦТС-СТ3 и ПКП-31 имеют значительные относительные уходы электрофизических параметров, но в абсолютном значении это не вносит существенного влияния на работоспособность устройств как под воздействием высоких, так и под воздействием низких температур.

Настоящее исследование позволило изучить температурные зависимости электрофизических характеристик материалов системы ЦТС и сделать выводы об их применимости в различных, в том числе экстремальных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации: государственное задание в области научной деятельности, проект № FENW-2022-0033.

ИСТОЧНИКИ

1. Инновационные технологии для биомедицинского применения / А.Е. Панич, А.А. Панич, С.Н. Свирская, А.Ю. Малыхин, А.В. Скрылёв, Е.С. Алексюнин, Е.А. Панич // Генетика - фундаментальная основа инноваций в медицине и селекции : Материалы VIII научно-практической конференции с международным участием. Ростов-на-Дону - Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2019. – С. 175-179. – EDN VHVENI.

2. Применение современных функциональных материалов в пьезотехнических устройствах / Л. А. Дыкина, А. Ю. Малыхин, А. А. Панич, А. В. Скрылев // Современные проблемы радиоэлектроники : Материалы XXIII Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. / Отв. редактор Ф.В. Зандер. – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2022. – С. 548-554. – EDN EYWQZF.

3. Отечественные пьезокерамические материалы для сенсорных приборов и систем / А. А. Панич, Е. С. Алексюнин, Л. А. Дыкина [и др.] // Сенсорное Слияние-2021 : III Всесоюзный Конгресс по сенсорному приборостроению. Тезисы докладов, Санкт-Петербург - Кронштадт, 27–28 мая 2021 года / Под редакцией Г.Я. Буймистрюка. – Санкт-Петербург - Кронштадт: Центральный научно-исследовательский институт управления, экономики и информации Росатома, 2021. – С. 11. – EDN OARZXN.

4. В.Ю. Тополов, А.Е. Панич Физика сегнето- и пьезоэлектриков // Учеб., Ростов-на-Дону, 2009.

5. Сегнетомягкий пьезокерамический материал на основе ЦТС, электрофизические и механические свойства в широком диапазоне температур / В. В. Немыкин, А. И. Бурханов, А. Е. Панич [и др.] // Инженерный вестник Дона. – 2021. – № 12(84). – С. 92-105. – EDN DDHFNT.

6. Отраслевой стандарт «Материалы пьезокерамические. Технические условия», ОСТ 11 0444-87.

7. Electrophysical and mechanical properties of PZT-based soft ferroelectric material in wide range of temperatures / A. V. Skrylev, A. I. Burkhanov, G. M. Akbaeva & L. A. Dykina // Ferroelectrics, 2019, 538:1, 146-153, DOI: 10.1080/00150193.2019.1569997

8. Properties of PZT-Based Piezoelectric Ceramics Between-150 and 250°C/ Matthew W. Hooker //Lockheed Martin Engineering & Sciences Co., Hampton, Virginia, 1998

PECULIARITIES OF THE IMPURITY DISTRIBUTION IN FERROELECTRIC LAYER-DOPED TGS - TGS + Cr CRYSTALS

Tolstikhina A.L.[1], Gainutdinov R.V.[1], Lashkova A.K.[1], Zolotov D.A.[1], Roshchin B.S.[1], Shut V.N.[2], Mozzharov S.E.[3], Kashevich I.F.[4]

[1]Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, Russia, e-mail: admir@crys.ras.ru

[2]Vitebsk State Technological University, Vitebsk, Belarus

[3]Institute of Technical Acoustics of the NAS of Belarus, Vitebsk, Belarus

[4]Vitebsk State University named after P.M. Masherova, Vitebsk, Belarus

e-mail:kashevich@tut.by

In the last two decades, influenced by the success of semiconductor superlattice and quasi-matching (SHG) theories, the ferroelectric superlattice has become a hot topic in materials science and photoelectronics. Ferroelectric superlattices can consist of two types of ferroelectric materials or of ferroelectric and non-ferroelectric materials, composed alternately layer by layer, forming so-called heterostructures [1,2]. However, most of them consist of the same type of material, such as single crystals, in which the domain structure is modulated, for example, by periodic external influences or changes in the concentration of dopant impurities.

All physical properties associated with a third-rank tensor in a superlattice will be modulated by domains, while the properties associated with even-rank tensors remain constant. It is precisely the modulated physical properties that make such a material particularly favorable for use in nonlinear optics and acoustics. Properties described by the odd-rank tensor, such as nonlinear optical coefficients, electro-optical coefficients, and piezoelectric coefficients, are no longer constant in the crystal: instead, they change sign from the positive domain to the negative domain. Consequently, they become periodic functions of spatial coordinates.

Interest in ferroelectric superlattices lies not only in the area of their fundamental research, but also in practical applications. Some of these superlattices are used in new optical and acoustic devices compatible with modern electro-optical technology. It is possible in principle to obtain regular domain structures in any ferroelectrics, because a multi-domain structure is more advantageous. But in reality, ferroelectric superlattices with a regular domain structure, which find practical application in nonlinear optics, were obtained on high-temperature crystals of lithium niobate and tantalate [1, 2]. In this regard, the creation of a regular laminar domain structure with 180-degree domains on ferroelectric crystals grown from solutions is almost never carried out, although such crystals can serve both as model objects for fundamental research and as functional material for practical implementation.

The aim of this work was to obtain layered ferroelectric triglycine sulfate single crystals (TGS-TGS+Cr) doped with a non-isomorphic impurity of trivalent chromium ions, to study the profile distribution of chromium impurities over the crystals volume and corresponding domain structure.

The formation of layered structures directly during crystal growth is one of the ways to obtain regular inhomogeneous structures in crystals. Obtaining of TGS-TGS+Cr crystals was carried out by sequentially growing layers of changed composition by alternately immersing the crystal in liquid media of various compositions - pure and with impurities. With the method of periodic immersion, it becomes possible to obtain layered structures with fairly sharp differences in composition in adjacent layers and the possibility of obtaining layers whose thickness can vary over a wide range, because it is determined solely by the growth time (at a given growth rate). The crystals were obtained at temperatures below the Curie point. Elucidation of the mechanism of the influence of spatial changes in composition on the domain structure and characteristics of ferroelectric crystals can only be carried out under the condition of a precision study of the inhomogeneous distribution of impurities over the volume of the crystal. Despite the large number of developed modern techniques, many of them turned out to be inapplicable for research in TGS-TGS+Cr crystals. This is due to the

fact that in most methods for carrying out such studies, the creation of a high vacuum is required, in which samples of doped TGS crystals, as practice has shown, change color and transparency, which indicates a violation of the crystal structure.

Performed at the Institute of Crystallography named after. A.V. Shubnikov Federal Scientific Research Center “Crystallography and Photonics” of the Russian Academy of Sciences, X-ray fluorescence analysis (XRF) and the use of probe microscopy methods made it possible to obtain data on the width of the bands, impurity concentration and the character of the impurities distribution profile in layered TGS-TGS+Cr crystals. Note that XRF is a non-destructive method and used to monitor the content of impurities of various elements with high accuracy and localization. At studying layered crystals difficulties arose due to the fact that the area of illumination of the sample with exciting X-ray radiation should be smaller than the width of the bands with different impurity contents. Piezoresponse force microscopy (PFM) and scanning capacitive force microscopy (SCFM) were used to detect the boundary between doped and pure bands. As our previous studies have shown [3] it possible to successfully detect such boundaries in TGS–TGS+Cr crystals, both on poly- and single-domain areas of the surface. Thus, Figure 1 shows images of the boundary of the doped and pure bands for the crystal under study, obtained by the PFM and SESM methods. At the boundary of the bands there is a sharp change in the morphology of the domain structure, in addition, SESM demonstrates a change in contrast in the pure and doped bands.

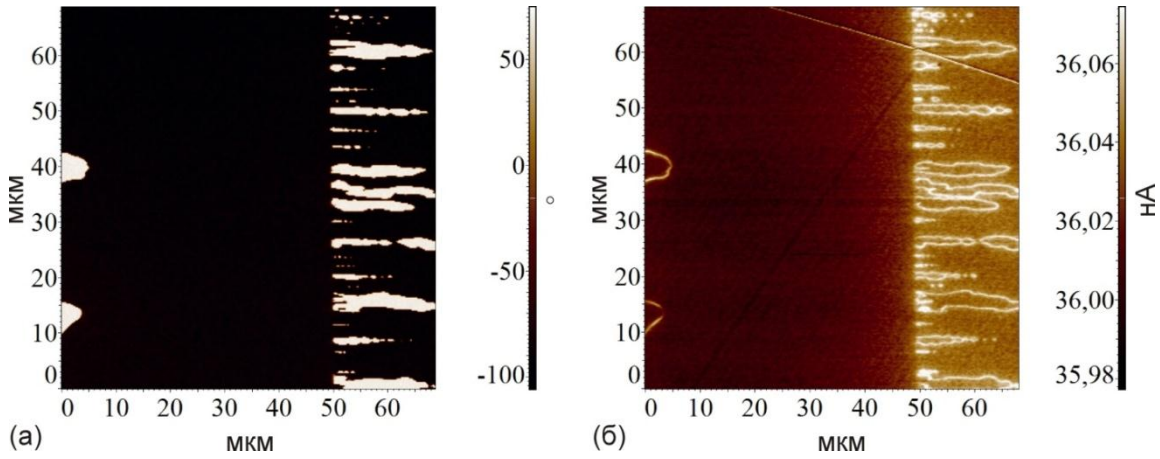


Figure 1 – Image of a section of the surface of a TGS−TGS+Cr crystal with a TGS band on the left and a TGS+Cr on the right: (a) PFM, (b) SESM.

Control of the boundary position in combination with XRF data on the width of the bands allows one to measure the force curves approximately in the middle of both pure and doped bands. The results of studying the profile distribution of chromium ion impurities in TGS-TGS+Cr crystals by X-ray diffraction, obtained in [3], are presented in Figure 2.

It has been established that the impurity in the crystal is distributed according to a sinusoidal law. A correlation has been revealed between the formation of a regular domain structure and the nature of the impurity distribution for layered TGS-TGS+Cr crystals. The formation of domain walls occurs predominantly in areas corresponding to a change in the impurity concentration gradient, and in places where the sign changes from positive to negative, smooth walls are formed, and from negative to positive the domain boundary has a jagged, uneven outline.

Similar results were obtained for lithium niobate crystals [4]. However, the question of the mechanisms of this phenomenon has not yet been clarified. Therefore, in the future it is planned to conduct practical studies and theoretical calculations on the effect of the impurity gradient on the formation of the domain structure and develop recommendations for obtaining RDS in ferroelectric crystals grown from solutions.

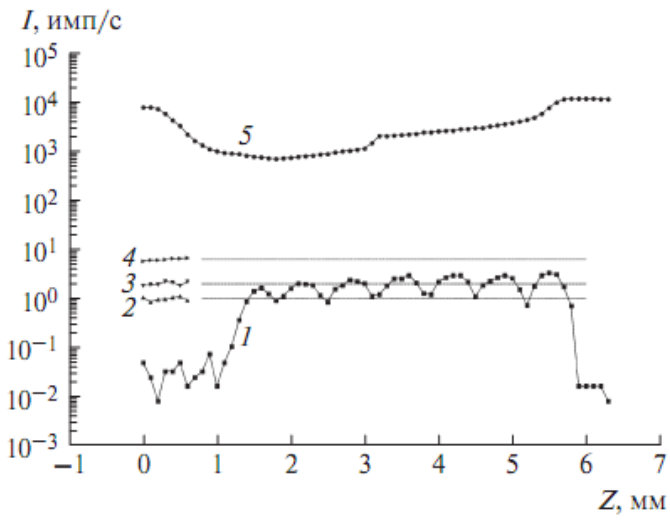


Figure 2 - Dependences of the intensities of the fluorescent radiation output of the CrKα line (1) and the radiation transmitted through the TGS−TGS + Cr crystal (5) and on the vertical position of the crystal. The dependences shown by triangles were obtained from calibration measurements of ruby rystals with chromium ion concentrations of 0.05 (2), 0.12 (3) and 0.7 (4) wt. %. The dotted line shows the corresponding mean intensity values calculated from the calibration measurements for each concentration. Z – measurement area, mm [3].

Besides within the framework of testing the growth modes of layered ferroelectric single crystals of triglycine sulfate doped with chromium, based on the study of the absolute supersaturation of solutions with varying degrees of purification, the role of one of the mechanisms of spontaneous nucleation in the process of growing such crystals was clarified. The methods of X-ray fluorescence analysis and X-ray topography made it possible to estimate the degree of uniformity of the impurity in the bulk of the crystals, as well as to determine the width of the doped and pure layers, which subsequently simplified the study of domain boundaries using microscopic methods.

It has been established that the impurity in the crystal is distributed according to a sinusoidal law. A correlation has been revealed between the formation of a regular domain structure and the nature of the impurity distribution for layered TGS-TGS+Cr crystals. The formation of domain walls occurs predominantly in areas corresponding to a change in the impurity concentration gradient, and in places where the sign changes from positive to negative, smooth walls are formed, and from negative to positive, the domain boundary has a jagged uneven contour.

LITERATURE

1. Ban Z.-G., Alpay S.P., Mantese J.V. Phys.Rev. 2003.B 67. P. 184104. DOI:https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.184104

2. Ya-lin Lu, Yan – ging Lu, Xiang-fei Cheng and Nai-ben Ming // Appl. Phys. Lett.,- 1996.- V.68, 6 May.- P. 2642 – 2644.

3. Gainutdinov R.V., Belugina N.V., Lashkova A.K. et al. Ferroelectrics. 2019. V. 541. Issue 1. P.39. https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1574640

4. W.Y. Wang, X.L. Chen, D.F. Zhang, D.Q. Ni, X. Journal of Crystal Growth. Vol. 279, Issues 3–4, 1 June 2005, P.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПВДФ С ДОБАВЛЕНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА-КОБАЛЬТА

Савин В.В., Сальников В.Д., Игнатов А.А., Омельянчик А.С., Воронцов П.А., Ершов П.А., Родионова В.В.
Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, Калининград, Россия
savin_vv@bk.ru

Полимерные композиты на основе поливинилиденфторида (ПВДФ), обладающего высоким значением пьезоэлектрического коэффициента d_{33}, в сочетании с ферромагнитным наполнителем [1], являются крайне многообещающим материалом для разработки гибких сенсоров магнитного поля, накопителей даровой энергии, измерительных устройств на их основе [2].

В данной работе исследованы композитные пленки размером 10x10 мм, толщиной 50 мкм, изготовленные из ПВДФ и содержащие равномерно распределенный по объёму наполнитель в виде ферромагнитных наночастиц феррита-кобальта. Синтезированные композитные материалы были изготовлены методом ракельного ножа [3]; наночастицы феррита-кобальта были синтезированы гидротермальным методом. Поверхность наночастиц была модифицирована следующими покрытиями: полиэтиленгликолем (ПЭГ), олеиламином, олеиновой кислотой, лимонной кислотой.

Синтезированные композитные мультиферроидные пленки были охарактеризованы с помощью вибрационной магнитометрии, рентгеновской дифракции, дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-Фурье спектроскопии; был измерен магнитоэлектрический коэффициент $\propto_{ME}$ [4, 5] и пьезоэлектрический коэффициент d_{33} [6], построены деформационные кривые.

В работе было оценено влияние покрытия поверхности наночастиц на величину магнитоэлектрического и пьезоэлектрического коэффициентов мультиферроидного композита. Также, косвенно, с помощью деформационных кривых, была оценена прочность связи полимер-наночастица в композите.

Установлено, что наибольшей величиной магнитоэлектрического коэффициента обладают полимерные композиты, содержащие наночастицы феррита-кобальта, модифицированные олеиламином и ПЭГом.

По итогам выполненных работ разработан оптимальный протокол создания композитных мультиферроидных пленок, обладающих максимальным магнитоэлектрическим коэффициентом $\propto_{ME} \approx 25$ мВ/см*Э.

Данное исследование было выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-72-30032).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Omelyanchik A. et al. Boosting magnetoelectric effect in polymer-based nanocomposites // Nanomaterials. – 2021. – Т. 11. – №. 5. – С. 1154.
2. Costa C. M. et al. Smart and multifunctional materials based on electroactive poly (vinylidene fluoride): recent advances and opportunities in sensors, actuators, energy, environmental, and biomedical applications //Chemical reviews. – 2023. – Т. 123. – №. 19. – С. 11392-11487.
3. Orudzhev F. et al. Porous hybrid PVDF/BiFeO3 smart composite with magnetic, piezo-photocatalytic, and light-emission properties // Catalysts. – 2023. – Т. 13. – №. 5. – С. 874.
4. Hassanpour Amiri M., Sharifi Dehsari H., Asadi K. Magnetoelectric coupling coefficient in multiferroic capacitors: Fact vs Artifacts // Journal of Applied Physics. – 2022. – Т. 132. – №. 16.
5. Duong G. V. et al. The lock-in technique for studying magnetoelectric effect // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – Т. 316. – №. 2. – С. 390-393.
6. Savin V. V. et al. Studying Physical Properties of a Polyvinylidene Fluoride/Lead Zirconate Titanate Piezoelectric Composite //Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2024. – Т. 88. – №. 4. – С. 577-581.

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КЕРАМИКЕ ВТО, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Поддубная Н.Н.[1], Лалетин В.М.[1], Tran Dang Thanh[2], Разбаев П.А.[1], Кудыбин М.В. [1], Набздоров И.С.[1]

[1]Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь, poddubnaya.n@rambler.ru

[2]Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam

Методом высокотемпературного спекания получена объемная композиционная керамика на основе модифицированного феррита никеля $NiFe_{1,9}Co_{0,02}O_4$ (NFO), и титаната бария, модифицированного Ca и Zr. Массовые доли фаз в составе композитов и их обозначения приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Обозначение составов объемных композитов

	50% $BaTi_{0.7}Zr_{0.3}O_3$ + 50%$Ba_{0.65}Ca_{0.35}TiO_3$	50% $BaTi_{08}Zr_{0.2}O_3$ + 50%$Ba_{0.65}Ca_{0.35}TiO_3$	50% $BaTi_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ + 50%$Ba_{0.65}Ca_{0.35}TiO_3$
	$BT_{0.7}O$	$BT_{0.8}O$	$BT_{0.9}O$
2% NFO	98%$BTO_{0.7}$	98%$BTO_{0.8}$	98%$BTO_{0.9}$
5% NFO	95%$BTO_{0.7}$	95%$BTO_{0.8}$	95%$BTO_{0.9}$
10% NFO	90%$BTO_{0.7}$	90%$BTO_{0.8}$	90%$BTO_{0.9}$
20% NFO	80%$BTO_{0.7}$	80%$BTO_{0.8}$	80%$BTO_{0.9}$

Образцы имели форму дисков диаметром 86 – 95 мм (в зависимости от усадки составов). На основе анализа диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и удельного сопротивления керамики определены оптимальные температуры спекания указанных составов. Для составов 2 и 5 масс. % феррита является 1340°С. Для остальных составов оптимальной температурой спекания является 1330°С.

После полировки до толщины 400 мкм (±30 мкм) образцы металлизовали химическим осаждением никеля. Толщина покрытий никеля не превышала 2 мкм и оценивалась из длительности металлизации. Установлено, что во всех образцах металлизация приводит к увеличению тангенса диэлектрической проницаемости и снижению емкости на 10-15%. Часть подготовленных образов поляризована при Т = 100°С в электрическом поле до 1,5 кВ/мм в зависимости от концентрации феррита. Исследованые магнитоэлектрические свойства композитов представлены в таблице 2.

Далее из объемных композитов связности 3-0 изготовлены гибридные композиты связности 2/3-0/2. В качестве фазы связности 2 использовано покрытие никеля, полученное электрохимическим осаждением в постоянном магнитном поле H_{el} 13,6; 27,2 и 40,8 кА/м на поляризованной композиционной керамике. Суммарная толщина никеля составляла около 20 мкм. Во всех случаях индукция магнитного поля была сонаправлена с осью композитов ($P \| H_{el}$). МЭ свойства гибридных композитов, полученных на поляризованной керамике, приведены в таблице 2.

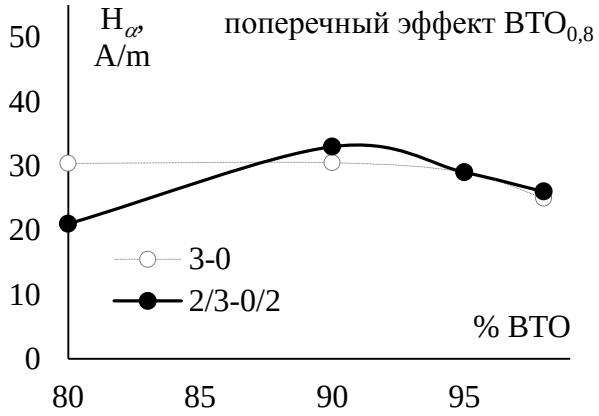
Во всех случаях наблюдаемый магнитоэлектрический эффект не превышает 10 мВ/А (8 мВ·см$^{-1}$·Э$^{-1}$). Осаждение покрытий никеля на поляризованных образцах позволяет повысить значение МЭ коэффициента в структурах. Как и в случае с объемными композитами максимальный эффект наблюдается в структурах с минимальной концентрацией циркония, и увеличивается с увеличением содержания феррита в объемном композите. Изменение напряженности магнитного поля практически не оказывает влияния на максимальное значение МЭ коэффициента, и колеблется в пределах 20%. Продольный и поперечный эффекты становятся сопоставимы по значению за счет роста значений поперечного МЭ коэффициента, а

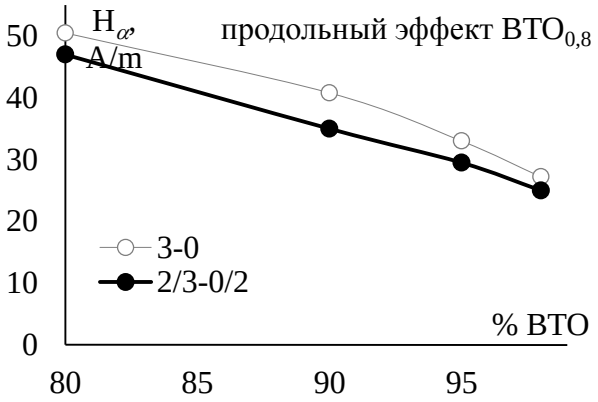
поля, в которых наблюдается максимальное значение эффекта, смещаются для продольного эффекта в сторону уменьшения, для поперечного – в сторону увеличения поля (рисунок 1).

Таблица 2 – Максимальные значения МЭ коэффициентов при продольной и поперечной ориентации композитов от концентрации компонент и состава керамики.

	объемные композиты		*гибридные структуры в поле 13,6 кА/м*		*гибридные структуры в поле 27,2 кА/м*		*гибридные структуры в поле 40,8 кА/м*	
	a_E‖, mV/A	a_E□, mV/A	a_E‖, mV/A	a_E□, mV/A	a_E‖, mV/A	a_E□, mV/A	a_E‖, mV/A	a_E□, mV/A
98%$BTO_{0,7}$	-	-	-	-	-	-	0,5	0,43
95% $BTO_{0,7}$	-	-	-	-	0,45	-	0,51	0,45
90%$BTO_{0,7}$	-	-	0,95	0,68	1,23	0,51	1,33	0,75
80%$BTO_{0,7}$	1,5	0,7	2,21	0,65	2,05	0,94	2,11	1,3
98%$BTO_{0,8}$	1,4	1,03	2,03	1,26	2,17	1,32	1,96	1,54
95% $BTO_{0,8}$	1,75	1,03	1,82	1,54	2,15	1,7	2,45	1,9
90%$BTO_{0,8}$	2,15	1,7	2,39	2,13	3,44	2,22	3,01	2,45
80%$BTO_{0,8}$	3,8	2	3,93	2,68	4,09	3,29	4,1	3,15
98%$BTO_{0,9}$	3,13	2,15	3,46	2,37	3,55	2,76	3,7	3,23
95% $BTO_{0,9}$	4,96	2,9	5,31	4,42	6,71	5,07	6,45	6,21
90%$BTO_{0,9}$	5,6	4,8	5,97	5,21	7,34	6,31	7,2	5,32
80%$BTO_{0,9}$	6,35	4,71	7,6	8,75	8,19	8,93	10,29	7,54

Т.о. использование внешнего магнитного поля, сонаправленного с поляризацией композита в процессе осаждения, позволяет получить структуры с пространственно равномерным распределением магнитоэлектрической чувствительности ко внешним магнитным полям.





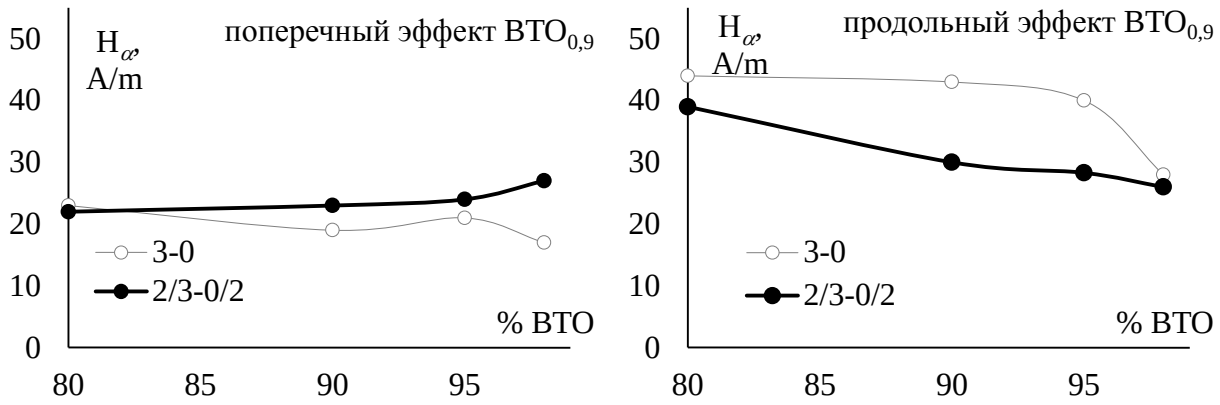


Рисунок 1 – Зависимость величины магнитного поля наблюдения максимального МЭ коэффициента от состава композитов

Полевые зависимости МЭ коэффициента для гибридного композита, полученного металлизацией в нулевом магнитном поле на поляризованной и неполяризованной керамике состава 90%$ВТ_{0.8}О$ приведены на рисунке 2.

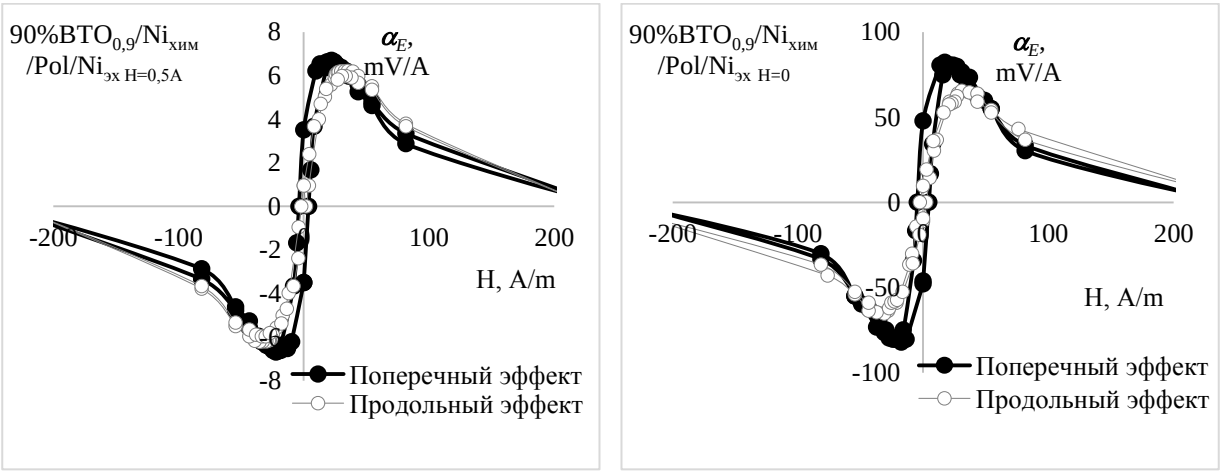


Рисунок 2 – Полевая зависимость МЭ коэффициента гибридных композитов

Установлено, что поляризация подложки приводит к снижению МЭ коэффициента при металлизации в магнитном поле $H_{el} \parallel P$ на порядок. В осажденной без магнитного поля на поляризованной подложке керамике максимум продольного МЭ коэффициента составил 79 мВ/А. Величина поперечного МЭ коэффициента в этих образцах составила 65 мВ/А, что уступает по значению продольному эффекту лишь на 20%, в то время, как для объемных композитов разница в максимальных значениях МЭ коэффициента при продольной и поперечной ориентации достигает 50%.

Работа выполнена в рамках гранта БРФФИ Ф23МЭ-009.

МАГНИТНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УНТ КАК ТУННЕЛЬНОГО ДИОДА

Bokhan Yu.I.
ID ORCID **0000-0002-2818-8039**
Belorussian State Academy of Communication, Vitebsk branch,
Ilinsky, 45, 210001, Vitebsk, Belarus, yuibokhan@gmail.com

Применение углеродных нанотрубок для целей генерации/приема электромагнитного излучения терагерцевого диапазона привлекает все большее внимание ввиду высокой степени миниатюризации и возможности создания высокочувствительных приемных устройств [1-3]. Это связано, в первую очередь, возможностью приема слабых сигналов с высоким отношением сигнал/шум из-за отсутствия паразитных помех в виду избирательности приемного устройства.

Резонансное туннелирование и эффект отрицательной дифференциальной проводимости в наноструктурах вызваны чисто квантовыми явлениями пространственного квантования, приводящего к возникновению резонансных энергетических уровней. Как известно, отрицательная дифференциальная проводимость обеспечивает возможность генерации электромагнитного поля [4].

С точки зрения резонансного туннелирования, система с осевым расположением ионов обладает гораздо более богатой структурой состояний, что способствует появлению близких уровней при резонансном переходе. Кроме того, такая структура обладает большей чувствительностью к внешнему воздействию электромагнитным полем. В такой структуре всегда найдётся пара состояний, обеспечивающее поглощение/испускание кванта электромагнитного излучения.

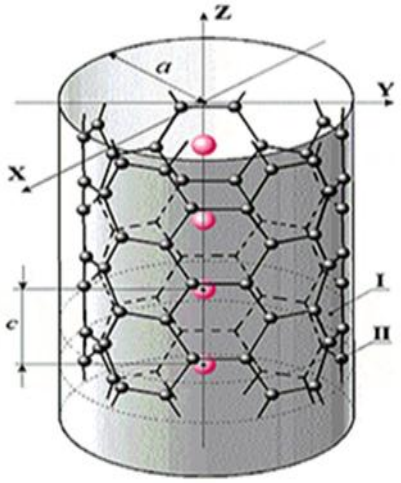


Рисунок 1 – Легированная металлом (цветные шарики) углеродная нанотрубка цилиндрического потенциального барьера. I - область постоянного межатомного потенциала, II - область атомного потенциала. [1].

Для нахождения спектра внутри потенциального барьера требуется решить уравнение Шредингера в цилиндрической системе координат. Здесь следует отметить, что при рассмотрении процессов туннелирования обычно решается одномерная задача [4-5], как правило, в декартовой системе координат. Однако, как будет показано ниже, решение в цилиндрической системе координат обладает более богатым спектром состояний. Так же отметим, что решение уравнения Шредингера в цилиндрической системе координат известно давно [6-7], причем в самом общем виде . Для целей анализа условий резонансного туннелирования изложим, в кратком варианте, решение первой краевой задачи в методе разделения переменных.

Запишем уравнение Шредингера в цилиндрической системе координат:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\frac{\partial\psi}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right]+U_0\,\psi=E\psi \qquad (1)$$

Здесь на величину потенциала наложено условие (U_0 – высота барьера):

$$\boldsymbol{U} = \begin{cases} \mathrm{U}_0 & 0 \le \mathrm{r} \le \mathrm{R}; 0 \le \mathrm{z} \le L \\ 0 & r > \mathrm{R},\ \ \mathrm{z} > \mathrm{L} \end{cases} \tag{2}$$

Решение первой краевой задачи, в методе разделения переменны, запишем в виде:

$$\psi(r, \phi, \mathrm{z}) = \mathrm{C}\mathrm{J}_\mathrm{n}(\mathrm{kr})\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathrm{s}\phi + \frac{\mathrm{jz}}{\mathrm{L}})}. \tag{3}$$

где $k^2 = [2M\,(E - U_0)/h^2] - \frac{j^2}{L^2}$, $\mathrm{J}_n(\mathrm{x})$ – функция Бесселя целого индекса. Спектр состояний внутри барьера:

$$\mathrm{E}_{ik} = U_0 - \frac{\hbar^2}{2\mathrm{M}}\left(\frac{\mu_i^2}{R^2} + \frac{j^2}{L^2}\right) \tag{4}$$

где μ_i – действительные корни уравнения $\mathrm{J}_n(\mu_i \mathrm{R}) = 0$, n,m,k =0,1,2,3.Для определения нормировочной константы воспользуемся условной ортогональностью функций Бесселя [7]:

$$\int_0^1 J_m(\mu_i x) J_m(\mu_k x) x dx = \begin{cases} 0, & i \ne k \\ \frac{1}{2}[J_{m+1}(\mu_i)]^2, & i = k \end{cases}$$

После несложных преобразований получаем: $C = \sqrt{2}/J_{m+1}(\mu_i R)$

Следует отметить, что нормировочная константа определяется корнями функции Бесселя m-го порядка. Кроме того она зависит от корней функции Бесселя на границе цилиндрического барьера.

Исходя из вида волновых функций, следует отметить, что появляется несколько дополнительных слагаемых в выражении для тока через барьер. Рассматривая активную и реактивные составляющие тока [4], получим (ρ = kr):

$$I_{mn}^a = -i\mathrm{e}\mathrm{C}^2(\psi_m^* \nabla \psi_n + \psi_n^* \nabla \psi_m) \tag{5}$$

Проведя несложные, но громоздкие преобразования с использованием представления градиента в цилиндрических координатах и соотношения между функциями Бесселя

$$\frac{d\,\mathrm{J}_n(\rho)}{d\rho} = \frac{n}{\rho}\,\mathrm{J}_n(\rho) - \mathrm{J}_{n+1}(\rho) \tag{6}$$

получим для компонент вектора тока следующие выражения:

$$I_\rho = -ie\mathrm{C}^2\left(\frac{n+m}{\rho}[\mathrm{J}_m(\rho)\mathrm{J}_n(\rho) - \mathrm{J}_n(\rho)\mathrm{J}_{m+1}(\rho) - \mathrm{J}_m(\rho)\mathrm{J}_{n+1}(\rho)]\right) \tag{7}$$

$$I_\varphi = e\mathrm{C}^2[\tfrac{s}{\rho}\mathrm{J}_n(\rho)\mathrm{J}_m(\rho)] \tag{8}$$

$$I_z = e\mathrm{C}^2[\tfrac{j}{l}\mathrm{J}_n(\rho)\mathrm{J}_m(\rho)] \tag{9}$$

Следует отметить, что радиальная составляющая тока входит только в реактивную часть, а угловая и продольная в активную часть.

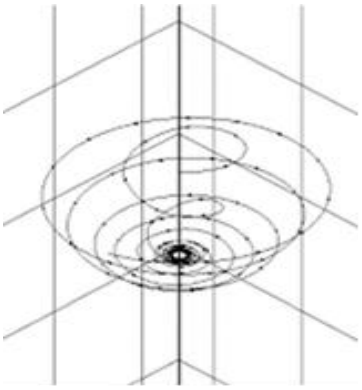


Рисунок 2 – Спиральное движение зарядов в барьере.
(Цилиндрические координаты.n= m= s= j=1)

В потенциальном барьере, имеющем цилиндрическую симметрию, возникает система не эквидистантных состояний. Поэтому, включение внешнего поля величиной **H** позволяет снять вырождение по продольному квантовому числу **j** и расширить количество резонансных состояний в туннельном барьере.

При этом следует отметить, что зависимости активных составляющих тока имеют одинаковый вид. Это приводит к движению тока в виде спирали, т.е. наиболее вероятное движение может осуществляться через состояния с большими значениями **n** и **m** (рисунок 2). Отсюда следует, что реактивная составляющая тока может менять знак (7), что приведет к появлению усиления сигнала.

Все вышеизложенное может служить аргументацией для исполнения приемной антенны на углеродных нанотрубках (рисунок 3).

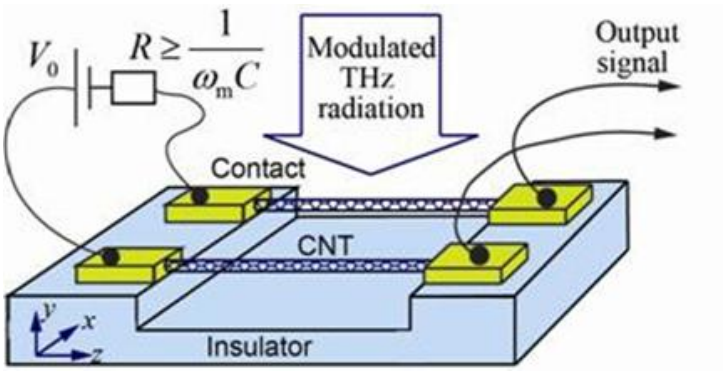


Рисунок 3 – Модель приемной антенны на двух нанотрубках [2].

Это тем более необходимо, потому что такая система нанотрубок обладает высокой чувстви-тельностью резонансного туннелирования к величине внешнего поля. Создание регулярной решетки из РТД позволит разработать приборы, отображающие падающие электромагнитные волны с частотой до десятков терагерц. Такие решётки могут найти широкое применение не только в приёмных устройствах, но и для чувствительных сенсоров медицинского назначения.

REFERENCE

1. Handbook of Carbon Nanotubes. / Ed. Jiji Abraham, Sabu Thomas, Nandakumar Kalarikkal /Springer Nature. Switzerland AG. 2022. 2112 P./DOI:10.1007/978-3-030-91346-5

2. Florian Vigneau (and others) Ultrastrong coupling between electron tunneling and mechanical motion/ arXiv:2103.15219 v3 [cond-mat.mes-hall] 6 Oct 2022.

3. Chen A., Chatterjee S. Nanomaterials based electrochemical sensors for biomedical applications. Chem. Soc. Rev., 2013, vol. 42,no. 12, pp. 5425—5438. DOI: 10.1039/C3CS35518G

4. Elesin V.F. To the theory of coherent generation of the resonance-tunnel diode JETP, 1999.Vol. 89, No 2, p. 377-391..

5. Monsen Razavy Quantum theory of tunneling/ 2nd Edition. World Scientific Publishing Co. -2014.- 792 p.

6. Watson G. A treatise on the theory of Bessel functions. Published by University Press in Cambridge (1966) . 816 p.

7. Bokhan Yu.I. System carbon nanotube for reception terahertz radiations.// X International science conference “Actual Problems of Solid State Physics”. Minsk. 2023.Book of articles. P.494-496.

МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ. ПОЛИКРИСТАЛЛЫ И ПЛЕНКИ. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ

Аплевич А.В., Гончаров В.С., Живулько А.М., Лапотко П.Ю., Мазаник Т.Ч.
НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Беларусь
e-mail: alyona_panasevich@mail.ru

Введение

Постоянные магниты на основе редкоземельных магнитотвердых материалов нашли широкое применение в промышленности, электронике и медицине [1-4]. Особый интерес представляют магниты из композиционных материалов редкоземельных сплавов и полимерных связующих, а также тонких пленок на их основе. Поскольку они перспективны для получения значительного технико-экономического эффекта за счет снижения веса изделий на их основе, повышения эксплуатационных характеристик, повышения надежности и долговечности приборов, а также возможности демонстрации их многофункционального назначения.

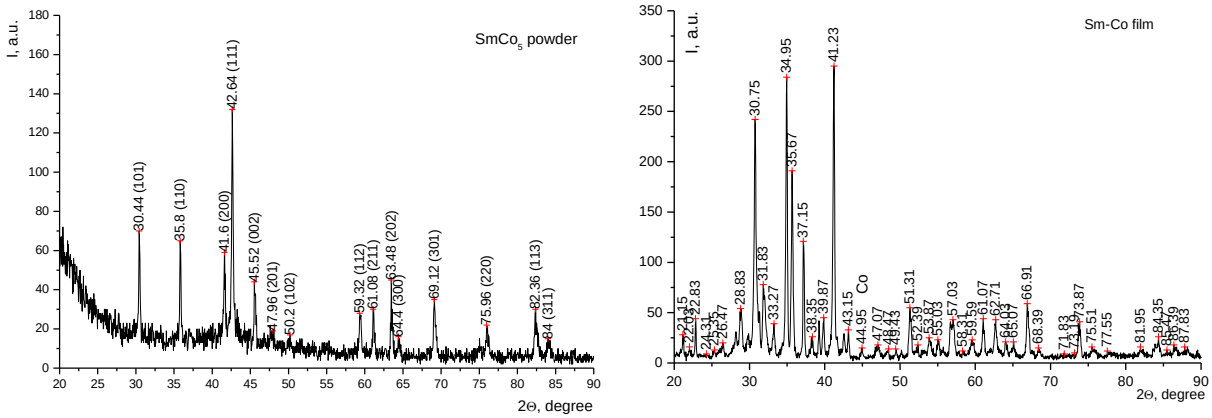
Цель работы – изучение особенностей кристаллической структуры соединений $Nd_2Fe_{14}B$ и $SmCo_5$, в том числе в пленочном состоянии, изучение температурных зависимостей их фундаментальных магнитных характеристик.

Эксперимент

Магниты на основе $SmCo_5$ и $Nd_2Fe_{14}B$ получены методом порошковой металлургии. Интерметаллическое соединение $SmCo_5$ имеет гексагональную кристаллическую структуру пространственной группы S.G.:P6/mmm с параметрами элементарной ячейки a=0,499 нм, c=0,398 нм [5]. Соединение $Nd_2Fe_{14}B$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии пространственной группы S.G.:P42/mnm с параметрами a=0,881 нм, c=1,221 нм [6]. Магниты $SmCo_5$ и $Nd_2Fe_{14}B$ являются высококоэрцитивными материалами. Они характеризуются высокой магнитной и кристаллической анизотропией.

Методом flash technique вспышки путем термического испарения зерен поликристаллических порошков соединений $Nd_2Fe_{14}B$ и $SmCo_5$ и последующего осаждения их паров на подложки из предметного стекла синтезированы тонкие слои толщиной от d ≤ 50нм до d ~ 1 мкм по составу близких к $Nd_2Fe_{14}B$ и $SmCo_5$ [7].

Рентгеноструктурные исследования выполнены в CuK_a – излучении. На рисунке 1 представлены рентгенограммы порошка $SmCo_5$ (а) и пленки Sm-Co (б) толщиной ~850нм.



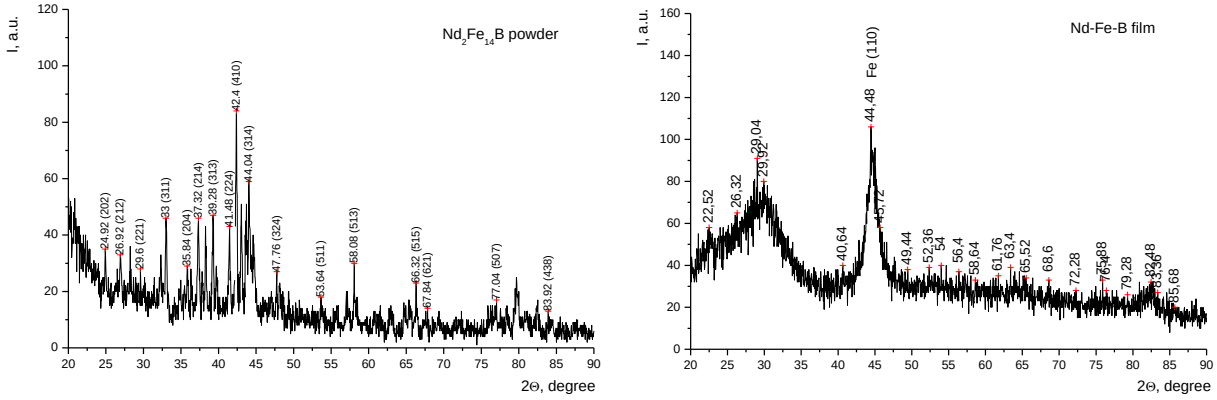
а) б)

Рисунок 1 – Рентгенограммы порошка $SmCo_5$ (а) и пленки Sm-Co (б) после отжига

На рентгенограмме при $2\theta \approx 44{,}55^0$ четко видно присутствие дифракционного рефлекса иона Co. С целью улучшения кристаллической структуры пленки, был

выполнен отжиг при температуре 600˚С, однако он не обеспечил кристаллическое упорядочение, характерное для порошков, а привел к распаду исходного состояния.

На рисунке 2 представлены результаты исследования кристаллической структуры порошков и пленок Nd-Fe-B. Рентгенограмма пленки Nd-Fe-B содержит рефлексы железа Fe.

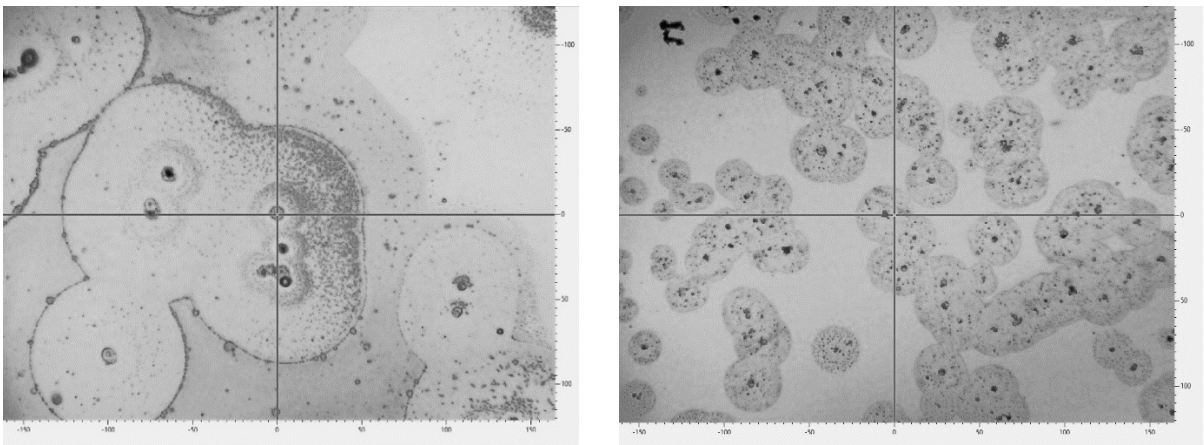


а) б)

Рисунок 2 – Рентгенограммы порошка (а) и пленки (б) Nd-Fe-B

Причиной присутствия пиков на рентгенограммах пленок Sm-Co и Nd-Fe-B свободных ионов кобальта и железа, вероятно, является частичное разложение порошков исходной шихты при испарении. На рентгенограмме пленки, проявляются рефлексы типа “гало”. Это указывают на то, что в пленках имеет место кристаллическое состояние свойственное ближнему кристаллическому упорядочению. Несмотря на присутсвие на ренгенограммах пленок рефлексов свободных ионов Co и Fe, кристаллическая структура пленок, полученных flash методом, является наиболее соответствующей кристаллической структуре порошков $SmCo_5$ и $Nd_2Fe_{14}B$.

Микроструктура исследуемых пленок Nd-Fe-B и Sm-Co, полученная с помощью 3D сканирующего лазерного спектрометра Confotec MR350, показана на рисунке 3.



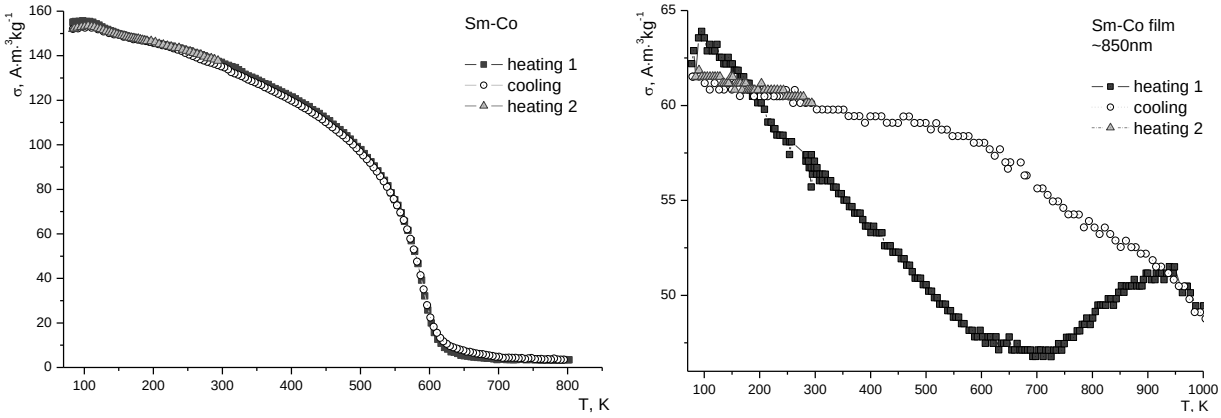
а) б)

Рисунок 3 – Микроструктура ˣ40 пленок постоянных магнитов Nd-Fe-B (а) и Sm-Co (б)

Пленки имеют типичную для постоянных магнитов кристаллическую микроструктуру, которая состоит из матричной фазы и областей, богатых Nd, B (для Nd-Fe-B) и Sm (для Sm-Co).

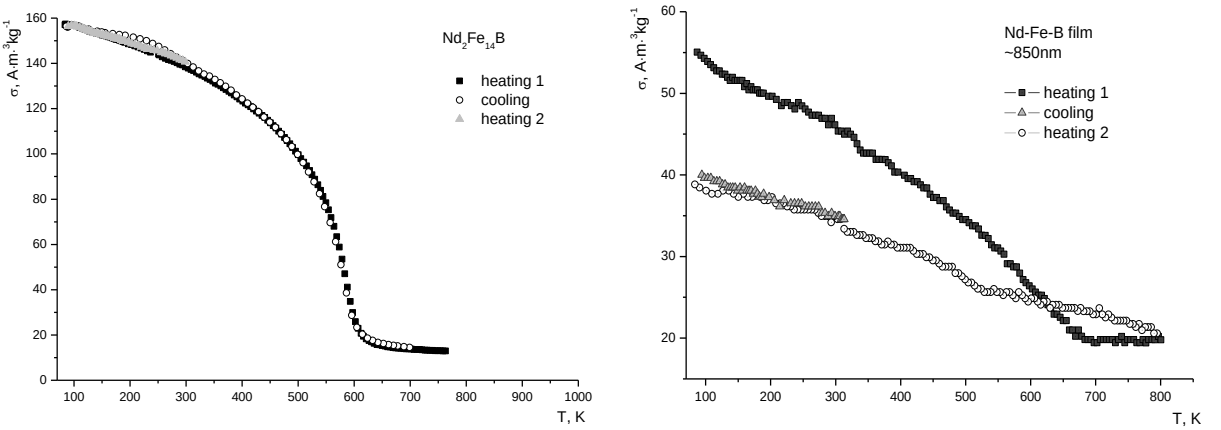
Удельная намагниченность σ=f(T) измерена пондеромоторным методом в магнитном поле с индукцией 0,86 Тл в интервале температур 80 – 1000 К [8,9]. Неустойчивость к нагреву кристаллического состояния синтезированных пленок на стекле убедительно проявляется при измерении их фундаментальных магнитных

характеристик в интервале температур 80 – 1100 К. Зависимости σ(T) порошков и пленок Sm-Co и Nd-Fe-B представлены на рисунках 4, 5.



а) б)

Рисунок 4 – Зависимости σ(T) порошка Co_5Sm (а) и пленки Sm-Co (б)



а) б)

Рисунок 5 – Зависимости σ(T) порошка $Nd_2Fe_{14}B$ (а) и пленки Nd-Fe-B (б)

Зависимости σ(T) пленок имеют минимум удельной намагниченности вблизи температур Кюри, характерных порошкам $SmCo_5$ (950K) и $Nd_2Fe_{14}B$ (650K).

Заключение

Синтезированы тонкие пленки на основе соединений $Nd_2Fe_{14}B$ и $SmCo_5$. Эксперимент показал, что flash метод напыления может быть применен для синтеза пленок с кристаллической структурой наиболее соответствующей кристаллической структуре порошков $SmCo_5$ и $Nd_2Fe_{14}B$ даже при условиях изменения стехиометрии порошков прекурсоров. Удельная намагниченность пленок Nd-Fe-B и Sm-Co при температуре близкой к температуре жидкого азота и комнатной температуре близка по величине к удельной намагниченности соответствующих порошков, используемых для синтеза пленок.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность д.ф.-м.н., проф. Янушкевичу К.И. и к.ф.-м.н. Галясу А.И. за большой вклад в экспериментальную часть работы и обсуждение полученных результатов. Работа выполнена в ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» в рамках ГПНИ «Наноструктура» задание №2.7.1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диэлектрические свойства катион-замещенного редкоземельными элементами феррита висмута / П. Витязь, В. Федосюк, И. Макоед, Ж. Шерматов, М.С. Пайзуллаханов, А. Живулько, К. Янушкевич. Журнал Наука и инновации, 2023, №7 (245), С.47-53

2. Д.А. Дегтерев, Е.А. Дегтерева. Редкоземельные металлы в вооружениях и военной технике США / Центр военно- политических исследований. – 2022. – 28 с.

3. Шибанов Г. П. Промышленность редкоземельных металлов как фундамент прогресса авиационно-космических технологий // Проблемы безопасности полетов. – 2014. – № 10. – С. 12–16.

4. Мультиферроики - инновационные материалы в технике и медицине / Сысоева Д.Ю., Фролова Е.Ю., Лазурина Л.П., Игнатенко Н.М. Инновации, качество и сервис в технике и технологиях. Сборник научных трудов 6-ой Международной научно-практической конференции. – 2016. – С.285-290.

5. H. Okamoto. Comment on Co-Sm (cobalt-samarium) // Journal of Phase Equilibria. — 1995. — V. 16, № 4. — p. 367-368.

6. J. F. Herbst, W. B. Yelon. Relationships between crystal structure and magnetic properties in Nd2Fe14B // References Physical Review B. – 1984. — V. 29, N 7. — p. 3.

7. Патент U2901, 2006. Галяс А.И., Ткаченко Т.М. «Устройство порциальной подачи порошка в установке вакуумного напыления пленок по методу вспышки».

8. Янушкевич, К.И. Методика выполнения измерений намагниченности и магнитной восприимчивости. Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. МВИ. МИ 3128-2009. Минск: НИИ ТЗИ; 2009. 19 с. Совместно с БелГИМ.

9. Янушкевич, К.И. Твердые растворы монохалькогенидов 3d элементов. Минск. Вараксин. 2009г. – 254 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ХРОМЗАМЕЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ MnZnSb

Римский Г.С.[1], Минчукова О.Ф.[1], Желудкевич А.Л.[1], Романова О.Б.[2], Аплеснин С.С.[2], Удод Л.В.[2]

[1]НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь, rimskiy@physics.by

[2]Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярск, Россия

Введение

Тройное интерметаллическое соединение MnZnSb обладает тетрагональной кристаллической структурой типа Cu_2Sb. В этой структуре атомы Mn расположены в плоскостях, перпендикулярных оси *c*, а между соседними плоскостями марганца находятся слои немагнитных Zn и Sb [1]. Очевидно, что существует сильная прямая обменная связь атомов марганца в перпендикулярных плоскостях и относительно слабая связь через две плоскости немагнитных атомов. Поэтому такое соединение можно считать в магнитном отношении двумерным кристаллом. Этот факт может найти свое практическое применение при разработке различных магнитоактивных устройств, таких как магнитные датчики, устройства хранения данных, устройства спинтроники и др. [2]

При анализе температурного изменения магнитных характеристик соединения MnZnSb [3, 4] обнаружено, что оно является слабым ферромагнетиком с температурой Кюри 312 K. Величина магнитного момента атома марганца составляет 1,5 μ_B, что значительно меньше расчетного значения для локализованного атома Mn. Авторами [5, 6] показано, что путем замещения атомов цинка атомами железа можно получить ряд новых материалов с улучшенными характеристиками, что будет иметь решающее значение для создания материалов, имеющих конкретное практическое применение.

В настоящей работе путем замещения как атомов цинка, так и атомов марганца атомами хрома получены твердые растворы систем $MnZn_{1-x}Cr_xSb$ и $Mn_{1-x}Cr_xZnSb$, исследована их кристаллическая структура и магнитные свойства.

Методика эксперимента

Синтез соединения MnZnSb и твердых растворов систем $MnZn_{1-x}Cr_xSb$ и $Mn_{1-x}Cr_xZnSb$ выполнен методом твердофазных реакций в вакуумированных до остаточного давления 10^{-2} Па и запаянных кварцевых ампулах. Ампулы с образцами разогревались до температуры 1020 K, выдерживались при этой температуре в течении
24 ч и закалялись в холодную воду. Аттестация кристаллической структуры и фазового состава образцов осуществлялась при комнатной температуре методом дифракции рентгеновских лучей в CuKα излучении. Расчет структурных параметров выполнен с использованием программы FullProf. Температурные зависимости удельной намагниченности получены пондеромоторным методом в магнитном поле с индукцией 0,86 Тл.

Экспериментальные результаты

Рентгенографическая аттестация показала, что соединение MnZnSb и все твердые растворы на его основе обладают тетрагональной кристаллографической структурой типа Cu_2Sb (анти-PbFCl) пространственной группы P4/nmm. Элементарная ячейка MnZnSb (рисунок 1) содержит три формульные единицы: атомы Mn занимают позицию Вайкоффа 2a, атомы Zn занимают позицию 2c, а атомы Sb занимают позицию 4f. Атомы Mn и Zn образуют искаженную структуру каменной соли (NaCl), при этом каждый атом Mn окружен шестью атомами Zn и наоборот. Атомы Sb образуют искаженную гранецентрированную решетку, связывающую подрешетки Mn и Zn.

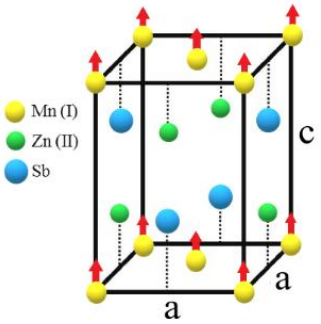


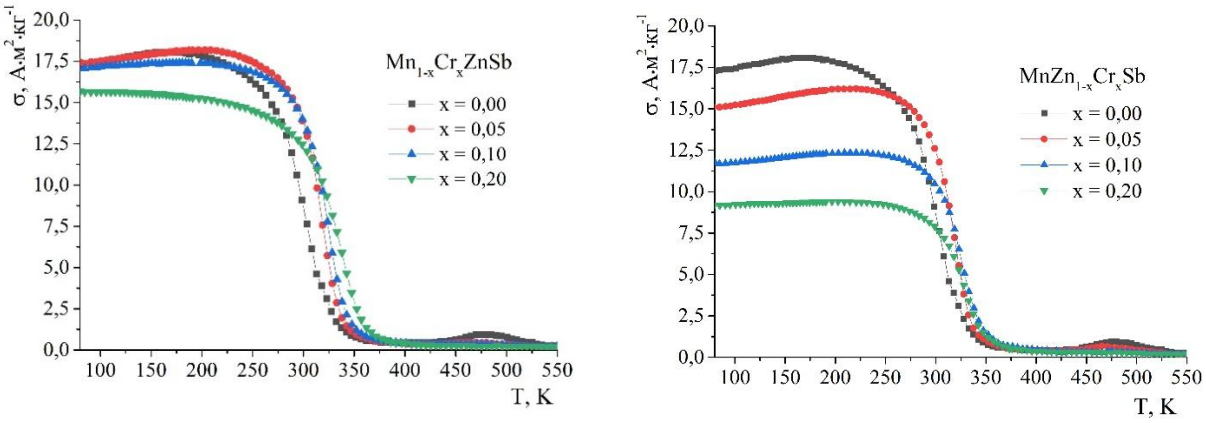
Рисунок 1 – Кристаллическая структура MnZnSb

Результаты расчета параметров кристаллической решетки твердых растворов на основе MnZnSb представлены в таблице 1. Обнаружено, что замещение атомов марганца атомами хрома приводит с увеличением концентрации до x = 0,2 к уменьшению параметра *a* на 0,0011 нм и увеличению параметра *c* на 0,0023 нм, в то время как при замещении атомов цинка атомами хрома эти изменения равны 0,0015 нм и 0,0016 нм соответственно.

Таблица 1 – Параметры кристаллической ячейки и отношение *c*/*a* систем твердых растворов на основе MnZnSb

Концентрация, *x*	*a*, нм	*c*, нм	*c*/*a*
$Mn_{1-x}Cr_xZnSb$			
0,00	0,4174	0,6250	1,497
0,05	0,4165	0,6264	1,504
0,10	0,4164	0,6269	1,505
0,20	0,4163	0,6273	1,507
$MnZn_{1-x}Cr_xSb$			
0,00	0,4174	0,6250	1,497
0,05	0,4165	0,6256	1,502
0,10	0,4162	0,6262	1,504
0,20	0,4159	0,6266	1,507

Температурные зависимости удельной намагниченности σ = f(T) твердых растворов $Mn_{1-x}Cr_xZnSb$ и $MnZn_{1-x}Cr_xSb$ представлены на рисунке 2. Обнаружено, что во всех полученных твердых растворах при температуре порядка 350 K происходит исчезновение магнитного порядка. В области температур 400 – 600 K имеется аномалия удельной намагниченности. Так как атом Zn не имеет магнитного момента, магнитные свойства MnZnSb определяются магнитоактивными атомами марганца, находящимся в структурном положении Mn(I), что характеризует исходный MnZnSb и твердые растворы на его основе как ферромагнетики. В интервале температур 325 – 525 K в ряде образцов сохраняется удельная намагниченность порядка ~ 1,6 $А·м^2·кг^{-1}$. Это может быть связано с локальными неоднородностями в распределении атомов по подрешёткам и структурных вакансий. Интересной особенностью является факт, что в системе твердых растворов $Mn_{1-x}Cr_xZnSb$ при увеличении концентрации хрома до x = 0,2 величина удельной намагниченности при 80 K снижается лишь на 2 $А·м^2·кг^{-1}$, в то время как в системе $MnZn_{1-x}Cr_xSb$ происходит снижение σ_{80K} почти в два раза. Значения величин удельной намагниченности при 80 K и температур Кюри представлены в таблице 2.



а) *б*)

Рисунок 2 – Температурные зависимости удельной намагниченности систем $Mn_{1-x}Cr_xZnSb$ и $MnZn_{1-x}Cr_xSb$

Таблица 2 – Значения удельной намагниченности при 80 K и температур Кюри твердых растворов на основе MnZnSb

Концентрация, *x*	σ_{80K}, А·м^2·кг$^{-1}$	T_C, K
$Mn_{1-x}Cr_xZnSb$		
0,00	17,27	313
0,05	17,33	319
0,10	17,05	328
0,20	15,68	343
$MnZn_{1-x}Cr_xSb$		
0,00	17,27	313
0,05	15,11	323
0,10	11,73	329
0,20	9,16	333

Заключение

Методом реакций в твердой фазе синтезировано соединение MnZnSb и хромзамещенные твердые растворы на его основе. Рентгеноструктурные исследования показали, что образцы обладают тетрагональной структурой типа Cu_2Sb пространственной группы P4/nmm. Установлено, что увеличение концентрации хрома в твердых растворах приводит к незначительному изменению параметров кристаллической ячейки и температуры Кюри в обеих системах. Величина удельной намагниченности при 80 K в случае замещения атомов цинка атомами хрома до концентрации x = 0,2 снижается практически в 2 раза, в отличие от системы $Mn_{1-x}Cr_xZnSb$, где замещение такой же концентрации приводит к снижению величины удельной намагниченности на 2 А·м^2·кг$^{-1}$.

Благодарности

Работа выполнена в рамках молодежного проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Т23М-063).

ЛИТЕРАТУРА

1. Electric-Potential-Induced Complete Control of Magnetization in MnZnSb Metallic Ferromagnets / M. M. Greve, B. Das, I. Issac, R. Witte, D. Wang, R. Kruk, H. Hahn, S. Dasgupta // Advanced Functional Materials. – 2020. – Vol. 7, iss.1. – Art. № 2000790.

2. Coupling between magnetic and transport properties in magnetic layered material $Mn_{2-x}Zn_xSb$ / Md Rafique Un Nabi, R.Basnet, K. Pandey, S. K. Chhetri, D. Upreti, G. Acharya,

F. Wang, A. Fereidouni, Hugh O H Churchill, Yingdong Guan, Zhiqiang Mao, Jin Hu // Acta Materialia. – 2023. – Vol. 259. – Art. № 119251.

3. Magnetocaloric properties and critical exponents in anti-PbFCl type ZnMnSb room temperature ferromagnet prepared via different routes / D. K. Dinkar, M. Palit, R. Gopalan, B. Das // J. of Magnetism a. Magnetic Materials. – 2019. – Vol. 489. – Art. № 165437.

4. Chemically Controllable Magnetic Transition Temperature and Magneto-Elastic Coupling in MnZnSb Compounds / P. A. E. Murgatroyd, K. Routledge, S. Durdy, M. W. Gaultois, T. W. Surta, M. S. Dyer, J. B. Claridge, S. N. Savvin, D. Pelloquin, S. Hebert, J. Alaria // Advanced Functional Materials. – 2021. – Vol. 31, iss. 17. – Art. № 2100108.

5. Pressure Effect on Curie Temperature in MnZnSb / H. Matsuzaki, S. Endo, Y. Notsu, F. Ono, T. Kanomata, T. Kaneko // Jpn. J. Appl. Phys. – 1993. – Vol.32, Suppl. 32-3. – P. 271-272.

6. Preparation and Characterization of $(MnZn)_{1-x}Fe_xSb$ solid solutions with Cu_2Sb Structure / M. Z. Budzyński, V. I. Mitsiuk, Z. T. Surowiec, T. M. Tkachenka // Inorganic Materials. – 2013. – Vol.49. – P. 1170–1174.

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТОМЕХАНИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МАГНИТНЫХ ПЛЕНКАХ И ДВУМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Пятаков А.П., Колюшенков М.А., Каминский А.С.
МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия,
РТУ МИРЭА, Москва, Россия
pyatakov@physics.msu.ru

В последнее время интерес исследователей в области магнитных явлений смещается в область двумерных магнитных материалов [1] и мультиферроиков [2], поскольку особые электронные состояния и механическая гибкость таких материалов предполагает сильную взаимосвязь электронной, механической и магнитной подсистем.

Так, при изгибе одинарных и двойных слоев двумерного магнетика трийодида хрома CrI_3 магнитное состояние материала меняется в зависимости от кривизны поверхности [3,4]: в нанотрубке из монослое CrI_3 при критическом радиусе кривизны 1.4 нм предсказан фазовый переход от радиальной конфигурации спинов к спиновой структуре типа «отвес», при которой спины всех атомов направлены в одну сторону [3]; в двойных антиферромагнитно упорядоченных слоях CrI_3 предсказано появление некомпенсированного магнитного момента [4], пропорционального намагниченности каждого слоя *M*, расстоянию между слоями *d* и кривизне *1/R* (рис.1).

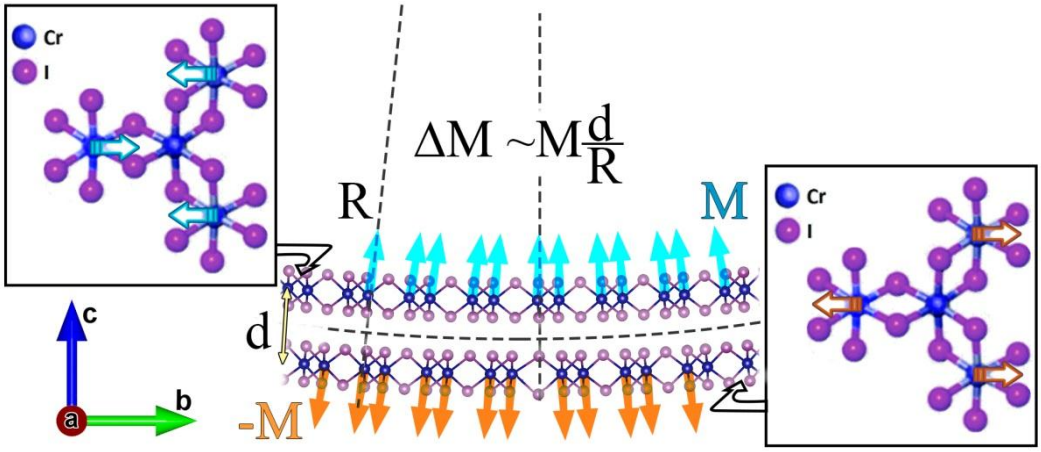
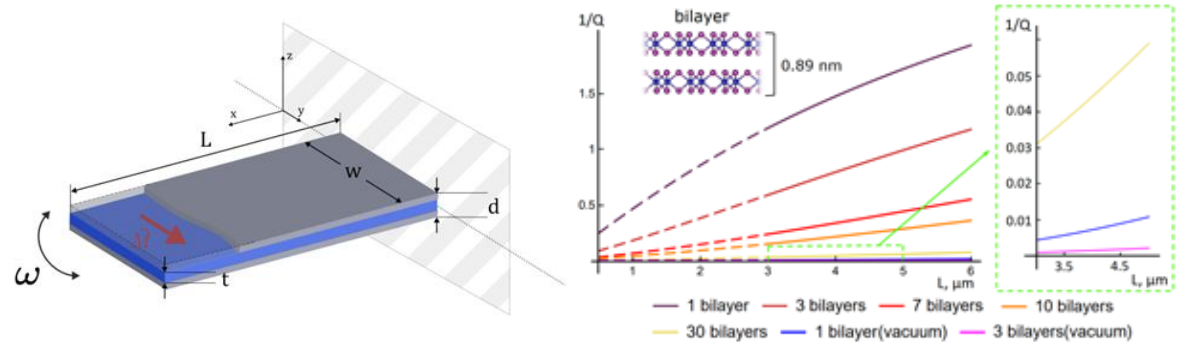


Рисунок 1 – Намагниченность ΔM, вызванная изгибом в бислое CrI_3 (*M* – намагниченность одного слоя, *R* – радиус кривизны, *d* – межслоевое расстояние. Сжатый верхний слой с повышенным магнитным обменом и растянутый нижний слой с пониженным обменом показаны на вставках: эта разница в обмене, вызванном изгибной деформацией, приводит к декомпенсированной намагниченности Δ*M*.

Взаимосвязь магнитного момента с электрической и электронной подсистемой в 2D-материалах может проявляться, соответственно, как флексоэлектрический эффект (электрическая поляризация, вызванная градиентом деформации) [5] или как электрическое переключение антиферромагнитного параметра порядка за счет их взаимосвязи через ферродолинное упорядочение в электронной подсистеме [6]. Отметим, что благодаря предельно малой толщине двумерных магнитных материалов, в них с помощью планарных электродов можно получать электрические поля 10^7 В/см и даже выше при напряжении порядка нескольких вольт [2].

Отдельного рассмотрения заслуживает магнитомеханический эффект в таких материалах, восходящий к классическому эксперименту Эйнштейна-де Гааза. Его привлекают для объяснения явлений, вызванных фемтосекундными импульсами в двумерных антиферромагнетиках [7] и объемных материалах [8]. Интерес как в фундаментальном, так и в практическом отношении представляет электроиндуцированный магнитомеханический эффект, при котором электрическое поле, понижая симметрию антиферромагнетика, вызывает декомпенсацию магнитных

подрешеток и, как следствие, появление ненулевого момента количества движения, который может проявляться в виде колебаний упругой пластинки из двумерного антиферромагнетика (Рис.2 а) [9,10] .



а) б)

Рисунок 2 – Эффект Эйнштейна-де-Гааза в двумерном антиферромагнетике: а) Рассматриваемая электро-магнитомеханическая система: кантилевер толщиной *d,* состоящий из антиферромагнитной пленки (показана синим) с толщиной *t,* зажатой между двумя графеновыми электродами (показаны серым). *M* – вектор намагниченности, вызванной декомпенсацией намагниченностей магнитных подрешеток, порождает за счет магнитомеханического эффекта колебания пластины с собственной частотой ω. б) Зависимость потерь в электро-магнитомеханической системе от длины кантилевера для различных толщин антиферромагнитного слоя (ширина кантилевера $w = 3\ \mu\mathrm{m}$) при нормальном давлении и вакууме $5 \cdot 10^{-4}$ Торр [10].

Теоретическое рассмотрение колебаний в такой электро-магнитомеханической подсистеме системе предсказывает возможность их детектирования в пластине из 10 двойных слоев в условиях среднего вакуума (Рис. 2 б), при этом добротность системы оказывается достаточной, чтобы электроиндуцированные колебания превысили тепловые колебания, а их амплитуда ~ 10^{-5} радиан, оказалась в зоне чувствительности оптической системы детектирования отклонения кантилевера атомно-силового микроскопа [10].

Благодарности
Работа поддержана Минобрнауки России (проект № 075-15-2022-1131).

1. Huang B., Clark G., Navarro-Moratalla E. et al, Nature, 100, 25 (2017)
2. Liang Sh. et al, Nature Electronics, 6, 199–205 (2023)
3. Edström A., Amoroso D., Picozzi S. et al, Phys. Rev. Lett., 128, 177202 (2022)
4. Qiao, L. J. Sladek, Sladek V., Kaminskiy A.S., Pyatakov A.P., Ren W., Phys. Rev. B 109, 014410 (2023)
5. Shi W. et al, J. Phys. Chem. C, 123, 24988 (2019)
6. Liu X., Pyatakov A.P., and Ren W., Physical Review Letters, 125, 247601 (2020)
7. Zong, A., Zhang, Q., Zhou, F. et al., Nature 620, 988–993 (2023).
8. Basini, M., Pancaldi, M., Wehinger, B. et al. Nature 628, 534–539 (2024).
9. Колюшенков М.А., Каминский А.С., Пятаков А.П., Ученые записки физического факультета Московского Университета, № 4, 2341702 (2023).
10. Kolyushenkov M.A., Pyatakov A.P., EPL 2024 (in print), DOI: 10.1209/0295-5075/ad5c98

ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КОМПОЗИТНЫХ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПЬЕЗОПОЛИМЕРА

Колесникова В.Г., Омельянчик А.С., Сальников В.Д., Гриценко К.А., Макарова Л.А., Родионова В.В.
Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, Калининград, Россия
VGKolesnikova1@kantiana.ru

Мультферроидные гибкие полимерные композиты с нано- и микроразмерным ферромагнитным активным компонентом (нано- и микрочастицы) находятся на пике популярности в исследованиях, посвященных созданию технологий, предназначенных для сбора и переработки энергии, а также для биомедицинских приложений – в части создания мультиферроидных скаффолдов для ускорения процесса пролиферации нейрональных клеток[1–5]. Такие композиты интересны с точки зрения приложений, однако вопросы, связанные с исследование внутренних магнитных взаимодействий наполнителя и его влияние на изменение мультиферроидных свойств композита до конца не изучен. В данной работе проводится исследование магнитных свойств и магнитных взаимодействиий в полимерных композитах на основе матриц из поливинилиденфторида (ПВДФ) с микро- и нанормазмерным ферромагнитным наполнителем, а также влияние концентрации частиц, их покрытия и наличия в композите добавок в виде сегнетоэлектрических частиц на величины полей взаимодействий и процесс перемагничивания композитов.

В ходе исследований проведено изучение магнитных взаимодействий методом FORC-анализа для магнитоактивных эластомеров с однородно распределенными ферромагнитными (ФМ) или смесью ФМ и сегнетоэлектрических (СЭ) частиц. Данные анализа показывают конкуренцию между упругим и диполь-дипольным взаимодействием между ФМ-частицами. Уширение пиков на FORC-диаграммах свидетельствует об изменении модуля упругости в образцах при изменении состава, а также об образовании агломератов ФМ-частиц.

Для полимерных композитов с магнитным наполнителем в виде ферромагнитных наночастиц CoFe2O4 диполь-дипольное взаимодействие между частицами является доминирующим; межагрегатное взаимодействие оказывает незначительное влияние, тогда как макроскопические магнитные свойства образцов определяются в основном их магнитокристаллической анизотропией и взаимодействиями их в кластерах. Наличие полимерного покрытия ПЭГ на поверхности наночастиц, обуславливающее их лучшую диспергацию в полимерном композите, существенно не изменило макроскопические магнитные свойства композитов, но уменьшило интенсивность дипольных межчастичных взаимодействий.

Эти знания дают новую возможность прогнозировать и настраивать магнитные свойства таких композитов. Исследуемые композиты являются примером гибких мультиферроиков, которые можно использовать в инженерных и биомедицинских областях. Таким образом, контроль их магнитных свойств позволит адаптировать мультиферроидные композиты для их дальнейшего применения.

Данная работа выполнена в рамках проекта РНФ № 21-72-30032.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] L.N. Pereira, J. Cesar, A. Pastoril, G.S. Dias, I. Aparecido, R. Guo, A.S. Bhalla, L.F. Cotica, Designing Multifunctional Multiferroic Composites for Advanced Electronic Applications, (2024) 1–15.

[2] L.A. Makarova, D.A. Isaev, A.S. Omelyanchik, I.A. Alekhina, M.B. Isaenko, V. V. Rodionova, Y.L. Raikher, N.S. Perov, Multiferroic Coupling of Ferromagnetic and Ferroelectric Particles through Elastic Polymers, Polymers (Basel). 14 (2022). https://doi.org/10.3390/polym14010153.

[3] K. Sobolev, V. Kolesnikova, A. Omelyanchik, Y. Alekhina, V. Antipova, L.

Makarova, D. Peddis, Y.L. Raikher, K. Levada, A. Amirov, V. Rodionova, Effect of Piezoelectric BaTiO3 Filler on Mechanical and Magnetoelectric Properties of Zn0.25Co0.75Fe2O4/PVDF-TrFE Composites, Polymers (Basel). 14 (2022). https://doi.org/10.3390/polym14224807.

[4] V.G. Kolesnikova, L.A. Makarova, A.S. Omelyanchik, K. V. Sobolev, D.A. Isaev, I.A. Alekhina, A.S. Komlev, V. V. Rodionova, N.S. Perov, Magnetoactive elastomers based on ferromagnetic and ferroelectric particles: A FORC approach, J. Magn. Magn. Mater. 558 (2022) 169506. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169506.

[5] V.D. Salnikov, S.E. Aga-Tagieva, V.G. Kolesnikova, A.O. Tovpinets, A.S. Omelyanchik, V. V. Rodionova, Effect of PEG nanoparticle surface coating on the magnetic and structural properties of CoFe2O4/PVDF composites, J. Magn. Magn. Mater. (2023) 171498. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171498.

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СТРУКТУРАХ С МАГНИТОМЯГКИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Лалетин В.М.[1], Поддубная Н.Н.[1], Разбаев П.А.[1] Филиппов Д.А.[2]
[1]Институт технической акустики НАН Беларуси, г. Витебск, Беларусь
E-mail: laletin57@rambler.ru
[2]НовГУ им. Ярослава Мудрого, г. Великий Новгород, Россия

Магнитоэлектрический (МЭ) эффект проявляется в изменении электрической поляризации вещества при воздействии на него магнитного поля. В композиционных материалах, состоящих из магнитострикционной и пьезоэлектрической фаз, МЭ эффект является результатом “product-property” [1]. Изменение электрической поляризации происходит благодаря магнитострикции и механического контакта между фазами. Характерной чертой МЭ эффекта в композиционных материалах является его отсутствие в исходных компонентах. Большинство попыток 70-х и 80-х годов получить большой МЭ эффект в композитах оказались безуспешными. В 1993 г. G.Harshe, J.P.Dougherty и R.E.Newnham предложили новое направление для реализации сильного МЭ взаимодействия – слоистые магнитострикционно-пьезоэлектрические структуры [2]. Их достоинством является высокая поляризация пьезоэлектрической фазы и возможность использования магнитострикционных материалов с высокой проводимостью [3].

В работе исследованы полевые зависимости МЭ эффекта двухслойных и трехслойных структур на основе промышленной пьезокерамики PZT851 и магнитострикционных материалов – никель (Ni), пермендюр (P). Образцы имели прямоугольную форму длинной 20 мм и шириной 3 мм. Толщина пьезокерамики, никеля и пермендюра составили соответственно 0,2 мм, 0,2 мм и 0,2 мм. Пластины керамики и металла соединялись эпоксидным клеем толщиной менее 0,005 мм.

Для исследования МЭ эффекта использовался метод, основанный на измерении напряжения, возникающего на образце, при воздействии на него переменного и постоянного магнитных полей. Переменное магнитное поле, генерируемое катушками Гельмгольца, составило 80 А/м. Постоянное магнитное поле электромагнита менялось от 0 до 48 кА/м. Вектор поляризации образца был перпендикулярен магнитным полям.

МЭ коэффициент по напряжению (U) определяли исходя из толщины образца (h), величины напряжения (dV) и напряженности переменного магнитного поля (dH):

$$U = dV/(h \cdot dH).$$

С учетом диэлектрической проницаемости был рассчитан МЭ коэффициент по поляризации:

$$G = 4\pi(dP/dH)$$

Полевая зависимость МЭ коэффициента по напряжению для образца Ni-PZT851-Ni, демонстрирующего максимальный МЭ эффект представлена на рис.1. Для этой структуры МЭ коэффициент принимает максимальное значение 1,4 В/А при величине подмагничивающего поля (Hm) равном 6,4 кА/м. В случае двухслойной структуры величина МЭ коэффициента составляет 0,62 В/А при подмагничивающем поле 3,2 кА/м. Для композитов на основе пермендюра эти параметры составили 1,32 В/А, 10,4 кА/м для трехслойной структуры P-PZT851-P и 0,58 В/А, 4,8 кА/м для двухслойной структуры PZT851-P. МЭ коэффициент по поляризации для структуры Ni-PZT851-Ni равен 6,7.В системе Гаусса эта величина безразмерная.

Всем этим структурам свойственна одна черта. Они имеют типичную полевую зависимость МЭ эффекта (Рис.1). Для образца состава Ni-PZT851-P полевая зависимость МЭ эффекта имеет аномальный ход (Рис.2). С уменьшением магнитного поля от максимального значения до нуля сигнал растет достигает максимума

уменьшается проходит через ноль и приобретает некоторое отрицательное значение при нулевом магнитном поле. Таким образом петля гистерезиса имеет обратный ход. Кроме того, ширина петли гистерезиса составила 4,3 кА/м, что в несколько раз больше аналогичного параметра для других образцов. Величина МЭ сигнала оказалась в 2 раза меньше по сравнению с другими трехслойными структурами. Проанализируем полученный результат. Полевая зависимость МЭ эффекта отражает поведение магнитострикции исследуемого образца. В трехслойных структурах Ni-PZT851-Ni и P-PZT851-P формирование сигнала происходит за счет процесса сжатие-растяжение. Для двухслойных образцов Ni-PZT851 и P-PZT851 наряду с этим механизмом в образовании сигнала участвует также изгиб образца, обусловленный несимметричностью структуры. Тем не менее, исходя из данных МЭ коэффициента по напряжению можно утверждать, что основным механизмом в формировании сигнала двухслойных образцов является сжатие-растяжение. Главной отличительной особенностью структуры P-PZT851-Ni является использование магнитострикционных материалов различных знаков. Пермендюр имеет положительную магнитострикцию, никель – отрицательную. В результате основным механизмом в образовании МЭ сигнала является изгиб. Можно предположить, что именно эта особенность приводит к образованию аномальной полевой зависимости МЭ коэффициента в структуре P-PZT851-Ni.

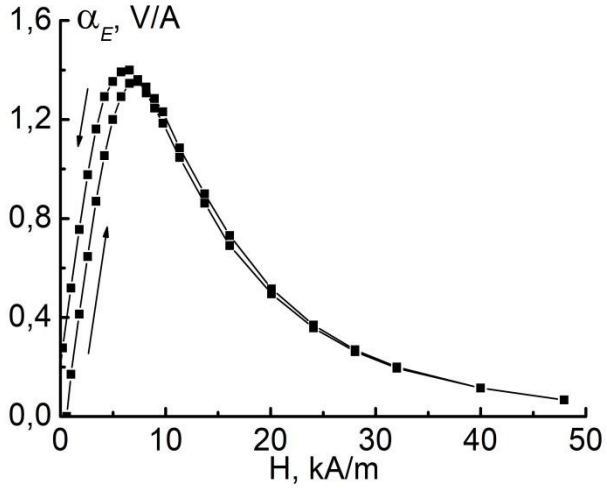


Рисунок 1 – Полевая зависимость МЭ коэффициента по напряжению для структуры Ni-PZT851-Ni.

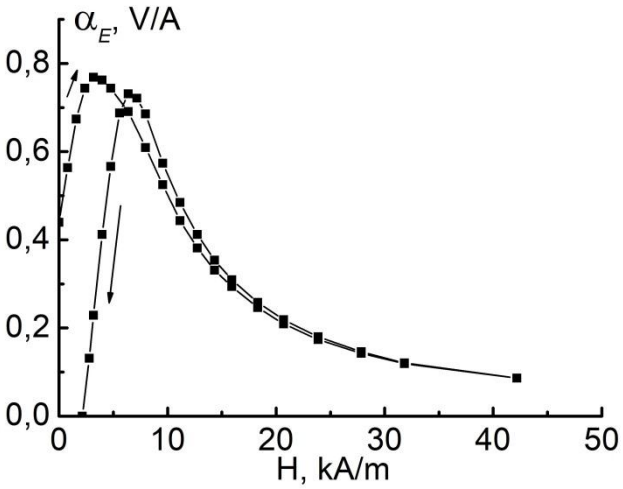


Рисунок 2 – Полевая зависимость МЭ коэффициента по напряжению для структуры Ni-PZT851-P.

Получены слоистые структуры на основе пермендюра, никеля и PZT851. МЭ коэффициент по напряжению в трехслойных образцах Ni-PZT851-Ni и P-PZT851-P в 2,3 раза превышает его значение для двухслойных образцов Ni-PZT851 и P-PZT851. Величина подмагничивающего поля при переходе от трехслойных образцов к двухслойным уменьшается в два раза. Для структуры P-PZT851-Ni наблюдается аномальное поведение полевой зависимости МЭ эффекта, обусловленное наличием изгибных колебаний. Максимальные МЭ коэффициенты по напряжению и по поляризации получены для структуры Ni-PZT851-Ni и составили соответственно 1,4 В/А и 6,7.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта БРФФИ (№Ф23МЭ-009).

ЛИТЕРАТУРА

1. Van Suchtelen. Philips Res. Rep., v. 27, 28 (1972).

2. G. Harshe, J.P. Dougherty, R.E. Newnham. Int. J. Appl. Electromagn. Mater., v. 4, 161 (1993).

3. J. Ryu, A.V. Carazo, K.Uchino and Hyoun-Ee Kim. Jpn. J. Appl. Phys., v. 40, 4948 (2001).

КЕРАМИКА ТИТАНАТА БАРИЯ ЛЕГИРОВАННАЯ ФЕРРИТАМИ НИКЕЛЯ, ЦИНКА

Лалетин В.М.[1], Поддубная Н.Н.[1], Набздоров И.С.[1], Li Jin[2]
[1]Институт технической акустики НАН Беларуси, г. Витебск, Беларусь
[2]Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China
E-mail: laletin57@rambler.ru

В настоящее время титанат бария является одним из наиболее используемых материалов в современных электронных и технических устройствах. Поскольку его диэлектрические характеристики существенно зависят от технологии получения, то представляет интерес изучение влияния модифицирующих добавок на его свойства. В качестве такой добавки нами были использованы ферриты никеля и цинка. Выбор был обусловлен тем, что взаимодействие титаната бария и ферритов никеля, цинка имеет эвтектический характер. Целью данной работы является изучение влияния добавок выше названных ферритов и температуры спекания на плотность керамики титаната бария.

Титанат бария, легированный ферритами, получали методом спекания смесей однофазных компонентов. С этой целью были приготовлены порошковые смеси 6 составов со следующим молярным содержанием феррита: 0%, 0,05%, 0,1%, 0,15%, 0,2%, 0,3%. В качестве магнитной фазы использовались ферриты никеля $NiFe_2O_4$, цинка $ZnFe_2O_4$ синтезированные из окиси никеля (NiO), окиси цинка (ZnO) и окиси железа (Fe_2O_3) при температуре 1100°С. В качестве сегнетоэлектрика – титанат бария $BaTiO_3$, синтезированный из окиси титана (TiO_2) и карбоната бария ($BaCO_3$) при температуре 1150°С. Образцы спекали на воздухе при температурах 1220, 1240, 1260, 1280 и 1300°С.

На Рис. 1, 2 приведены результаты влияния состава керамики на плотность образцов, полученных при температурах спекания 1220, 1260 и 1300°С. Характерной особенностью кривых является наличие скачка плотности, когда с увеличением содержания феррита плотность сначала растет, а затем резко падает. Причем, если для кривых, полученных при температуре спекания 1220°С плотность падает при концентрации феррита свыше 0,05 масс.%, то для кривых, полученных при температуре спекания 1300°С падение плотности наблюдается при концентрации феррита никеля свыше 0,1 мол.% а для феррита цинка при концентрации свыше 0,15 мол.%. Такая аномальная зависимость плотности керамики от добавки феррита указывает на эвтектический характер взаимодействия титаната бария и феррита никеля. Повышенная реакционная способность смеси, в области небольших добавок феррита (0,05÷0,1 масс.%), по-видимому, обусловлена увеличением скорости диффузии за счет возникновения внутренних поверхностей при разрыве кристаллитов, вследствие создаваемых новой фазой напряжений [1]. Образование новых кристаллитов приводит к диспергированию активатора спекания на атомном уровне. При этом верхняя граница концентрации активатора определяется степенью растворимости добавки в основной компоненте. С увеличением температуры спекания керамики степень растворимости растет, вследствие чего происходит смещение максимума плотности в область увеличения концентрации феррита. Таким образом, в процессе эвтектического легирования имеет место суммарный эффект твердофазной и эвтектической жидкофазной активации, приводящей к резкому усилению спекаемости дисперсной системы [2]. Когда же концентрация добавки превышает ее растворимость в основной компоненте – образуется вторая фаза. Это приводит к разрыхлению структуры и резкому снижению плотности.

Рассмотрим более подробно влияние температуры спекания на плотность полученной керамики (Рис. 3, 4). Плотность чистого титаната бария с увеличением температуры спекания растет от 4,75 г/см^3 (1220°С) до 5,03 г/см^3 (1300°С). Плотность титаната бария, легированного 0,05 мол.% феррита в исследованном интервале температур спекания остается постоянной и составляет примерно 5,5 г/см^3 для феррита никеля и 5,4 г/см^3 для феррита цинка. При величине добавки равной

0,1 мол.% для феррита никеля наблюдается скачок плотности в области температур спекания 1240°С - 1260°С, вызванный переходом структуры из двухфазной в однофазную и интенсификации процесса спекания. Для феррита цинка этот переход наблюдается при температуре в случае феррита никеля. Добавка равная 0,15 мол.% не активирует процесс спекания в случае феррита никеля и в тоже время интенсифицирует его в случае феррита цинка при температуре 1300°С. Исходя из этого можно сделать вывод, что феррит цинка как активатор спекания для титаната бария более предпочтителен чем феррит никеля. Необходимо отметить, что значение плотности 5,5 г/см^3 для керамики титаната бария можно получить только спеканием при температуре ~1360°С [3].

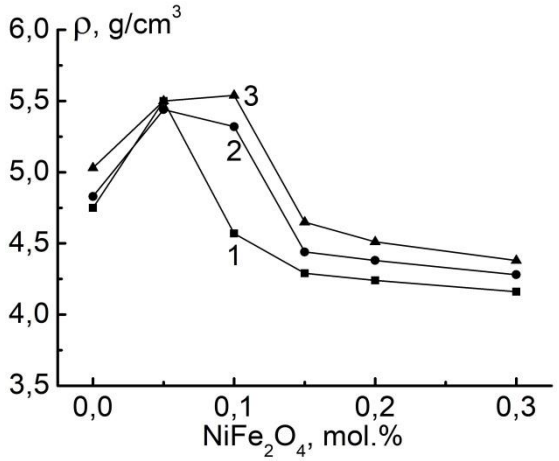


Рисунок 1 – Зависимость плотности керамики от добавки феррита никеля, полученной при температурах спекания: 1 – 1220°С, 2 – 1260°С, 3 – 1300°С.

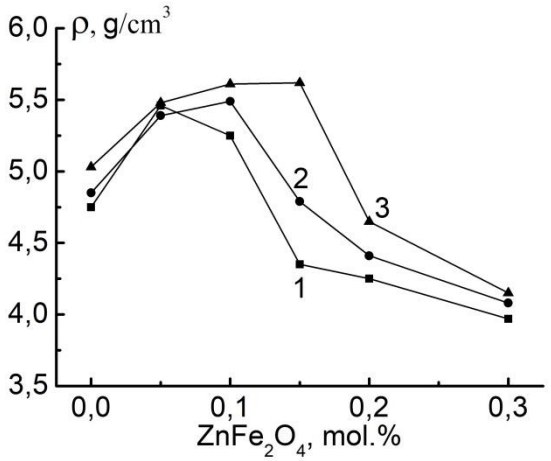


Рисунок 2 – Зависимость плотности керамики от добавки феррита цинка, полученной при температурах спекания: 1 – 1220°С, 2 – 1260°С, 3 – 1300°С.

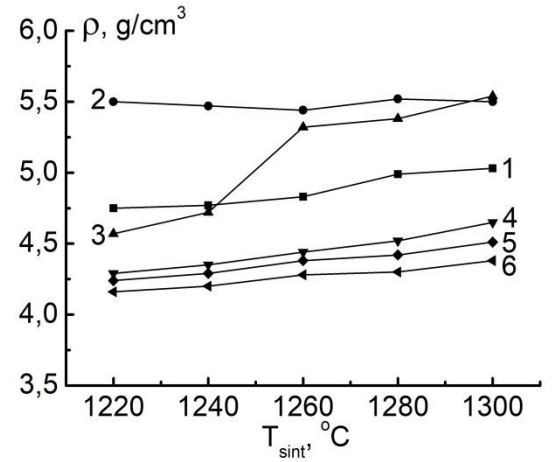


Рисунок 3 – Зависимость плотности керамики от температуры спекания, при добавки феррита никеля: 1 – 0 мол.%, 2 – 0,05 мол.%, 3 – 0,1 мол.%, 4 – 0,15 мол.%, 5 – 0,2 мол.%, 6 – 0,3 мол.%.

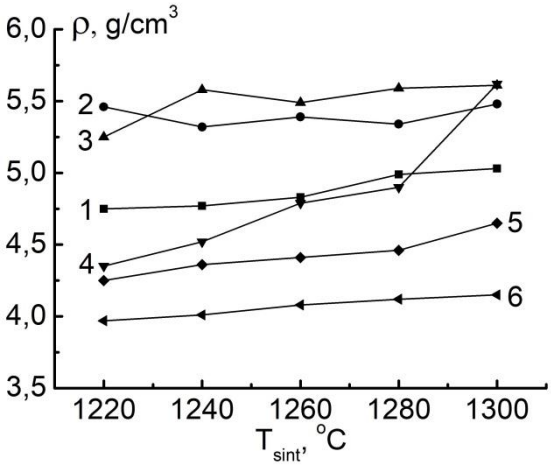


Рисунок 4 – Зависимость плотности керамики от температуры спекания, при добавки феррита цинка: 1 – 0 мол.%, 2 – 0,05 мол.%, 3 – 0,1 мол.%, 4 – 0,15 мол.%, 5 – 0,2 мол.%, 6 – 0,3 мол.%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: «Мир» 1969.

2. Спицын В.И. и др. Рациональное эвтектическое легирование дисперсных систем при спекании. Доклады АН СССР. 1983. Т. 273. №1. С. 153-156.

3. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. М.: «Энергия» 1976.

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОГО В МАГНИТНОМ ПОЛЕ СПЛАВА Ni-Co

Разбаев П.А.[1], Лалетин В.М.[1], Поддубная Н.Н.[1], Шерматов Дж.[2], Сабиров В.Т.[3]
[1]*Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси, Витебск*
prazbaev@bk.ru
[2]*Институт материаловедения Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент*
[3]*Навоийский филиал Академии наук Республики Узбекистан, Навои*

Магнитоэлектрические композиты для различных применений сегодня пользуются особой популярностью, о чем свидетельствует ежегодно увеличивающееся количество публикаций по этой теме. Как и большинство исследователей, мы стремимся повысить МЭ свойства композитов за счет использования компонент с максимальными магнитострикционными и пьезострикционными свойствами, путем создания слоистых структур. Кроме того, нам хотелось бы добиться проявления МЭ свойств в малых магнитных полях. Для этой цели наиболее перспективным является использование магнитомягких сплавов. Они позволяют добиться больших значений магнитострикции в низких магнитных полях, по сравнению с чистыми металлами. Так, сплав с содержанием никеля свыше 80% и кобальта обладает магнитострикцией -25 – $-27\cdot10^{-6}$ (у никеля -30 – $-34\cdot10^{-6}$) в поле H_c=0,2 Э (у никеля 0,8 Э).

На осаждение металлов и сплавов существенное влияние оказывает выбор подложки и режимы нанесения покрытий. При этом использование внешнего магнитного поля в процессе осаждения позволяет рассчитывать на увеличение скорости осаждения и улучшение магнитных свойств покрытий. Такие изменения наблюдались в некоторых видах сплавов и металлических пленок. Наблюдаемые изменения зависят от состава получаемого покрытия. В литературных источниках изучения влияния магнитного поля на магнитные и структурные свойства сплава необходимого нам состава не проводилось.

В представленной работе мы провели подбор состава раствора, режимов осаждения и исследование магнитных свойств полученных покрытий. Из всех исследованных растворов наиболее качественные покрытия с планируемой концентрацией кобальта выше 80% получены из электролита состава: $NiSO_4\cdot7H_2O$ – 140 г/л; $CoSO_4\cdot7H_2O$ – 120 г/л; H_3BO_3 – 30 г/л; KCl – 15 г/л. Пленки осаждались при температуре электролита 40°С и токе 0.5 А/дм^2. Процесс проводили во внешнем магнитном поле 500 Э, создаваемом катушкой, при перпендикулярной $\boldsymbol{H_{el}} \parallel \boldsymbol{P}$ и сонаправленной $\boldsymbol{H_{el}} \perp \boldsymbol{P}$ ориентации поля к поверхности подложки, а также без поля. Осаждение проводилось на медной подложке. Толщина всех полученных пленок составляла 50 мкм.

Получить композиционные материалы непосредственным осаждением сплава на керамику оказалось невозможным. Покрытие отслаивалось при толщине уже в несколько микрон. Поэтому образцы были изготовлены путем клеевого соединения сплава и керамики PZT 850. Керамика имела толщину 300 мкм и диаметр 8,8 мм, электроды никеля, полученные химической металлизацией, и поляризована при 105°С в поле 1 кВ/мм. Толщина клеевого соединения составляла 5-6 мкм. Результаты исследований магнитоэлектрической полевой зависимости представлены на рисунке 1.

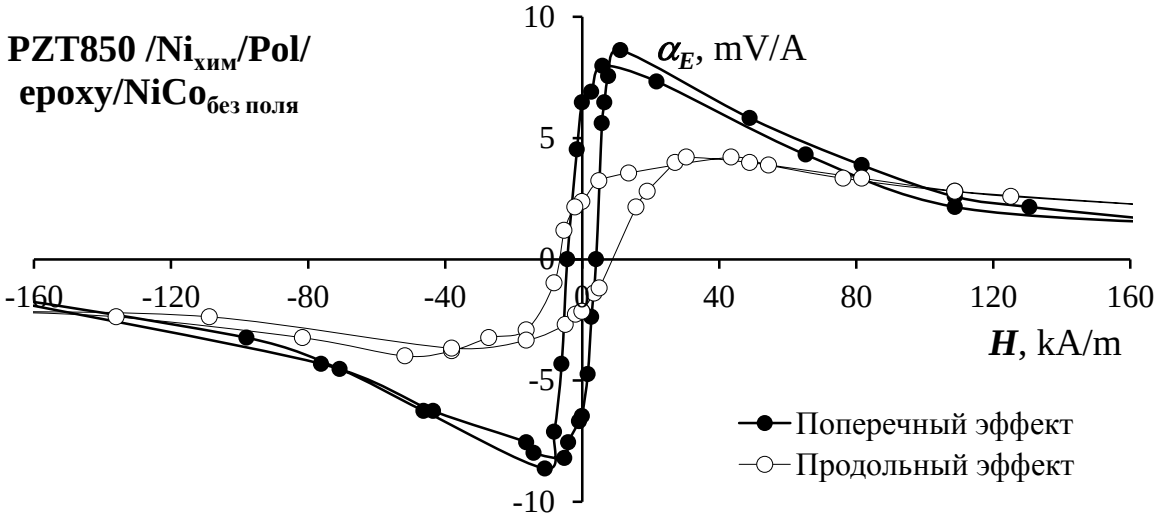


Рисунок 1 – Полевая зависимость магнитоэлектрического коэффициента по напряжению композита, полученного без магнитного поля при продольной и поперечной ориентации магнитного поля к поляризации.

Для композитов NiCo/PZT/NiCo, полученных с использованием магнитного поля, величина МЭ эффекта оказалась на порядок ниже приведенных на рисунке значений, и не превышала 1 мВ/А. Полевые зависимости имеют вид, типичный для слоистых композитов. Поперечный эффект выше продольного, и наблюдается в меньших магнитных полях. Для композитов с покрытием никеля максимальные значения магнитоэлектрического коэффициента обычно наблюдаются в поле 6-7 кА/м. В случае сплава NiCo максимум поперечного коэффициента, действительно, сместился в область меньших магнитных полей и наблюдался при 4 кА/м.

Исследования удельной намагниченности и удельной магнитной проницаемости пленок при 300°К проведены в различной ориентации магнитного поля и представленны в таблице.

Таблица – Магнитные характеристики сплава.

		без поля	$H_{el}\perp P$	$H_{el}\parallel P$
H↑↑P	σ, А·м·кг$^{-1}$	43,291	48,3719	28,11
	1/χ	1,207	1,08	1,858
H↑→P	σ, А·м·кг$^{-1}$	43,208	48,5739	27,999
	1/χ	1,209	1,075	1,866

Соответствующие исследования для пленок электрохимически осажденного без магнитного поля никеля показали значения удельной намагниченности и удельной магнитной проницаемости соответственно 44,8 А·м·кг$^{-1}$ и 1,02 (**P↑↑H**) и 45,32 А·м·кг$^{-1}$ и 1 01 (**P↑→H**). Таким образом, удельная магнитная восприимчивость сплава выше чистого никеля на 20% для пленок, полученных без внешнего поля и до 80% для пленок, осажденных в сонаправленном магнитном поле. Одновременно использование внешнего поля при осаждении позволяет снизить удельную намагниченность сплава почти в 2 раза, если внешнее магнитное поле сонаправлено поляризации, что согласуется с исследованиями магнитоэлектрических характеристик полученных композитов.

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКЕ $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ – $NiFe_{1,9}Co_{0,02}O_4$

Лалетин В.М.[1], Поддубная Н.Н.[1], Кудыбин М.В.[1], Сапельников С.О.[2]
[1]*Институт технической акустики НАН Беларуси, г. Витебск, Беларусь*
vader@inbox.ru
[2]*Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого, Великий Новгород, Россия*

В настоящее время одним из наиболее распространенных пьезоэлектриков при изготовлении композиционных материалов является пьезокерамика на основе цирконата - титаната свинца (ЦТС), которая имеет высокие диэлектрическими и пьезоэлектрические характеристики. Однако, экологическая направленность современных технологий, высокая токсичность свинца и его способность накапливаться в организме человека, налагают требования по ограничению использования свинецсодержащих материалов. Целью настоящей работы было исследование магнитоэлектрического (МЭ) эффекта в объемных композиционных структурах, состоящих из феррита никеля и титаната бария - кальция. Перспективность настоящих исследований основана на результатах исследований, представленных в работах [1, 2].

Титанат бария – кальция ($Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$, где x = 0, 0.02, 0.05, 0.1, 015, 0.2) получали по традиционной керамической технологии с использованием карбонатов бария $BaCO_3$, кальция $CaCO_3$ и оксида титана TiO_2 марки чда. Состав смеси рассчитывали с учетом содержания основного вещества. Исходные компоненты взвешивали на аналитических весах ВЛР-200. Их смешивание и измельчение осуществляли в яшмовой ступке в присутствии жидкой среды (этиловый спирт) в течение 30 минут. Полученную массу прессовали в брикеты под давлением 5 10^7 Па. Синтез проводили на воздухе при температуре 1200°С в течение двух часов. Дробление и измельчение полученного материала осуществляли в яшмовой ступке с последующим просеиванием через сито с размером ячеек 7 микрон. Феррит никеля получали по аналогичной технологии из оксидов железа Fe_2O_3, кобальта Co_2O_3 и никеля NiO марки чда. Синтез проводился на воздухе в течение двух часов при температуре 1100°С. Композиционный материал получали из навески исходных компонентов в количестве 1:1 по массе титаната бария - кальция и феррита никеля. Их смешивание осуществляли в яшмовой ступке в жидкой среде (этиловый спирт) в течение часа. Полученную смесь прессовали в брикеты под давлением 2 10^8 Па, используя в качестве пластификатора водный раствор поливинилового спирта. Заготовки спекали на воздухе при температурах 1220, 1240, 1260, 1280°С в течение двух часов. Скорость охлаждения печи не превышала 50 градусов в час. Полученные керамические заготовки подвергались плоскопараллельному шлифованию. Электроды наносили путем вжигания серебряной пасты при температуре 750°С в течение 30 минут. Образцы, в зависимости от состава, поляризовали при температуре 50-100°С в течение часа в электрическом поле напряженностью 1000 В/мм с последующим охлаждением в этом поле до комнатной температуры в течение получаса.

Для исследования МЭ эффекта измеряли напряжение, возникающее на образце под действием переменного и постоянного магнитных полей [3]. Постоянное магнитное поле напряженностью до 2 кЭ генерировалось электромагнитом. Напряженность переменного магнитного поля, создаваемого катушками Гельмгольца, составляла 1 Э. Измерения проводились на частоте 1 кГц. МЭ сигнал, генерируемый образцом, подавался на предусилитель, который служил для согласования импеданса и усиления сигнала. Для его регистрации использовался осциллограф. Измерения проводили при сонаправленной ориентации внешних магнитных полей и поляризации (продольный эффект) и при их ортогональной ориентации (поперечный эффект).

Результаты исследований влияния температуры спекания и состава керамики на продольный МЭ коэффициент представлены на рисунке 1. Максимальная величина

коэффициента получена при температуре спекания 1240 С для состава, содержащего 15 мол.% кальция. Она составляет 116,5 мВ/(см·Э). С увеличением температуры спекания наблюдается уменьшение МЭ сигнала.

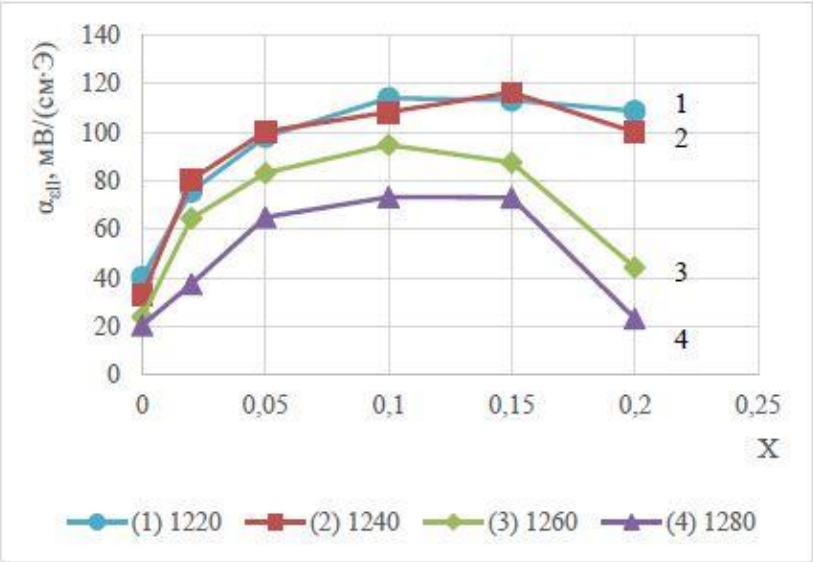


Рисунок 1 – Продольный магнитоэлектрический эффект $\alpha_{\varepsilon ll}$=f(x) для составов $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$, спеченных при температурах (1) 1220°С, (2) 1240°С, (3) 1260°С, (4) 1280°С.

Результаты исследований для поперечного МЭ коэффициент по напряжению представлены на рисунке 2. Максимальная величина коэффициента получена при температуре спекания 1240 С для состава, содержащего 15 мол.% кальция. Она составляет 85,4 мВ/(см·Э). С увеличением температуры спекания также наблюдается уменьшение МЭ сигнала.

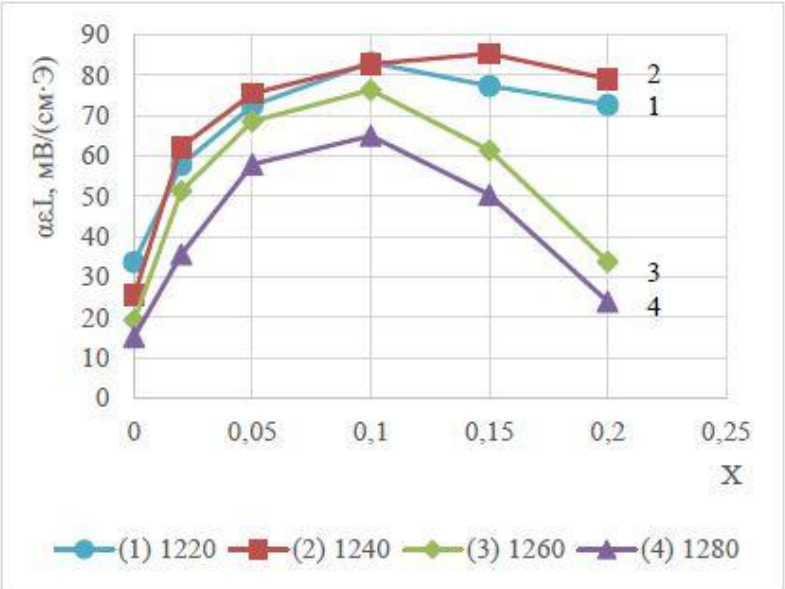


Рисунок 2 – Продольный магнитоэлектрический эффект $\alpha_{\varepsilon ll}$=f(x) для составов $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$, спеченных при температурах (1) 1220°С, (2) 1240°С, (3) 1260°С, (4) 1280°С.

Одним из важных параметров характеризующий МЭ композиты является его удельное сопротивление, т.к. оно определяет режимы поляризации. Результаты исследований состава керамики на удельное сопротивление композита представлены на рисунке 3. Установлено, что удельное сопротивление композиционной керамики, полученной при температурах спекания 1220°С и 1240°С, практически не зависит от ее состава и имеет величину ~10^9 Ом/м. С увеличением температуры спекания 1260°С и 1280°С удельное сопротивление падает на порядок и уменьшается с ростом

содержания кальция в керамике. Именно благодаря такой зависимости удельного сопротивления от состава и температуры спекания наблюдается уменьшение МЭ коэффициента для образцов, полученных при температурах 1260°С и 1280°С. Поэтому наблюдается рост диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь (рисунки 4, 5) при увеличении содержания кальция и температуры спекания.

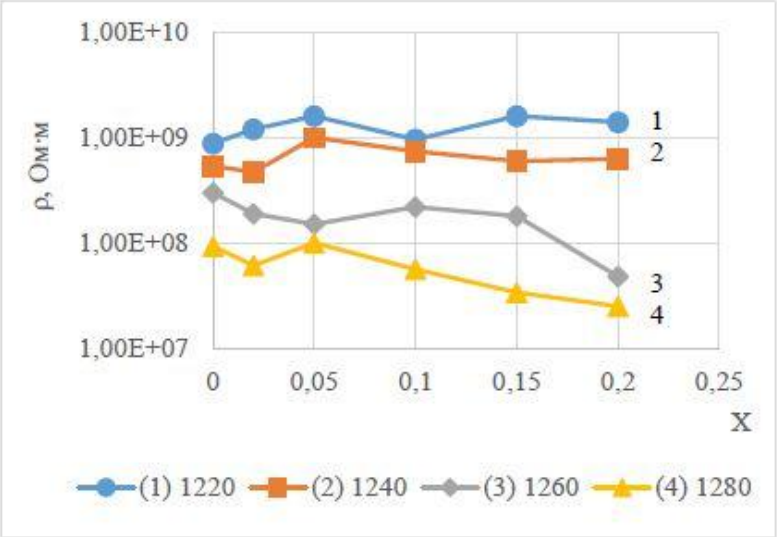


Рисунок 3 – Удельное сопротивление ρ=f(x) для составов $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$, спеченных при температурах (1) 1220°С, (2) 1240°С, (3) 1260°С, (4) 1280°

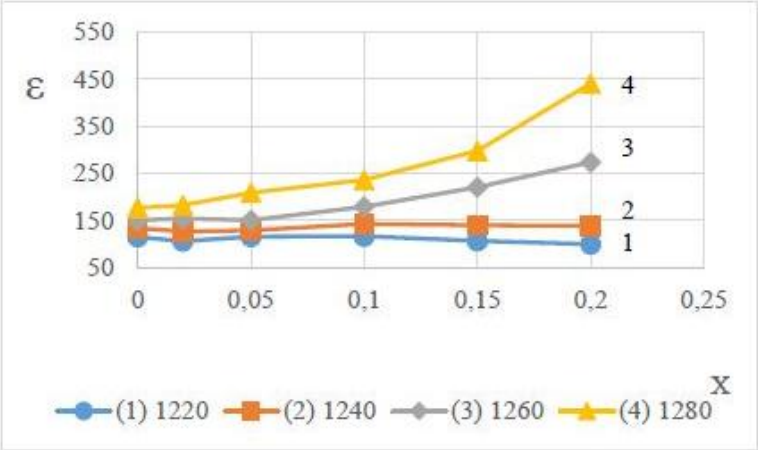


Рисунок 4 – Диэлектрическая проницаемость ε=f(x) для составов $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$, спеченных при температурах (1) 1220°С, (2) 1240°С, (3) 1260°С, (4) 1280°С.

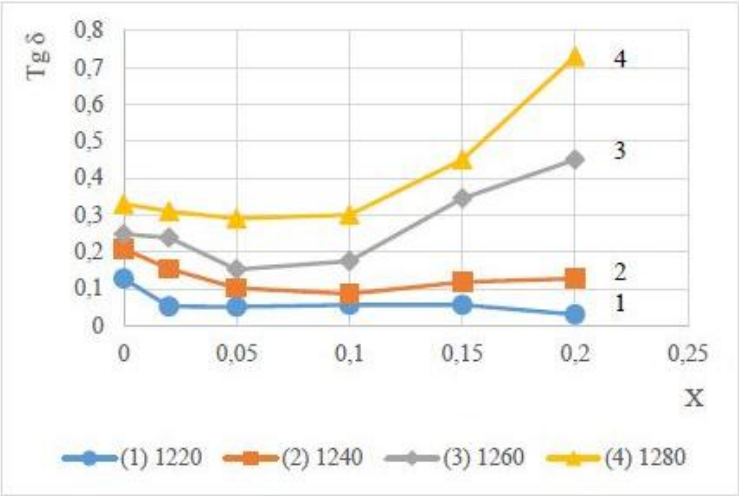


Рисунок 5 – Тангенс угла диэлектрических потерь Tgδ=f(x) для составов $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$, спеченных при температурах (1) 1220 °С, (2) 1240 °С, (3) 1260 °С, (4) 1280 °С

Одним из важных параметров, характеризующих керамику, является ее плотность. Поэтому нами были проведены исследования влияния состава керамики и температуры ее спекания плотность полученных образцов. Результаты представлены на рисунке 6. Интересной особенностью является зависимость плотности для составов керамики с содержанием кальция от 0,05 мол.% до 0,15 мол.%. В этом интервале она является постоянной при заданной температуре спекания. Можно предположить, что составы $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ и феррит никеля образуют между собой эвтектику и она влияет на процесс спекания керамики.

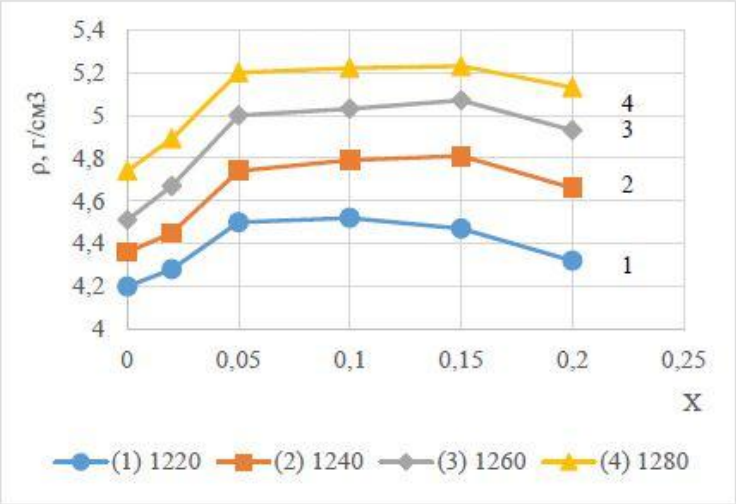


Рисунок 6 – Зависимость плотности ρ=f(x) для составов $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$, спеченных при температурах (1) 1220 °C, (2) 1240 °C, (3) 1260 °C, (4) 1280 °C

Впервые в объемных композитах на основе титаната бария получено значение МЭ коэффициента превышающее 100 мВ/(см·Э), а именно 116,5 мВ/(см·Э). Полученные значения МЭ характеристик сопоставимы по величине с аналогичными материалами на основе ЦТС керамики, что позволяет рассчитывать на использование полученных композитов для проектирования различных электронных устройств, принцип действия которых основан на МЭ преобразовании – датчиков магнитного поля, записывающих устройств, сборщиков и т.д., устройств спинтроники.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Filipović, S., Obradović, N., Andjelković, Lj., Olćan, D., Petrović, J., Mirković, M., Pavlović, V., Jeremić, D., Vlahović, B., Đorđević A. Multiferroic Heterostructure BaTiO3/ε-Fe2O3 Composite Obtained by in situ Reaction. Science of Sintering, 53 (2021) 1-8.

2. Laletin, V., Kudybin, M., Poddubnaya, N., Filippov, D. Magnetoelectric Properties of Lead-Free Three-Layer Structure Barium–Titanate–Piezoceramic Nickel. J. Compos. Sci. 2023, 7, 211.

3. Гелясин, А.Е. Установка для исследования магнитоэлектрического эффекта / А.Е. Гелясин, В.М. Лалетин // ГНУ ИТА НАН Беларуси. 1988. – Деп. В ЦНИИ «Электроника» –Р – 5126, 1988. – 7с. // Электронная техника – 1989. – Сер. 6, Вып. 7(244) – С. 75.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЯМОГО МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА С НАНОРАЗМЕРНЫМ ФЕРРОМАГНИТНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Игнатов А.А.[1], Райхер Ю.Л.[1,2], Столбов О.В.[1,2], Сальников В.Д.[1], Савин В.В.[1], Воронцов П.А.[1], Родионова В.В.[1]

[1]Балтийский Федеральный Университет, Калининград, Россия

[2]Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН, Пермь, Россия

e-mail: artem.ignatov98@gmail.com

Магнитоэлектрические композиты способны производить как прямой магнитоэлектрический эффект (электрическую поляризацию под воздействием магнитного поля), так и обратный (изменять намагниченность в ответ на приложенное электрическое поле). В композитах этот эффект является следствием механического взаимодействия ферромагнитной и пьезоэлектрической фаз. Такие материалы имеют ряд преимуществ перед однофазными мультиферроиками: (i) чувствительность на порядок выше [1] и (ii) возможность легко изменять соотношение фаз, чтобы программировать свойства композита в соответствии с его назначением. Высокая величина магнитоэлектрического эффекта позволяет использовать такие композиты в качестве активных элементов датчиков магнитного или электрического поля [2,3], устройств сбора энергии [3], интеллектуальных каркасов для тканевой инженерии [4] и т.д.

Одним из открытых вопросов в прикладной физике магнитоэлектрических композитов является организация оптимального механического взаимодействия между ферромагнитной и пьезоэлектрической фазами. В большинстве исследований рассматривается только вклад магнитострикции в магнитоэлектрический отклик, однако было показано, что вклад магнитострикции сравним по величине с вкладом магнитострикции [5].

Чтобы продемонстрировать сопоставимость по величине этих вкладов, будут представлены результаты эксперимента по измерению прямого магнитоэлектрического эффекта в квазистатических условиях. Устройство для измерения магнитоэлектрического эффекта представляет собой плоский конденсатор (составной из металлических пластин), расположенный в поле медленно вращающихся постоянных магнитов. Магнитоэлектрический коэффициент рассчитывается как отношение измеренного напряжения к произведению толщины образца на напряженность магнитного поля.

В качестве объекта исследования были выбраны композиты на основе PVDF (пьезоактивной полимерной фазы), наполненные различными наночастицами феррита – $SrFe_{12}O_{19}$ и $CoFe_2O_4$. Чтобы увеличить адгезию между ПВДФ и наночастицами, поверхность последних была покрыта олеиновой кислотой.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-72-30032).

1. Pereira N., Lima A.C., Lanceros-Mendez S., Martins P. Materials. 2020. V. 13. Art. no. 4033.
2. Vidal J.V., Turutin A.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Kiselev D.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Kobeleva S.P., Sobolev N.A., Kholkin A.L. IEEE Transactions on Ultrasonics and Ferroelectrcs, Frequency Control. 2020. V. 67. P. 1219.
3. Pereira N., Lima A.C., Correia V., Perinka N., Lanceros-Mendez S., Martins P. Materials. 2020. V. 13. Art. no. 1729.
4. Omelyanchik A., Antipova V., Gritsenko C., Kolesnikova V., Murzin D., Han Y., Turutin A.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Ilina T.S., et al. Nanomaterials. 2020. V. 11. Art. no. 1154.
5. Stolbov O.V., Raikher Yu.L. Nanomaterials. 2024. V. 14. Art. no. 31.

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИТНЫХ КОЛЬЦЕВЫХ СТРУКТУРАХ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Фетисов Л.Ю.*, Савельев Д.В., Мусатов В.И., Чашин Д.В., Фетисов Ю.К.
МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия,
**e-mail: fetisovl@yandex.ru*

Магнитоэлектрические (МЭ) эффекты в композитных структурах типа ферромагнетик-пьезоэлектрик (ФМ-ПЭ) активно исследуют в связи с перспективами создания на их основе различных устройств микросистемной техники и электроники. Эффекты проявляются в виде генерации электрического напряжения при воздействии на структуру переменным магнитным полем. МЭ эффекты осуществляют прямое преобразование магнитного поля в электрическое и наоборот, что позволяет создавать на их основе датчики магнитных полей [1]. Помимо МЭ датчиков, были реализованы такие элементы электрических цепей как фильтры, индукторы, гираторы и трансформаторы [2, 3], свойства которых можно изменять магнитным или электрическим полями.

До недавнего времени основное внимание уделяли изучению МЭ эффектов в планарных слоистых композитных структурах, которые представляют собой чередующиеся ФМ и ПЭ слои, механически соединенные друг с другом. В таких структурах МЭ эффекты возникают в результате комбинации магнитострикции ФМ слоя и пьезоэлектричества в ПЭ слое. Однако, в последние годы вырос интерес к исследованию МЭ эффектов в кольцевых слоистых композитах различных геометрий. Линейный МЭ эффект исследовали в кольцевых структурах со слоями из Ni и цирконата-титаната свинца (PZT) [4,5] и аморфного сплава Metglas и PZT [6] при намагничивании структур внешним полем в плоскости или перпендикулярно к плоскости. Однако, наиболее перспективными представляются кольцевые структуры с циркулярным намагничиванием [7,8]. В таких структурах магнитный поток замкнут и отсутствуют эффекты размагничивания, что приводит к увеличению МЭ эффектов и уменьшению управляющих полей. В кольцевых структурах также наблюдали нелинейные МЭ эффекты, возникающие из-за сильной нелинейности свойств ФМ и ПЭ слоев [9].

В данной работе продемонстрированы особенности МЭ эффектов в кольцевых слоистых композитных структурах с ФМ слоями из Ni, Metglas и феррита при различных ориентациях постоянного *H* и переменного *h* магнитных полей. Рассмотрены применения кольцевых структур для создания устройств электроники, в частности, датчиков тока и индукторов с перестраиваемой индуктивностью электрическим и магнитным полями.

Пример исследованной кольцевой структуры приведен на рисунке 1. Структура представляет собой двухслойное кольцо с внешним слоем из пьезоэлектрика (ПЭ) и внутренним слоем из ферромагнетика (ФМ). В качестве ПЭ использовали пьезокерамику состава $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT), а в качестве ФМ слоя – аморфный магнитный сплав состава FeBSiC (Metglas 2605SA1). На кольцо намотаны две катушки медным проводом. Витки катушек равномерно распределены по длине кольца. Одна катушка создает постоянное управляющее циркулярное магнитное поле *H* при пропускании через нее постоянного тока *I*. Вторая катушка создает возбуждающее циркулярное магнитное поле $h\cos(2\pi ft)$ с амплитудой *h* и частотой *f* при пропускании через неё переменного тока $i(f)$ от генератора Aglient 33210A. Величину полей оценивали аналитически при помощи формулы напряженности магнитного поля в тороидальной катушке. Генерируемое между электродами PZT-кольца МЭ напряжение *u* измеряли вольтметром AKIP 2401 с входным сопротивлением 10 MΩ. Форму и спектры частот МЭ напряжения регистрировали с помощью осциллографа Tektronix TDS3032B. Для создания постоянного и переменного магнитных полей, направленных в плоскости структуры или вдоль оси структуры, использовали катушки Гельмгольца. Измеряли зависимости напряжения *u* от частоты *f* и амплитуды *h* возбуждающего поля

и постоянного поля *H.* Аналогичные измерения проводили и для других структур, содержащих другие ФМ слои.

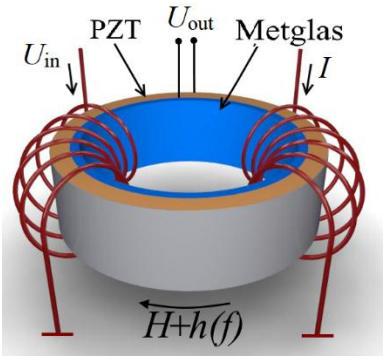


Рисунок 1 - Схематическое изображение кольцевой гетероструктуры Metglas-PZT.

На основе кольцевых структур были изготовлены управляемые индукторы, индуктивность которых можно изменять в широком диапазоне при помощи магнитного или электрического полей. Индуктивность устройств перестраивается за счет изменения магнитной проницаемости ФМ слоя при воздействии на него магнитного поля *H* или механической деформации ФМ слоя со стороны ПЭ слоя структуры, возникающей благодаря воздействию электрического поля на ПЭ слой структуры. Подобные твердотельные устройства лишены подвижных элементов, обеспечивают компактность, высокое быстродействие, малые шумы и малое энергопотребление. Для оценки эффективности перестройки индуктивности используют коэффициент $\gamma = (L_0 - L)/L \cdot 100\%$, где L_0 – индуктивность устройства в отсутствии поля. Наибольший коэффициент перестройки индуктивности (γ = 1150% на частоте 1 кГц [10], γ = 750% на частоте до 10 МГц [11]), получен для индукторов кольцевой формы, в которых линии магнитного поля замкнуты внутри ФМ слоя. В работе проведен сравнительный анализ характеристик кольцевых МЭ индукторов различных конструкций, перестраиваемых магнитным и электрическим полями.

Полученные результаты демонстрируют перспективность дальнейших исследований МЭ эффектов в кольцевых композитных гетероструктурах и возможности их практического использования для создания новых управляемых устройств.

Работа поддержана Министерством науки и образования Российской Федерации (проекты FSFZ-2023-0005 и 075-15-2022-1131). Часть измерений проведена на оборудовании Объединенного центра коллективного пользования РТУ МИРЭА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gao Junqi, Jiang Zekun, Zhang Shuangjie, Mao Zhineng, Shen Ying, Chu Zhaoqiang Review of Magnetoelectric Sensors // Actuators. – 2021. – V. - 10. - 109.

2. X. Liang, H. Chen, N.X. Sun Magnetoelectic materials and devices // APL Mater. – 2021. - V. 9. - 041114.

3. Raheem Elsayed A. Azim A Review of Tunable Inductors for Power Electronics: Techniques and Applications. e-Prime - Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy. - 2024. - V.9. – 100655.

4. D.A. Pan, J. Bai, A.A. Volinsky, W.Y. Chu, L.J. Qiao Giant magnetoelectric effect in Ni–lead zirconium titanate cylindrical structure // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V. 92. - 052904.

5. K. Bi, W. Wu, Q.L. Gu, H.N. Cui, Y.G. Wang Large magnetoelectric effect and resonance frequency controllable characteristics in Ni–lead zirconium titanate–Ni cylindrical layered composites // J. Alloys and Comp. – 2011. – V. 509. – pp. 5163-5166.

6. Huong Giang D. T., Tam H. A., Ngoc Khanh, V. T et al., Magnetoelectric vortex magnetic field sensors based on the metglas/PZT laminates // Sensors. – 2020. – V. 20. – №. 10. – 2810.

7. Wu G., Zhang R. Giant circumferential magnetoelectric effect in Pb (Zr, Ti) O3/Mn-Zn-ferrite cylindrical composite // Sensors and Actuators A: Physical. – 2021. – V. 330. – 112845.

8. J. Zhang, B. Ge, Q. Zhang et al., Non-reciprocal voltage–current and impedance gyration effects in ferrite/piezoelectric toroidal magnetoelectric composites // Appl. Phys. Lett. – 2021. – V. 118. - 042402.

9. Savelev D.V., Fedulov F.A., Musatov V.I., Burdin D.A., Bolotina E.V., Fetisov L.Y., and Fetisov Y.K. Nonlinear resonant magnetoelectric effect in a circumferentially magnetized ferromagnetic–piezoelectric ring heterostructures // APL. – 2023. – V. 122. - 192902.

10. Yan Y, Geng LD, Zhang L, Gao X, Gollapudi S, Song HC, Dong S, Sanghadasa M, Ngo K, Wang YU, Priya S. Correlation between tunability and anisotropy in magnetoelectric voltage tunable inductor (VTI) // Sci Rep. – 2017. - V. 7(1). - 16008.

11. Yan Y, Geng LD, Tan Y, Ma J, Zhang L, Sanghadasa M, Ngo K, Ghosh AW, Wang YU, Priya S. Colossal tunability in high frequency magnetoelectric voltage tunable inductors // Nat Commun. – 2018. – V. 9(1). - 4998.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ BSMO МАНГАНАТОВ

Бадекин М.Ю.[1],Самойленко З.А.[2], Ивахненко Н.Н.[2,3], Пушенко Е.И.[2], Сычева В.Я.[2]
[1]ФГБОУ ВО "Донецкий государственный университет", Донецк, Россия
[2]ФГБНУ "Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина", Донецк, Россия
[3]ФГБОУ ВО "Российский государственный аграрный университет – МСХА им. К.А. Тимирязева", Москва, Россия, yulduz19.77@mail.ru

Перовскитные манганиты на основе висмута демонстрируют особенности в явлении упорядочения заряда и структурных свойствах [1,2]. В легированной системе Bi-Sr-Mn-O упорядочение заряда происходит при температуре, значительно выше комнатной [3,4]. Уникальное электронное состояние проявляется в присутствии пары Bi^{3+}. Ориентация пары Bi^{3+} по направлению к окружающему аниону может вызывать локальное искажение или даже гибридизацию между орбитами Bi-6s и орбитами O-2p. Это уменьшает движение электронов через связи Mn-O-Mn и сильно способствует локализации заряда. Состояние упорядоченного заряда в этих соединениях высокостабильно даже в очень сильных магнитных полях, что является одним из замечательных отличий по сравнению с легированными редкоземельными элементами манганитами. В [5] показано, что состояние упорядочения образца $Bi_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ не подвержено влиянию приложенного магнитного поля 50 Тл. Однако, спиновая поляризация в висмутовых манганитах может быть достигнута путем легирования ионами La.

В представленной работе рассматривается влияние легирования La на структурные и магнитные переходные свойства $Bi_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ (BSMO). С другой стороны, $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ известен как ферромагнитный материал с температурой Кюри около 360 К. Можно ожидать, что соединение $La_xBi_{0.5-x}Sr_{0.5}MnO_3$ показывает конкуренцию между ферромагнитной фазы и зарядового упорядочения из-за катионного беспорядка. Результаты полученные на основе одноорбитальной модели, показывают, что влияние колоссального магнитосопротивления значительно больше, когда изолирующее конкурирующее состояние приводит к упорядочению заряда, в отличие от случайно локализованных поляронов [6]. Сосуществование различных магнитных состояний, их происхождений и связь между фазами принципиально важны для сложного поведения, связанного с разделением фаз.

Поликристаллические образцы $La_xBi_{0.5-x}Sr_{0.5}MnO_3$ (x=0.1 и 0.4) были приготовлены твердофазным методом с помощью стехиометрических смесей Bi_2O_3, La_2O_3, $SrCO_3$ и MnO_2 высокой чистоты. Смеси были нагреты в тиглях из оксида алюминия в воздушной среде при температурах от 800 °C до 1050 °C в течение 24 часов с промежуточным измельчением. Процесс нагрева продолжался до тех пор, пока материалы не были определены как однофазные с помощью рентгеновской порошковой дифракции. Данные рентгеновской дифракции для образцов были проанализированы с помощью метода Ритвельда.

Анализ Ритвельда данных рентгеновской дифракции показывает, что образцы являются однофазными с орторомбической структурой перовскита. Анализ образцов с помощью метода Ритвельда проводился при задании структурных параметров конечных членов, соответствующих BSMO (Pbnm) и LSMO (Imma) в качестве начальных значений. Установлено, что LBSMO с составом x=0,1 кристаллизуется с пространственной группой Pbnm, в то время как другой состав дает более лучшее соответствие с пространственной группой Imma. В дырочно-легированных манганитах средний радиус катионов A-позиции оказывает доминирующее влияние на структурные свойства. В этом случае параметры решетки, объем решетки, длина связи и угол связи изменяются в соответствии с $\langle r_A \rangle$. Однако известно, что в манганитах на основе висмута Bi^{3+}играет преобладающую роль в формировании структурных изменений. Присутствие пары ионов Bi^{3+} усиливает гибридизацию между $6s^2$ орбиталями Bi^{3+} и 2p орбиталями O^{2-}, что приводит к ковалентному характеру связей Bi-O, а также к изменению длин связей Bi-O. В случае доминирования характера $6s^2$, значение

ионного радиуса Bi^{3+} (0,116 нм) увеличивается до 0,124 нм, что аналогично радиусу La^{3+} (0,1216 нм). Объем ячейки, углы связей и длины связей Mn-O не изменяются со средним радиусом катионов A-позиции, $<r_A>$. Объем ячейки при x=0,1 оказывается больше, чем при x=0,4, что указывает на то, что ионный радиус Bi^{3+} увеличился, а среднее значение связи Bi-O составляет 0,2707 нм для x=0,1 и 0,2739 нм для x=0,4. Это предполагает, что высокополяризуемая пара $6s^2$ является значимым фактором для структурных изменений в системе $La_xBi_{0.5-x}Sr_{0.5}MnO_3$.

СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. High-temperature orbital and charge ordering in $Bi_{1/2}Sr_{1/}2MnO_3$ / García-Muñoz J. L. et al. //Physical Review B. – 2001. – V. 63. – №. 6. – P. 064415.

2. Double «Mn^{3+}» Stripes in $Bi_{1-x}Sr_x$ MnO_3: New Type of Charge Ordering at Room Temperature / Hervieu M. et al. //Chemistry of materials. – 2001. – V. 13. – №. 4. – P. 1356.

3. Magnetic properties of $Bi_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ (x≈ 2⁄ 8, T CO= 600 K): Ferromagnetism and charge order / García-Muñoz J. L. et al. //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2005. – V. 72. – №. 5. – P. 054432.

4. Особенности атомной структуры образцов $Bi_{1-x}La_xMnO_3$ / З. А. Самойленко, Н. Н. Ивахненко, Е. И. Пушенко [и др.] // Донецкие чтения 2022: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности : Материалы VII Международной научной конференции, посвящённой 85-летию Донецкого национального университета, Донецк, 27–28 октября 2022 года / Под общей редакцией С.В. Беспаловой. Том 2. – Донецк: Донецкий национальный университет, 2022. – С. 141.

5. Структурные особенности BSMO манганитов / З. А. Самойленко, Н. Н. Ивахненко, Е. И. Пушенко [и др.] // Донецкие чтения 2023: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности : Материалы VIII Международной научной конференции, Донецк, 25–27 октября 2023 года. – Донецк: Донецкий государственный университет, 2023. – С. 164.

6. Competing Ferromagnetic and Charge-Ordered States in Models for Manganites The Origin of the Colossal Magnetoresistance Effect / Şen C., Alvarez G., Dagotto E. //Physical review letters. – 2007. – V. 98. – №. 12. – P. 127202.

КИНЕТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В 2-D СТРУКТУРИРОВАННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ-ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Одринский А.П.
Институт технической акустики НАН Беларуси, г. Витебск, Беларусь
e-mail: a.odrinsky@gmail.com

В настоящее время широкое распространение получили методы кинетической спектроскопии, отслеживающие изменение с температурой реакции на возбуждение на основе регистрации, анализа и обработки больших объёмов данных «data acquisition»-системой совмещенной с персональным компьютером. Отработка технологии формирования полупроводниковых структур в электронной промышленности на базе кинетической спектроскопии глубоких уровней (DLTS [1]) породила предложение коммерчески доступных DLTS-спектрометров [2], в том числе с применением возбуждения светом, эффективного с повышением удельного сопротивления материала ($\rho \geq 10^3$ Ом см). Снижение концентрации свободных носителей заряда в высокоомных и полуизолирующих материалах ограничивает экранирование пространственных неоднородностей потенциального рельефа, усиливая влияние активности глубокоуровневых дефектов в первую очередь как центров локализации заряда (ЦЛЗ), определяющих потенциальный рельеф кристалла. Здесь изучение процессов локализации и делокализации заряда на базе кинетической спектроскопии релаксации фототока (PICTS), с привлечением апробированных методик DLTS-анализа, представляет интерес, как с точки зрения физики, так и развития методов контроля формирования различного рода нелинейно-оптических, оптоэлектронных и др. приборов и устройств улучшенной функциональности.

Мы провели PICTS-исследования процессов делокализации заряда в низкоразмерных системах — 2D-структурированных монокристаллах сегнетоэлектриков-полупроводников $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$. Был обнаружен набор идентичных процессов тепловой делокализации заряда [3-6]. Температура их регистрации коррелирует с рядом характеристик кристалла. Так в сегнето-фазе $TlInS_2$ делокализация заряда с ЦЛЗ хорошо сопоставима изменениям поляризационных характеристик кристалла [3,4], пироэлектрического тока [5], скорости распространения ультразвука [6], термостимулированной проводимости [7]. Вклад ЦЛЗ в формирование пространственной неоднородности локализации заряда в $TlGaSe_2$ кардинально меняет ток деполяризации кристалла [8]. Определены связанные с нарушением локальной электронейтральности кристалла особенности развития с температурой процессов делокализации заряда [4,9,10], включая процессы в области фазовых переходов [4,9].

Уже на ранних этапах была обнаружена реакция кристалла на свет не ограниченная изменением проводимости, с аномалиями, предполагающими вклад фотовольтаических явлений. Для корректности последующего off-line анализа массив данных, типовой для кинетической спектроскопии, был дополнен включением регистрации реакции фотоотклика образца. Комплексный анализ прояснил механизм возникновения аномалий реакции $TlGaSe_2$ на возбуждении с $h\nu_0 \sim E_g$ как связанный с пространственно-неоднородным заполнением ЦЛЗ — электретным состоянием с участием ЦЛЗ А3 в области T ~ 170—200 К, а также ЦЛЗ А4 в области T ~ 200—235 К [11]. Обнаружено изменение механизма формирования аномалий. При температуре T ≥ 235 К доминирует механизм аномалий фотоотклика обусловленный пространственно-неоднородным распределением свободных носителей заряда в объеме кристалла (нарушение локальной электронейтральности), что предполагает действие сил не электрической природы — фотогальваническую эдс [11].

Изменив алгоритм регистрации данных, на основе специально развитого программного модуля интерактивного управления регистрацией, была исследована эволюции реакции $TlGaSe_2$ на свет в изотермическом режиме при T ~ 250 К, в зависимости от налагаемого внешнего напряжения и энергии фотонов [12]. Развитие

аномалий реакции с увеличением напряженности внешнего поля подтвердило действие в $TlGaSe_2$ фотогальванического тока не коллинеарного току проводимости кристалла, и межслоевое разделение носителей заряда. Эволюция реакции на свет кристалла, предварительно приведенного в состояние термодинамического равновесия, не охлаждавшегося до температуры сегнето-фазы, вскрыла причинно-следственные связи — доминирующий характер фотогальванического тока в формировании электретных состояний пространственно-неоднородного заполнения ЦЛЗ как результате действия фотогальванического тока [12].

В настоящем эволюция реакции $TlGaSe_2$ на свет исследована в изотермическом режиме при T ~ 235 K и T ~ 270 K (см. рис. 1), в точках лежащих выше и ниже температуры, оптимальной для наблюдения аномалий (T ~ 250 K). Быстрый выход реакции в стационарный режим при ступенчатом увеличении приложенного напряжения и явно выраженная зависимость фотоотклика от напряжения при T ~ 235 K хорошо согласуется с предположением о вторичном явлении формирования электрета на основе ЦЛЗ А4, компенсирующего действие фотогальванической эдс.

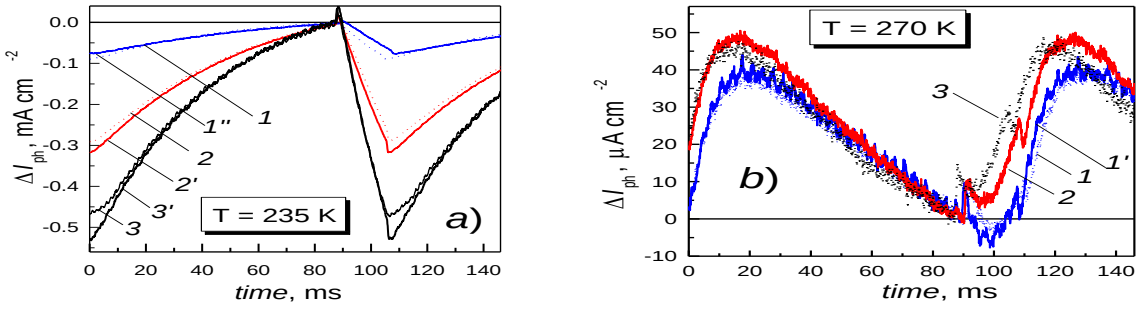


Рисунок 1 – Реакция кристалла $TlGaSe_2$ на фотовозбуждение с *hv =1.9 eV* при *a*) T ~ 235 K и *b*) T ~ 270 K. Приложенное напряжение соответствовало кривая *1* – 1.5 В; кривая *2* – 4.5 В; кривая *3* – 9 В. При изменениях реакции, заметных в течении порядка десятков секунд, приводится дополнительная кривая с соответствующим номером отмеченным штрихом.

Изменение реакции на свет при T ~ 270 K согласуется с экранированием фотогальванической эдс в результате существенного увеличения концентрации свободных носителей. Здесь фототклик практически не зависит от напряжения, что по видимому можно объяснить межслоевым разделением носителей заряда и наличием “горячих точек” в контакте [13].

Таким образом, исследования 2D-структурированных монокристаллов сегнетоэлектриков-полупроводников методом кинетической спектроскопии делокализации заряда показали перспективность метода в изучении процессов делокализации заряда с ЦЛЗ в сегнетоэлектрике, в условиях малого возмущения доменной структуры. Лежащий в его основе принцип отслеживания эволюции реакции на свет при изменении условий эксперимента является эффективным методом исследования электронной подсистемы кристалла, позволяющим исследовать как активность центров локализации заряда, так активность, формально с ЦЛЗ не связанную, в частности действие на носители заряда сил не электрической природы.

ЛИТЕРАТУРА

1. D.V. Lang Deep level transient spectroscopy a new method to characterise traps in semiconductors. // J. Appl. Phys. 1974. Vol. 45, № 7. P. 3023-3032.

2. Sula Technologies develops, manufactures, and markets commercial instrumentation for Deep Level Transient Spectroscopy. [Electronic resource] // Sula Technologies. - Mode of access: http://sulatech.com/index.shtml.

3. M.-H.Yu Seyidov, R. Suleymanov, F. Mikailzade, E. Kargın, A. Odrinsky Characterization of Deep Level Defects and Thermally Stimulated Depolarization Phenomena in La - doped $TlInS_2$ Layered Semiconductor // JAP. 2015. Vol. 117. P. 224104 (11 pp.).

4. А.П.Одринский, Т.Г. Мамедов, M.H.Yu. Seyidov, В.Б. Алиева.

Фотоэлектрическая активность структурных дефектов монокристалла сегнетоэлектрика-полупроводника $TlInS_2$:La // ФТТ. — 2014. Т. 56, №8. С. 1554—1558.

5. M.-H.Yu Seyidov, А.П. Одринский, R. A. Suleymanov, E. Acar, Т.Г Мамедов, В.Б.Алиева Пироэлектрические свойства и дефекты структуры слоистого кристалла $TlInS_2$, легированного лантаном // ФТТ. 2014. Т. 56, №10. С. 1964—1969.

6. M.-H.Yu Seyidov, R.A. Suleymanov, A.P. Odrinsky, C. Kırbaş. // Effect of deep native defects on ultrasound propagation in $TlInS_2$ layered crystal/ Physica B: Physics of Condensed Matter 2016. Vol. 497, P. 86—92.

7. S. Ozdemir, M. Bucurgat, Characteristics of traps in TlInS2 single crystals. Current Applied Physics. 2013. Vol. 13, P. 1948.

8. M.-H.Yu Seyidov, F. A. Mikailzade, T.Uzun, A. P. Odrinsky, E.Yakar, V. B. Aliyeva, S. S. Babayev, T. Mammadov Identification of Intrinsic Deep Level Defects Responsible for Electret Behavior in $TlGaSe_2$ Layered Semiconductor // Physica B. 2016. Vol. 483. — P. 82—89.

9. А.П. Одринский, Фотоэлектрическая релаксационная спектроскопия сегнетоэлектрика - полупроводника $TlGaSe_2$ // ФТТ. 2014. Т. 56, № 2. С. 331—336.

10. А. П. Одринский, Эффект модификации вклада термоэмиссии локализованных зарядов в релаксацию фотоотклика монокристалла $TlGaSe_2$. // ФТТ 2020, Т. 62, №4, С. 596—602.

11. А.П. Одринский, M.-H.Yu Seyidov, Т.Г. Мамедов, В.Б. Алиева. Параметрический резонанс и фотогальванические токи в слоистом кристалле $TlGaSe_2$ // ФТТ. 2017. Т. 59, № 3. С. 447—452.

12. А.П. Одринский, Фотогальванические токи и электрическая неоднородность 2-D структурированного монокристалла сегнетоэлектрика-полупроводника. // ФТТ. 2021, Т. 63, №8, С. 1024—1029.

13. Saptarshi Das and Joerg Appenzeller. Where Does the Current Flow in Two-Dimensional Layered Systems? // Nano letters. 2013. Vol. 13(7). P. 3396—3402.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МАГНИЙ-ЖЕЛЕЗНЫХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

Семенкова Д.И.[1], Голубев Р.А.[1], Солохо Д.С.[1], Критченков И.С.[1], Критченков А.С.[1], Сикаона Нкумбу[2]

[1]*Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Республика Беларусь*
E-mail: darya.semenkova02@mail.ru
[2]*ФГБОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», Москва, Россия*

Введение. Одной из ключевых задач современной химии и инженерной экологии является разработка высокоэффективных сорбентов, представителями которых являются слоистые двойные гидроксиды (СДГ) способные к ионному обмену и сорбции ряда органических веществ, включая лекарственные препараты, представляющие экологическую опасность при обнаружении в сточных водах учреждений здравоохранений и фармацевтических предприятий [1]. Магний-железный СДГ является менее токсичным и экологически безопасным представителем гидроксидов данного класса [2]. Однако в литературе отсутствуют данные о сорбции магний-железным СДГ салициловой кислоты, которые представляют собой важный прекурсор в химической фармацевтической промышленности и обнаруживается в сточных водах [3].

Цель исследования – синтез магний-железных СДГ с различным соотношением катионов металлов (1:1, 1:2, 1:3) как в традиционных условиях, так и под действием ультразвуковых колебаний с последующей оценкой их сорбционной способности в отношении салициловой кислоты.

Материалы и методы. СДГ были получены методом соосаждения. Образующуюся реакционную смесь либо выдерживали 72 часа при 75 ˚С (традиционные условия), либо в течение 1 часа под действием ультразвука 1,7 МГц. Соотношение металлов в образующихся СДГ определяли комплексонометрически. Полученные после обработки образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа, включающих: рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ с дифференциальной сканирующей калориметрией.

Для оценки сорбционной способности СДГ в 2,5г р-ра салициловой кислоты (1г/л) добавляли 0,025г исследуемого СДГ. Суспензию перемешивали в течение одного часа. Количество поглощенной салициловой кислоты определяли спектрофотометрически.

Результаты и обсуждения. Данные рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и термического анализа соответствуют литературным данным для соединений гидроталькитного типа и подтверждают слоистую структуру и химическое строение СДГ.

Наибольшая кристалличность наблюдается у щелочных СДГ, то есть полученных путем осаждения катионов металлов гидроксидом натрия. При прочих равных условиях более выраженной кристалличностью обладают образцы, полученные под действием ультразвуковых колебаний. На наш взгляд данный ультразвуковой способ является более перспективным, так как позволяет получить СДГ с более высокой степенью кристалличности.

Все полученные образцы проявили различную сорбционную способность. Аммиачные образцы характеризуются более высокой сорбционной способностью при соотношении катионов металлов Mg:Fe 1:1 и 1:2. При соотношении Mg:Fe 1:3 обработанные ультразвуком щелочные и аммиачные образцы проявляют сопоставимую сорбционную способность с небольшой тенденцией к ее увеличению в случае щелочных СДГ. В случае аммиачных СДГ обработка ультразвуком несколько снижает сорбционную способность (Mg:Fe 1:2 и 1:3), и только лишь в случае Mg:Fe 1:1 выражено повышает сорбционные свойства СДГ. В случае же щелочных СДГ

обработка реакционных смесей ультразвуком всегда приводит к выраженному увеличению их сорбционной способности причем этот эффект стремительно возрастает в ряду Mg:Fe 1:1 – 1:2 – 1:3.

Выводы. Основные результаты данного исследования можно представить следующим образом.

1. В случае аммиачных СДГ влияние ультразвука на сорбционную способность образцов неоднозначна и в большинстве случаев приводит к некоторому ухудшению результатов.
2. Для щелочных СДГ ультразвуковая обработка при их синтезе всегда приводит к выраженному улучшению сорбционной активности, достигая максимума при соотношении Mg:Fe 1:3.
3. Наибольшая сорбционная способность выявлена для щелочного СДГ Mg:Fe 1:3, полученного ультразвуковым методом.

В целом, ультразвуковой способ синтеза СДГ представляется наиболее перспективным в сравнении с традиционным термическим методом, поскольку позволяет получить более кристалличные образцы с большей сорбционной способностью в случае соосаждения ионов металлов гидроксидом натрия (т.е. в случае щелочных СДГ).

Благодарности. Работа выполнена при поддержке отдельного проекта «Ультразвуковой синтез слоистых двойных гидроксидов медицинского назначения».

ЛИТЕРАТУРА

1. Layered Double Hydroxides for Sustainable Agriculture and Environment: An Overview / Abhinandan Singha Roy [et al.] // ACS Omega – 2022. – No 7 (24). – https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.2c01405#
2. Sorption properties of layered double hydroxides produced by ultrasonic exposure / Golubev R.A [et al.] // Frontier Materials & Technologies – 2022. – No 4 – https://doi.org/10.18323/2782-4039-2023-4-66-2
3. Wet oxidation of salicylic acid solutions / Sergio Collado [et al.] // Environ Sci Technol.– 2010. – No 44 (22). – https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es1021944

ПРИМЕНЕНИЕ МОЩНЫХ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА БЕССВИНЦОВОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ ТИПА NBT

Рубаник В.В.[1], Фролов В.К.[1], Шилин А.Д.[1], Рубаник В.В. мл.[1], Пелаис-Барранко А.[2]
[1]Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси, г. Витебск, Республика Беларусь, ita@vitebsk.by
[2]Институт материаловедения и технологий, Гаванский университет, Гавана, 10400, Куба

Одним из эффективных методов модификации микроструктуры и физико-механических свойств керамических материалов является использование мощных ультразвуковых колебаний на разных стадиях их изготовления: ультразвуковая механоакцивация порошка, прессование, синтез. Ультразвуковая механоактивация основана на явлении акустической кавитации – образование и захлопывание полостей в жидкости под действием ультразвуковых волн, при этом частицы порошка измельчаются в результате многократного воздействия на них импульсных нагрузок, сопровождающих схлопование кавитационных пузырьков. Помимо этого, возможно измельчение частиц и их конгломератов за счет соударения при их беспорядочном движении под действием ультразвуковых колебаний. В следствие механоактивации у обработанного порошка снижается температура спекания, улучшаются механические свойства (снижение пористости, повышение прочности, улучшение пластических свойств), повышается реакционная способность [1-4].

Прессование порошка с использованием ультразвуковых колебаний предполагает непосредственное воздействие ультразвука на порошок через пуансон или матрицу на протяжении всего цикла прессования или начиная с какого-то определённого давления. Суть ультразвукового воздействия при прессовании заключается в том, что из-за периодического действия ультразвуковых колебаний с амплитудой, сопоставимой с размерами частиц или их агломератов, общее напряжение в деформируемом порошковом материале равномерно перераспределяется и релаксирует в прессовке вследствие равномерного распределения частиц порошка. При прессовании с применением ультразвуковых колебаний распределение давления по объему прессовки становится более равномерным как из-за снижения пристенного трения, так и за счет снижения межчастичного трения чем достигается более плотная упаковка частиц, что повышает плотность получаемой пресс-заготовки. Помимо этого, применение ультразвука в процессе прессования приводит к залечиванию мелких пор и уменьшению количества и размеров крупных пор [2].

В данной работе ультразвук применили на стадии механоактивации и прессования бессвинцовой пьезокерамики $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$. Из исходных компонентов Na_2CO_3, TiO_2 и Bi_2O_3 составлялась шихта и ее смешивание проводили в яшмовой ступке в спирте. Затем порошок прессовали в брикеты диаметром 20мм и высотой 10мм для последующего синтеза. Температура синтеза составляла 800-850℃, время синтеза 5 часов (3 часа подъем температуры, 2 часа выдержка). Синтез осуществляли в закрытом тигле с засыпкой. Рентгенограмма полученного соединения (рисунок 1) показала типичную структуру перовскита.

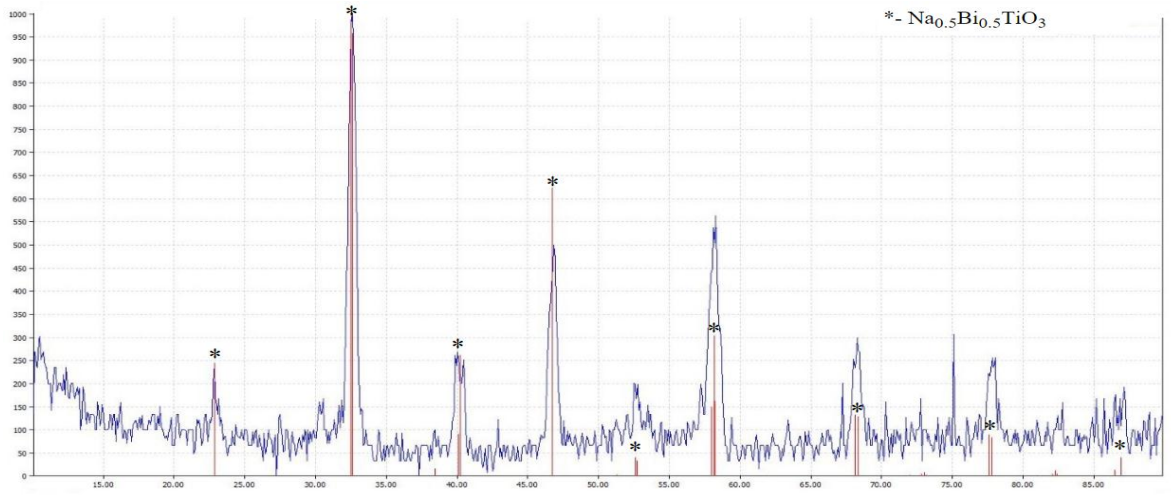
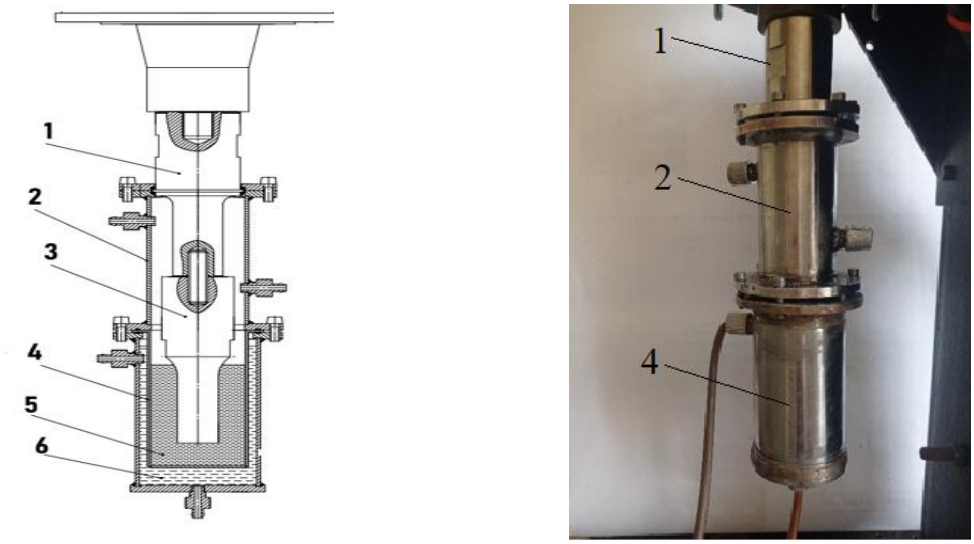


Рисунок 1 – Рентгенограмма синтезированного NBT (*- пики эталонного вещества из базы данных)

Стехиометрические смеси исходных порошков NBT, полученные после синтеза, подвергали ультразвуковой механоактивации на частоте ~22кГц и мощности генератора 4 кВт в дистиллированной воде в течении 30 минут (рисунок 2). Для прессования с применением ультразвука использовали генератор УЗДН-2Т мощностью 0,4 кВт и ручной гидравлический пресс (рисунок 3). Усилие прессования составляло 35 кПа.

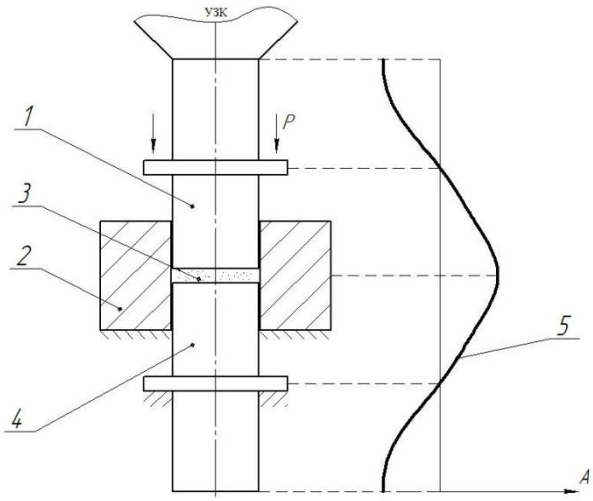
Диэлектрические измерения проводились по стандартной методике на частоте 1кГц с помощью измерителя иммитанса Е7-20.

Исследование диэлектрических свойств керамики типа NBT показало, что использование ультразвуковых колебаний приводит к увеличению значения диэлектрической проницаемости образцов (рисунок 4), а также снижению температуры спекания на ~ 60 °С. Применение же ультразвуковых колебаний в процессе прессования позволило на ~ 5 % увеличить плотность керамики и исключить образование трещин при последующем синтезе.



а) б)

Рисунок 2 – Схема (а) и вид (б) акустического узла для ультразвуковой механоактивации: 1 - бустер, 2 - корпус реакторной камеры, 3 - волновод, 4 - стакан, 5 - обрабатываемая среда, 6 - охлаждающая жидкость.



а)

б)

Рисунок 3 – Схема акустического узла (а) и вид экспериментальной установки (б) для ультразвукового прессования порошка: 1 - полуволновой волновод-пуансон, 2 - матрица, 3 - порошок, 4 - полуволновой отражатель, 5 - эпюра механических смещений.

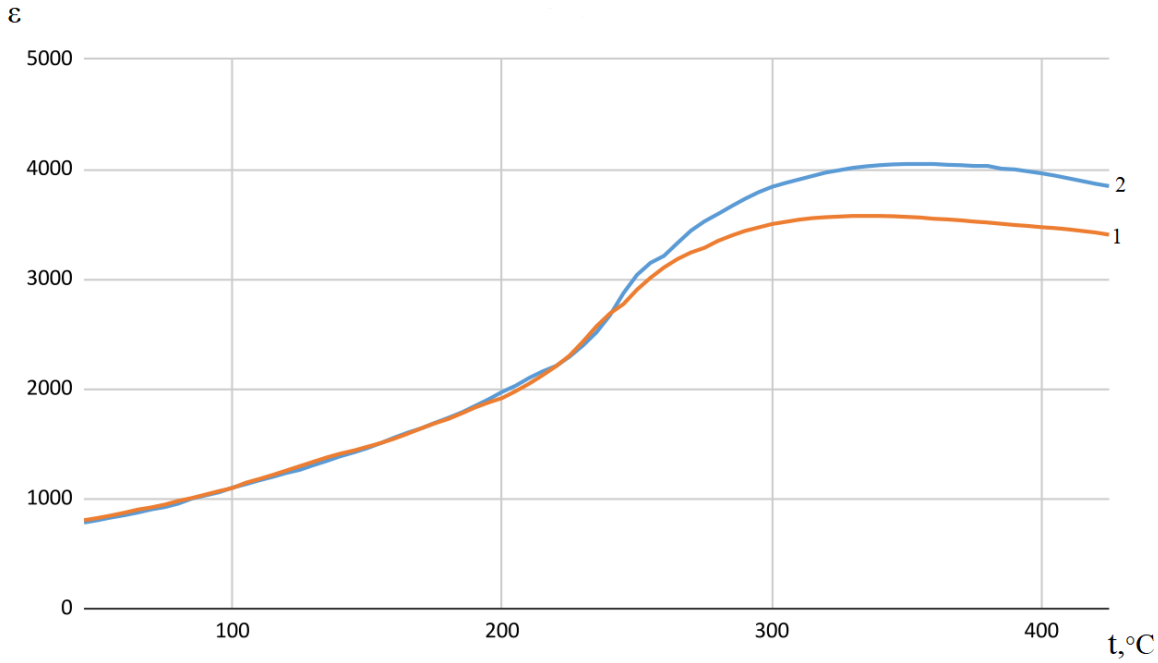


Рисунок 4 – Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для образцов: 1 - без использования УЗК, 2 - с использованием УЗК

Ультразвуковую механоактивацию и диспергирование порошков проводили так же при различных гидростатических давлениях (таблица).

Таблица. Режимы ультразвуковой механоактивации:

№	Время обработки	Давление
1 (исходный)		
2	60 минут	2 а.т.м
3	60 минут	3 а.т.м
4	90 минут	3 а.т.м
5	30 минут	4 а.т.м
6	60 минут	4 а.т.м

В качестве источника ультразвуковых колебаний использовали генератор УЗГЗ-4 с магнитострикционным преобразователем ПМС-15-А-18 мощностью 4 кВт. Амплитуда ультразвуковых смещений волновода составляла до 30 мкм, частота — 22 кГц. Гидростатическое давление создавали с помощью компрессора марки REMEZA СБ/С24 GM 192. Обработку осуществляли в спирте. Исследование морфологии образцов проводили на аттестованном сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Mira 3 фирмы Tescan (Чехия) с рентгеноспектральным анализатором фирмы Oxford Instruments Analytical (Великобритания). Ускоряющее напряжение при съемке 20 кВ.

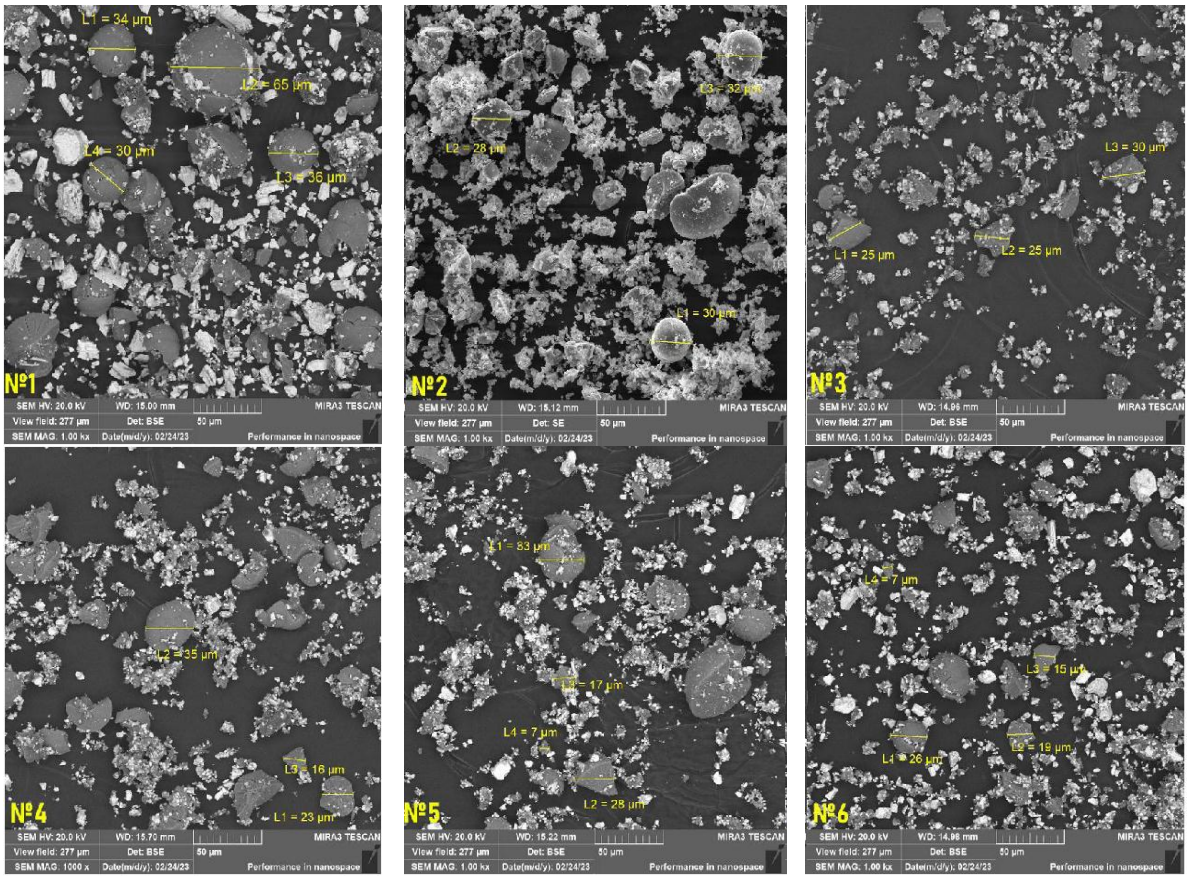


Рисунок 5 – Снимки СЭМ образцов порошка NBT после ультразвуковой механоактивации

Как видно (рисунок 5) в зависимости от режимов ультразвуковой обработки может происходить как дробление частиц и их конгломерация (рисунок 5 №3,6), так и их консолидация (рисунок 5 №2,4,5).

Благодарность: Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Т23КУБ-023).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Эффекты мощного ультразвукового воздействия на структуру и свойства наноматериалов: учебное пособие / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, В.В. Полисадова, А.П. Зыкова – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 149 с.

2. Ультразвуковая механоактивация порошковых материалов / А.Д. Шилин, В.В. Рубаник, В.В. Рубаник мл. // Перспективные материалы и технологии / Под редакцией В.В. Клубовича. – Витебск: Изд-во УО «ВГТУ»,2013.- Гл.30.- С. 630-651.

3. A.D. Shilin, V.V. Rubanik, V.V. Rubanik jr., V.K. Frolov, A.V. Girão, A.N. Salak, A. Peláiz-Barranco, J.D.S. Guerra. Effect of High-Power Ultrasound Treatment on Microstructure, Dielectric and Piezoelectric Properties of Complex Perovskite Oxides / 20th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL2024), June 24-28, 2024.

4. Рубаник В.В. , Фролов В. К., Колодинская Н.С., Arturs Ātvars Ультразвуковая механоактивация порошка пьезокерамики Na0.5Bi0.5TiO3 / Актуальные проблемы прочности 23-27 мая 2022 г. Витебск/ под ред. В.В. Рубаника. - Минск: УП «ИВЦ Минфина», 2022. – с. 406-408.

ENANTIOSELECTIVE BIOMIMETIC STRUCTURES INSPIRED BY OXI-DASE-TYPE METALLOENZYMES, UTILIZING POLYNUCLEAR COMPOUNDS CONTAINING COPPER (II) AND MANGANESE (II) IONS AS BUILDING BLOCKS

Didier Gómez[1], Jorge Acosta[1,2], Horacio López-Sandoval[3], Ricardo A. Torres-Palma[4] and Yenny Ávila-Torres[4,*], Andreii S. Kritchenkov

[1] *Facultad de Tecnologías, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira 660003, Colombia*

[2] *Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), 6 Miklukho-Maklaya Street, 117198 Moscow, Russian Federation*

[3] *Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U., Coyoacán, México City 04510, Mexico*

[4] *Grupo de Investigación en Remediación Ambiental y Biocatálisis (GIRAB), Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia UdeA, Calle 70 No. 52-21, Medellín 50010, Colombia*

Abstract

This study focuses on developing and evaluating two novel enantioselective biomimetic models for the active centers of oxidases (ascorbate oxidase and catalase). These models aim to serve as alternatives to enzymes, which often have limited action and a delicate nature. For the ascorbate oxidase (AO) model (compound **1**), two enantiomers, S,S(+)cpse and R,R(−)cpse, were combined in a crystalline structure, resulting in a racemic compound. The analysis of their magnetic properties and electrochemical behavior revealed electronic transfer between six metal centers. Compound **1** effectively catalyzed the oxidation of ascorbic to dehydroascorbic acid, showing a 45.5% yield for the racemic form. This was notably higher than the enantiopure compounds synthesized previously and tested in the current report, which exhibited yields of 32% and 28% for the S,S(+)cpse and R,R(-)cpse enantiomers, respectively. This outcome highlights the influence of electronic interactions between metal ions in the racemic compound compared to pure enantiomers. On the other hand, for the catalase model (compound **2**), both the compound and its enantiomer displayed polymeric properties and dimeric behavior in the solid and solution states, respectively. Compound **2** proved to be effective in catalyzing the oxidation of hydrogen peroxide to oxygen with a yield of 64.7%. In contrast, its enantiomer (with R,R(-)cpse) achieved only a 27% yield. This further validates the functional nature of the prepared biomimetic models for oxidases. This research underscores the importance of understanding and designing biomimetic models of metalloenzyme active centers for both biological and industrial applications.

1. Introduction

Enzymes have garnered significant attention in recent years due to their diverse functionality, serving as biocatalysts. They possess the ability to catalyze various organic reactions, including the creation of C-C bonds. Enzymes' catalytic properties are influenced by several factors, such as their microenvironment, affinity, reactivity, substrate selectivity, and remarkable recognition capabilities. Despite their valuable characteristics, enzymes face limitations in industrial applications due to their fragility, low thermal stability, and high reactivity with organic solvents and metal ions [1,2,3]. To overcome these challenges while retaining the functional properties of enzymes, biomimetic catalysts have been proposed [4,5].

This article presents the development, design, and examination of two novel catalysts that mimic the properties of AO and catalase enzymes. The first compound, denoted as (1), consisted of chiral amino alcohols arranged in a racemic structure within its crystalline unit. It also features a trinuclear configuration of three copper atoms, resembling the active center of AO. Characterization of this compound involved electronic analysis, magnetism measurements, and electrochemical techniques.

2. Materials and Methods

The method and materials of this research are published in [6].

3. Results

The reflectance spectrum of compound **1** displayed an electronic transition centered at 14,636 cm^{-1} (683 nm), indicating a pentacoordinate square-based geometry. The X-ray structure of this compound presents two enantiomer units in a 1:1 relationship with 17 water molecules in the crystalline center-symmetric group (R-3c), forming a racemic compound (Figure 1). The ligands, R,R(-)H_2cpse and S,S(+)H_2cpse, are coordinated to the metallic atom and a water molecule in the apical position. There are two sets of 17 water molecules between the trinuclear compound units, with a cubic arrangement in the center, where three pentagons are formed on three of its edges, as depicted in (Figure 2). The molecular structure of compound **2** features an infinite one-dimensional (1D) coordination polymer constructed from monomeric Mn(S,S(+)Hcpse) units and polymeric $\{(NaClO_4)_2\ (NaOH)\}_n$ chains. 3.

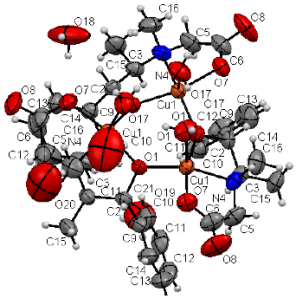


Figure 1 – X-ray structure of the copper (II) racemic trinuclear compound (**1**), designation color atom: oxygen atom (red color), carbon atom (grease color), hydrogen atom (white color), copper atom (orange color).

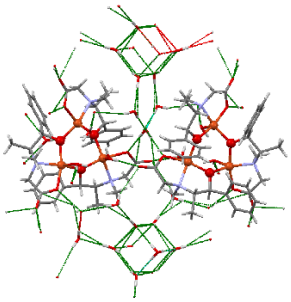


Figure 2 – Centered cubic arrangement of the water molecules of compound **1**, intermolecular interactions, designation color atom: oxygen atom (red color), carbon atom (grease color), hydrogen atom (white color), copper atom (orange color).

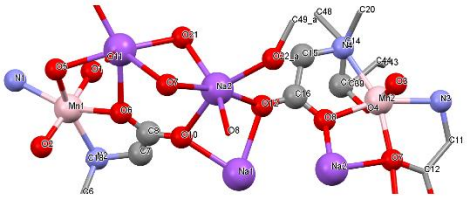


Figure 3 – Ligand around metal centers in compound **2**.

Assessment of the Activity of the AO Biomimetic Model

To investigate compound **1**'s present biomimetic properties, the degradation of L-ascorbic acid (L-AA) was used as a model to compare it to AO's activity. The results showed a direct correlation between the decrease in L-AA concentration and the increase in the concentration of trinuclear compound **1**.

Assessment of the Activity of the Catalase Biomimetic Model

The oxidation activity of compound **2** can be represented by Equation (1).

$$2H_2O_{2(l)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$$

The catalytic performance of the manganese-based biomimetic complex was tested by measuring the reduction of hydrogen peroxide using the iodometric method and monitoring it spectrophotometrically at 350 nm. When using Mn complex (5ppm) and H_2O_2 (50 ppm), Figure 4 shows a reduction of 27% in the initial hydrogen peroxide concentration after 5 min of reaction, which is attributed to the catalytic activity of the R,R manganese compound.

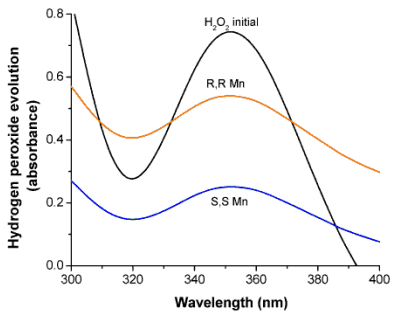


Figure 4 – Spectra corresponding to hydrogen peroxide reduction by compound **2** and its enantiomer (reaction time = 10 min)

4. Conclusions

Two novel biomimetic compounds (designated as **1** and **2**) were successfully synthesized to mimic the active centers of two important enzymes, AO and catalase. Compound **1** displayed antiferromagnetic coupling in the trinuclear systems, exhibited optical properties characteristic of a racemic compound, and possessed a structure resembling the active center of the AO metalloenzyme. On the other hand, compound **2** showed antiferromagnetic coupling in its metal ions, demonstrated pure enantiomer optical properties, and had a polymeric structure with an asymmetric unit, similar to the active center of the catalase metalloenzyme. The AO model (compound **1**) was found to be associated with stereoselective processes. The study evaluated the activity of both pure enantiomers and racemic mixtures at concentrations of 5 ppm (catalyst) and 100 ppm (AA). The magnetic and electronic interactions between metal centers in racemic compounds allowed the stabilization of a six-copper arrangement, which was crucial for the catalyst via hydrogen bonding. On the contrary, the catalase biomimetic model (compound **2**) exhibited high catalytic activity in the oxidation of hydrogen peroxide to oxygen and water. However, the electronic transfer between its metal centers in an aqueous medium led to a decrease in catalytic activity. The structure of compound **2** in a solution state needs improvement compared to its solid-state form.

5. References

1. Benkovic, S.J.; Hammes-Schiffer, S. A Perspective on Enzyme Catalysis. Science 2003, 301, 1196–1202.

2. Choi, J.-M.; Han, S.-S.; Kim, H.-S. Industrial applications of enzyme biocatalysis: Current status and future aspects. Biotechnol. Adv. 2015, 33, 1443–1454.

3. Franssen, M.C.R.; Steunenberg, P.; Scott, E.L.; Zuilhof, H.; Sanders, J.P.M. Immobilised enzymes in biorenewables production. Chem. Soc. Rev. 2013, 42, 6491.

4. Gu, X.; Zhang, Y.; Xu, Z.-J.; Che, C.-M. Iron(III)–salan complexes catalysed highly enantioselective fluorination and hydroxylation of β-keto esters and N-Boc oxindoles. Chem. Commun. 2014, 50, 7870.

5. Zhang, Z.; Schreiner, P.R. (Thio)urea organocatalysis—What can be learnt from anion recognition? Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 1187.

6. Gómez, D.; Acosta, J.; López-Sandoval, H.; Torres-Palma, R.A.; Ávila-Torres, Y. Enantioselective Biomimetic Structures Inspired by Oxi-Dase-Type Metalloenzymes, Utilizing Polynuclear Compounds Containing Copper (II) and Manganese (II) Ions as Building Blocks. Biomimetics 2023, 8, 423. https://doi.org/10.3390/biomimetics8050423.

СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ХИТОЗАН-МАРГАНЕЦ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Николаев А.А.[1], Годзишевская А.А.[1], Хубиев О.М.[1], Курасова М.Н.[1], Критченков А.С.[2]

[1]ФГБОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», Москва, Россия, andreynikolaev2001@yandex.ru

[2]Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Республика Беларусь

Изучение полимерных координационных соединений на основе хитозана и его производных, способных образовывать дисперсии наноразмерного уровня [1], а также прочные комплексы с переходными металлами активно исследуется последние годы ввиду высокого потенциала их использования в различных областях науки и техники. Ранее авторами работы [2,3] были синтезированы координационные соединения хитозана с двухвалентными ионами переходных металлов (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}) с привлекательными магнитными свойствами. Также авторами работы [4] был осуществлен гидротермальный синтез мультиферроика $BiFeO_3$ с использованием хитозана в качестве полимерной матрицы и выявлено влияние условий синтеза на структурные, магнитные и оптические свойства материала. Таким образом, магнитные материалы на основе хитозана представляют несомненный интерес.

Цель данной работы заключалась в синтезе и идентификация различными физико-химическими методами полимерных металлокомплексов хитозан-марганец. Для получения металлокомплексов 20 мг хитозана (ММ = 200 кДа – измерено вискозиметрически [5], степень деацетилирования = 85% – определено методом ИК-спектроскопии [6]) растворяли в 20 мл 1% уксусной кислоты, перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре (450 оборотов в минуту) 15–20 минут до полной гомогенизации, после чего добавляли необходимый объём 0,2 моль/л раствора $MnCl_2$ для достижения мольных соотношениях полимер:металл 2:1; 1:1, 1:2, (pH коллоидного раствора ≈ 5,0). По окончании синтеза полимерные системы были заморожены при –70 °C в течение 48 часов, далее лиофильно высушены.

Инфракрасные спектры поглощения исходных веществ и полученных соединений были записаны на ИК Фурье-спектрометре IR-Spirit с приставкой НПВО (алмаз) в области 4000–400 $см^{-1}$. Анализ и обработка спектроскопических данных была проведена в программном комплексе Omnic. Обработкой экспериментальных данных было выявлено, что при введении марганца в полимерную матрицу наблюдаются слабые изменения в положениях, характерных для колебания полос, отнесённых к циклическим (Δ 10 $см^{-1}$), при этом происходит смещение положения колебаний группы ***C=O*** (Δ 30 $см^{-1}$) , а также положения колебаний связей ***N–H***, ***O–H***, ***C–H*** (Δ 5–15 $см^{-1}$, в случае деформационных, и Δ 50 $см^{-1}$ в случае валентных колебаний ***N–H***, ***O–H*** связей, Δ 20 $см^{-1}$ в случае валентных колебаний ***C–H*** связей). Тем не менее, это может свидетельствовать о взаимодействии полимерной цепи хитозана с ионом Mn^{2+}.

Дифференциально-термический/термогравиметрический анализ проводили на приборе TA Instruments SDT Q600 в керамических тиглях при скорости нагрева 10°C/мин в диапазоне температур от 30 до 600°C. Обработка и расчёты кривых ДТА-ТГ проведены в программе TA Universal Analysis. При анализе термической устойчивости полимерсодержащих систем присутствует общая тенденция поведения термодеградации соединений хитозана, содержащих катионы металлов – введение металла в полимерную матрицу оказывает влияние на термические характеристики получаемого полимерного материала, в частности, происходит снижение термической устойчивости, смещаются основные эндо-/экзоэффекты, характерные для исходного хитозана (удаление абсорбированной воды, термическая деструкция полимерной цепи, расщепление гликозидных связей, а также разложение кросс-сшивок). При повышении концентрации солей металлов для полученных соединений на кривых ТГ наблюдается рост процентной потери абсорбированной воды (рост % потери воды составляет от 5 до 13% по сравнению с чистым хитозаном).

Рентгенофазовый анализ проводили в ЦКП ФХИ РУДН на автоматическом рентгеновском дифрактометре для поликристаллических материалов ДРОН-7 в режиме пошагового сканирования (интервал углов 2θ 5°÷50° с шагом сканирования Δ2θ = 0,02°, время экспозиции 3 сек, Cu Kα-излучение). Анализ дифракционных данных проведён с помощью программы X'Pert HighScore Plus. На рентгенограммах наблюдается изменение профиля пика хитозана в образце после растворения в уксусной кислоте по сравнению с исходным полимером, а именно происходит смещение основного пика хитозана, что характеризует перестройку полимерной структуры в результате растворения и последующего высушивания, а также образования ацетата хитозана. При этом каких-либо изменений при введении соли Mn^{2+} в полимерную матрицу не происходит (все полимерные металлсодержащие системы остаются аморфными и гомофазными), рентгенофазовый анализ исследуемых образцов подтверждает существование исследуемых систем в виде криоаэрогеля.

Таким образом, комплекс проведённых физико-химических методов анализа исходного хитозана и металлокомплексов на его основе с марганцем свидетельствует о наличии взаимодействий между хитозаном и Mn^{2+} и позволяет предположить образование координационной связи. Перспективным являются дальнейшие исследования магнитных свойств данных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сливкин Д.А. и др. Хитозан для фармации и медицины // Вестник ВГУ, Серия Химия. Биология. Фармация. 2011. № 2. С. 219–232.

2. Wang X. и др. Chitosan-metal complexes as antimicrobial agent: Synthesis, characterization and Structure-activity study // Polym. Bull. 2005. Т. 55, № 1–2. С. 105–113, DOI: 10.1007/s00289-005-0414-1.

3. Wang X., Du Y., Liu H. Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitosan–Zn complex // Carbohydr. Polym. 2004. Т. 56, № 1. С. 21–26, DOI: 10.1016/j.carbpol.2003.11.007.

4. Sazali M.S. и др. Chitosan-assisted hydrothermal synthesis of multiferroic $BiFeO_3$: Effects on structural, magnetic and optical properties // Results Phys. 2019. Т. 15. С. 102740, DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102740.

5. Wang W. и др. Determination of the Mark-Houwink equation for chitosans with different degrees of deacetylation // Int. J. Biol. Macromol. 1991. Т. 13, № 5. С. 281–285, DOI: 10.1016/0141-8130(91)90027-R.

6. Brugnerotto J. и др. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization // Polymer (Guildf). 2001. Т. 42, № 8. С. 3569–3580, DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00713-8.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Andreii S. Kritchenkov.....142
Bokhan Yu.I. 101
Davaasambuu J. 79
Didier Gómez.....142
Ershov P.A. 46
Gainutdinov R.V. 94
Geguzina G.A. 87
Gremenok V.F. 64
Horacio López-Sandoval.....142
Izzatov B.M. 64
Jorge Acosta.....142
Kalgin A.V. 18
Kashevich I.F. 94
Kazimova N.V. 64
Khalilova H.Kh. 64
Lashkova A.K. 94
Li Jin 26, 27, 119
Minchukova O.F. 64
Mozzharov S.E. 94
Musayeva N.N. 64
Omelyanchik A.S. 46
Ricardo A. Torres-Palma 142
Rodionova V.V. 46
Roshchin B.S. 94
Ruiyi Jing 27
Salnikov V.D. 46
Shut V.N. 94
Shvets P.V. 46
Stanchik A.V. 64
Tolstikhina A.L. 94
Tran Dang Thanh.....98
Vorontsov P.A. 46
Vorontsov S.A. 46
Yenny Ávila-Torres 142
Zhaludkevich A.L. 64
Zolotov D.A. 94
Абдулкадирова Н.З. 76
Ага-Тагиева С.Э. 36
Алиев А.М. 73, 76
Альберти С. 48
Аплевич А.В. 105
Аплеснин С.С. 109
Бабанов М.А. 91
Бадекин М.Ю. 131
Барсук К.А. 51
Белозерова Н.М. 28
Болотина Е.В. 30
Бутвина Л.Н. 33
Вальков В.И. 33
Вахрушев С.Б. 54
Ветошко П.М. 79
Воронцов П.А. 97, 127
Гамзатов А.Г. 73, 76
Геккель В.С. 51
Годзишевская А.А. 145
Головчан А.В. 33
Голубев Р.А. 136
Гончаров В.С. 105
Гончаров М.А. 91
Гореленко К.А. 91
Гриценко К.А. 115
Джапаридзе М.В. 30
Доан Фан Тао Тиен 67
Дыкина Л.А. 91
Ершов П.А. 97
Желудкевич А.Л. 28, 67, 70, 109
Желудкевич Д.В. 12, 15
Живулько А.М. 105
Зацерклянный О.В. 91
Ивахненко Н.Н. 131
Игнатов А.А. 97, 127
Ильина Т.С. 15
Каманцев А.П. 33
Каминский А.С. 113
Карпинский Д.В. 12, 15, 19, 22
Карпухин Д.А. 73, 76, 79
Кецко В.А. 3, 38
Киселев Д.А. 15
Кислюк А.М. 40
Кичанов С.Е. 28
Коледов В.В. 73, 76, 79, 81
Колесникова В.Г. 36, 115
Колесов К.А. 79
Колюшенков М.А. 113
Кошкидько Ю.С. 76
Критченков А.С. 136, 145
Критченков И.С. 136
Кубасов И.В. 40
Кудыбин М.В. 98, 123
Кузнецов Д.Д. 76
Курасова М.Н. 145
Куц В.В. 40
Лалетин В.М. 98, 117, 119, 121, 123
Лапотко П.Ю. 105
Латушко С.И. 12, 15
Латушко Т.В. 12
Лежнёва Я.В. 43, 51
Лис О.Н. 28
Лукин Е.В. 28
Мазаник Т.Ч. 105
Мазуренко О.Н. 22
Макарова Л.А. 115
Макоед И.И. 67, 70
Максумова Э.Э. 40
Малинкович М.Д. 40
Малыхин А.Ю. 91

Маширов А.В. 79
Минчукова О.Ф. 6, 109
Мозжаров С.Е. 84
Морозов Е.В. 73, 76, 79
Мусабиров И.И. 76
Мусатов В.И. 128
Набздоров И.С. 98, 119
Нгуен Н.Т. 28
Немытова О.В. 9
Непочатых Ю.И. 81
Никитин А. 48
Николаев А.А. 145
Новицкий Н.Н. 3, 38
Одринский А.П. 133
Олехнович Н.М. 43
Омельянчик А.С. 36, 48, 97, 115
Панич А.А. 91
Панич Е.А. 91
Пархоменко Ю.Н. 40
Педдис Д. 48
Пелаис-Барранко А. 138
Перов Д.В. 9
Петрухин Д. 48
Петрухно К.А. 54
Поддубная Н.Н. . 12, 15, 38, 98, 117, 119, 121, 123
Пушенко Е.И. 131
Пятаков А.П. 113
Радюш В.Ю. 43, 51
Радюш Ю.В. 43
Разбаев П.А. 98, 117, 121
Райхер Ю.Л. 127
Римский Г.С. 6, 67, 70, 109
Ринкевич А.Б. 9
Родионова В.В. 36, 48, 97, 115, 127
Романова О.Б. 6, 109
Рубаник В.В. 138
Рубаник В.В. мл. 138
Руткаускас А.В. 28, 70
Сабиров В.Т. 121
Савельев Д.В. 30, 128
Савин В.В. 97, 127
Савицкий В.О. 84
Садовников А.В. 3
Сальников В.Д. 36, 48, 97, 115, 127
Самойленко З.А. 131
Сапельников С.О. 55, 58, 123
Семенкова Д.И. 136
Серокурова А.И. 3, 38
Сидане И. 48
Сикаона Нкумбу 136
Силибин М.В. 12, 15
Скрылёв А.В. 91
Слимани С. 48
Соболь В.Р. 19, 22
Солохо Д.С. 136
Столбов О.В. 127
Суслов Д.А. 79
Сухорукова О.С. 90
Сычева В.Я. 131
Тарасенко А.С. 90
Тарасенко С.В. 90
Тарасенко Т.Н. 61
Таскаев С.В. 73, 76, 79
Темиров А.А. 40
Товпинец А.О. 36
Турутин А.В. 40
Удальцова Е.В. 55, 58
Удод Л.В. 6, 109
Федулов Ф.А. 30
Фетисов Л.Ю. 128
Фетисов Ю.К. 30, 128
Филиппов Д.А. 55, 58, 117
Фонгратовски С.В. 79
Фролов В.К. 138
Хубиев О.М. 145
Чашин Д.В. 128
Шавров В.Г. 73, 76, 79, 81, 90
Шарко С.А. 3, 38
Шерматов Дж. 121
Шилин А.Д. 138
Щегдов В.И. 79

СОДЕРЖАНИЕ

КОМПОЗИЦИОННОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ ПОРОШКА ФЕРРИТ-ШПИНЕЛИ ДЛЯ МАГНИТНОЙ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ
Серокурова А.И., Шарко С.А., Новицкий Н.Н., Садовников А.В., Кецко В.А. 3

МАГНОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В НОВОМ КОМПОЗИТЕ $Bi_2(Sn_{0.7}Fe_{0.3})_2O_7/Bi_2Fe_4O_9$
Удод Л.В., Романова О.Б., Минчукова О.Ф., Римский Г.С. 6

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ С ЧАСТИЦАМИ ОРТОФОСФАТОВ $LiNiPO_4$ и $LiCoPO_4$
Немытова О.В., Ринкевич А.Б., Перов Д.В. 9

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Bi_{1-y}Sm_yFe_{1-x}Ti_xO_3$ В ОБЛАСТИ МОРФОТРОПНОЙ ФАЗОВОЙ ГРАНИЦЫ
Латушко С.И., Желудкевич Д.В., Силибин М.В., Поддубная Н.Н., Латушко Т.В., Карпинский Д.В. 12

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $0.7BiFeO_3 – 0.3(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ ($0 < x < 0.3$)
Силибин М.В., Латушко С.И., Желудкевич Д.В., Поддубная Н.Н., Ильина Т.С., Киселев Д.А., Карпинский Д.В. 15

MAGNETOELECTRIC EFFECT IN THREE-LAYER COMPOSITES BASED ON AMORPHOUS FERROMAGNERIC ALLOY AND RELAXOR CERAMICS
Kalgin A.V. 18

О ФЕРРО-УПОРЯДОЧЕНИИ В СОЕДИНЕНИЯХ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА
Соболь В.Р., Карпинский Д.В. 19

О ПОЛИМОРФИЗМЕ КАЛЬЦИТА И ДВОЙНОМ ПРЕЛОМЛЕНИИ СВЕТА
Соболь В.Р., Карпинский Д.В., Мазуренко О.Н. 22

MODERATE FIELDS, MAXIMUM POTENTIAL: ACHIEVING HIGH RECORDS WITH TEMPERATURE-STABLE ENERGY STORAGE IN LEAD-FREE BNT-BASED CERAMICS
Li Jin 26

ULTRA-HIGH ELECTRIC FIELD-INDUCED STRAIN OF SODIUM BISMUTH TITANATE-BASED LEAD-FREE FERROELECTRIC CERAMICS
Ruiyi Jing., Li Jin 27

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФЕРРИТАХ $Zn_{0.34}Fe_{2.53}[]_{0.13}O_4$ И $CoFe_2O_4$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ
Руткаускас А.В., Лис О.Н., Нгуен Н.Т., Белозерова Н.М., Лукин Е.В., Кичанов С.Е., Желудкевич А.Л. 28

СИНАПТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИТНОЙ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ «ФЕРРОМАГНЕТИК-ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК» ПРИ РЕЗОНАНСНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ
Федулов Ф.А., Савельев Д.В., Болотина Е.В., Джапаридзе М.В., Фетисов Ю.К. 30

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И НАМАГНИЧЕННОСТЬ СПЛАВА $Fe_{49}Rh_{51}$ В ИМПУЛЬСНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ
Каманцев А.П., Головчан А.В., Вальков В.И., Бутвина Л.Н. 33

РЕСТРУКТУРИЗАЦИЯ МОРФОСТРУКТУРНЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МУЛЬТИФЕРРОИДНОГО КОМПОЗИТА $CoFe_2O_4$/ПВДФ С ПОМОЩЬЮ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ
Сальников В.Д., Ага-Тагиева С.Э., Колесникова В.Г., Товпинец А.О., Омельянчик А.С., Родионова В.В. 36

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ЗАМЕЩЁННОМ ЦЕРИЕВОМ ФЕРРИТ-ГРАНАТЕ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКЕ НИОБАТА ЛИТИЯ
Шарко С.А., Серокурова А.И., Новицкий Н.Н., Поддубная Н.Н., Кецко В.А. 38

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ НАПЫЛЕНИЯ МАГНИТОСТРИКЦИОННЫХ ТОНКИХ ПЛЁНОК МЕТГЛАСА НА МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР
Турутин А.В., Кубасов И.В., Темиров А.А., Куц В.В., Кислюк А.М., Максумова Э.Э., Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н. 40

ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА КЕРАМИКИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ СИСТЕМЫ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1/2}Ni_{1/2}O$
Радюш Ю.В., Олехнович Н.М., Радюш В.Ю., Лежнёва Я.В. 43

PRINCIPAL INFLUENCE OF PVDF-$CoFe_2O_4$ COMPOSITE FILMS THICKNESS ON MICROSTRUCTURE AND PHASE COMPOSITION
Vorontsov P.A., Salnikov V.D., Vorontsov S.A., Ershov P.A., Omelyanchik A.S., Shvets P.V., Rodionova V.V. 46

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕРРИТА ВИСМУТА НА МАГНИТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ PVDF
Петрухин Д., Сальников В., Никитин А., Сидане И., Слимани С., Педдис Д., Альберти С., Омельянчик А., Родионова В. 48

ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $Bi_{1-x}Nd_xFe_{1/2}Ni_{1/2}O_3$
Радюш В.Ю., Геккель В.С., Барсук К.А., Лежнёва Я.В. 51

МЕЖМОДОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ РЕЛАКСОРОВ
Вахрушев С.Б., Петрухно К.А. 54

ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА ТРЕХСЛОЙНОЙ СТРУКТУРЫ МЕТГЛАС/ЦТС/ МЕТГЛАС ОТ ТОЛЩИНЫ МАГНЕТИКА
Филиппов Д.А., Сапельников С.О., Удальцова Е.В. 55

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ МАГНЕТИКА НА КОЭФФИЦИЕНТ I/V – ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ГИРАТОРА
Филиппов Д.А., Сапельников С.О., Удальцова Е.В. 58

О РОЛИ МЕТОДА СИНТЕЗА В ПРОЯВЛЕНИИ ФЕРРОМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ В ФАЗЕ, ПОДОБНОЙ ФАЗЕ ГРИФФИТСА, НА ПРИМЕРЕ СЛАБОЛЕГИРОВАННОГО $Bi_XLa_{(1-X)}MNO_3$
Тарасенко Т.Н. 61

SYNTHESIS OPTIMIZATION AND CHARACTERIZATION OF STRONTIUM HEXAFERRITE NANOPARTICLES
Musayeva N.N., Gremenok V.F., Khalilova H.Kh., Stanchik A.V., Zhaludkevich A.L., Minchukova O.F., Izzatov B.M., Kazimova N.V. 64

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЬ- И КОБАЛЬТ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ $Me_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (Me = Ni, Co)
Римский Г.С., Желудкевич А.Л., Макоед И.И., Доан Фан Тао Тиен..... 67

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННОГО ДИСПРОЗИЕМ МАГНЕТИТА
Римский Г.С., Желудкевич А.Л., Макоед И.И., Руткаускас А.В...... 70

КИНЕТИКА ГИГАНТСКОГО МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА (МКЭ) В МУЛЬТИФЕРРОИКАХ. ПОИСК ОБЪЯСНЕНИЯ КОЛЛАПСА МКЭ
Морозов Е.В., Карпухин Д.А., Коледов В.В., Шавров В.Г., Алиев А.М., Гамзатов А.Г., Таскаев С.В...... 73

СВЯЗАННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ФЕРРОМАГНИТНОМ СПЛАВЕ ГЕЙСЛЕРА $Ni_{51-x}Mn_{33,4}In_{15,6}V_x$ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ
Шавров В.Г., Карпухин Д.А., Кузнецов Д.Д., Морозов Е.В., Коледов В.В., Кошкидько Ю.С., Мусабиров И.И., Алиев А.М., Гамзатов А.Г., Абдулкадирова Н.З., Таскаев С.В. 76

СВЯЗАННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ В ФЕРРИТАХ-ГРАНАТАХ
Суслов Д.А., Шавров В.Г., Карпухин Д.А., Морозов Е.В., Коледов В.В., Маширов А.В., Колесов К.А., Щегдов В.И., Ветошко П.М., Таскаев С.В., Фонгратовски С.В., Davaasambuu J...... 79

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ МАГНИТНЫХ АВТОКОЛЕБАНИЙ В ОБЛАСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ГАДОЛИНИИ И ПЛЕНКАХ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА
Непочатых Ю.И., Коледов В.В., Шавров В.Г. 81

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВ Fe_3O_4, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ
Мозжаров С.Е., Савицкий В.О. 84

RELATIONSHIPS «COMPOSITIONS – STRUCTURES – FERROELECTRIC AND MAGNETIC PROPERTIES» FOR PEROVSKITE-LIKE COMPOUNDS
Geguzina G.A. 87

«ТЁМНЫЕ» СОСТОЯНИЯ В СПИН-ВОЛНОВОЙ ЭЛЕКТРОДИНАМИКЕ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ
Сухорукова О.С., Тарасенко А.С., Тарасенко С.В., Шавров В.Г. 90

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ ЦТС В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР
Панич А.А., Дыкина Л.А., Малыхин А.Ю., Скрылёв А.В., Панич Е.А., Зацерклянный О.В., Гореленко К.А., Гончаров М.А., Бабанов М.А. 91

PECULIARITIES OF THE IMPURITY DISTRIBUTION IN FERROELECTRIC LAYER-DOPED TGS - TGS + Cr CRYSTALS
Tolstikhina A.L., Gainutdinov R.V., Lashkova A.K., Zolotov D.A., Roshchin B.S., Shut V.N., Mozzharov S.E., Kashevich I.F. 94

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПВДФ С ДОБАВЛЕНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА-КОБАЛЬТА
Савин В.В., Сальников В.Д., Игнатов А.А., Омельянчик А.С., Воронцов П.А., Ершов П.А., Родионова В.В. 97

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КЕРАМИКЕ ВТО, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ
Поддубная Н.Н., Лалетин В.М., Tran Dang Thanh, Разбаев П.А., Кудыбин М.В., Набздоров И.С. 98

МАГНИТНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УНТ КАК ТУННЕЛЬНОГО ДИОДА
Bokhan Yu.I. 101

МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ. ПОЛИКРИСТАЛЛЫ И ПЛЕНКИ. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ
Аплевич А.В., Гончаров В.С., Живулько А.М., Лапотко П.Ю., Мазаник Т.Ч. 105

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ХРОМЗАМЕЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ MnZnSb
Римский Г.С., Минчукова О.Ф., Желудкевич А.Л., Романова О.Б., Аплеснин С.С., Удод Л.В. 109

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТОМЕХАНИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МАГНИТНЫХ ПЛЕНКАХ И ДВУМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ
Пятаков А.П., Колюшенков М.А., Каминский А.С. 113

ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КОМПОЗИТНЫХ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПЬЕЗОПОЛИМЕРА
Колесникова В.Г., Омельянчик А.С., Сальников В.Д., Гриценко К.А., Макарова Л.А., Родионова В.В. 115

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СТРУКТУРАХ С МАГНИТОМЯГКИМИ МАТЕРИАЛАМИ
Лалетин В.М., Поддубная Н.Н., Разбаев П.А. Филиппов Д.А. 117

КЕРАМИКА ТИТАНАТА БАРИЯ ЛЕГИРОВАННАЯ ФЕРРИТАМИ НИКЕЛЯ, ЦИНКА
Лалетин В.М., Поддубная Н.Н., Набздоров И.С., Li Jin 119

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОГО В МАГНИТНОМ ПОЛЕ СПЛАВА Ni-Co
Разбаев П.А., Лалетин В.М., Поддубная Н.Н., Шерматов Дж., Сабиров В.Т. 121

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКЕ $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ – $NiFe_{1,9}Co_{0,02}O_4$
Лалетин В.М., Поддубная Н.Н., Кудыбин М.В., Сапельников С.О. 123

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЯМОГО МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА С НАНОРАЗМЕРНЫМ ФЕРРОМАГНИТНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ
Игнатов А.А., Райхер Ю.Л., Столбов О.В., Сальников В.Д., Савин В.В., Воронцов П.А., Родионова В.В. 127

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИТНЫХ КОЛЬЦЕВЫХ СТРУКТУРАХ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ
Фетисов Л.Ю., Савельев Д.В., Мусатов В.И., Чашин Д.В., Фетисов Ю.К...... 128

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ BSMO МАНГАНАТОВ
Бадекин М.Ю.,Самойленко З.А., Ивахненко Н.Н., Пушенко Е.И., Сычева В.Я...... 131

КИНЕТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В 2-D СТРУКТУРИРОВАННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ-ПОЛУПРОВОДНИКАХ
Одринский А.П...... 133

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МАГНИЙ-ЖЕЛЕЗНЫХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ
Семенкова Д.И., Голубев Р.А., Солохо Д.С., Критченков И.С., Критченков А.С., Сикаона Нкумбу..... 136

ПРИМЕНЕНИЕ МОЩНЫХ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА БЕССВИНЦОВОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ ТИПА NBT
Рубаник В.В., Фролов В.К., Шилин А.Д., Рубаник В.В. мл., Пелаис-Барранко А. . 138

ENANTIOSELECTIVE BIOMIMETIC STRUCTURES INSPIRED BY OXI-DASE-TYPE METALLOENZYMES, UTILIZING POLYNUCLEAR COMPOUNDS CONTAINING COPPER (II) AND MANGANESE (II) IONS AS BUILDING BLOCKS
Didier Gómez, Jorge Acosta, Horacio López-Sandoval, Ricardo A. Torres-Palma, Yenny Ávila-Torres, Andreii S. Kritchenkov 142

СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ХИТОЗАН-МАРГАНЕЦ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Николаев А.А., Годзишевская А.А., Хубиев О.М., Курасова М.Н., Критченков А.С...... 145

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 147

Научное издание

МУЛЬТИФЕРРОИКИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Материалы международной научно-практической конференции

(Витебск, 24-27 сентября 2024 года)

Ответственый за выпуск *А.Н. Ужекина*

Подписано в печать 02.09.2024. Формат 60x84/8.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ.л. 17,90
Уч.-изд. л. 19,5. Тираж 40 экз. Заказ 348.

Республиканское унитарное предприятие
«Информационно-вычислительный центр
Министерства финансов Республики Беларусь».
Свидетельства о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№1/161 от 27.01.2014, №2/41 от 29.01.2014.
Ул. Кальварийская,17,220004, г.Минск