

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования*

«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

ЖИДЕЛЬ Карина Михайловна

**КЕРАМИКА И ТОНКИЕ ПЛЁНКИ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ
СО СТРУКТУРАМИ ТИПА ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ВОЛЬФРАМОВОЙ
БРОНЗЫ И ПЕРОВСКИТА: ОСОБЕННОСТИ НАНОСТРОЕНИЯ,
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Специальность

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

Павленко Анатолий Владимирович

Ростов-на-Дону–2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 Сегнетоактивные среды со структурами типа тетрагональной вольфрамовой бронзы и перовскита (литературный обзор)	10
1.1 Феррониобаты бария с редкоземельными элементами $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$	10
1.2 Ниобаты бария-стронция $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$	26
1.3 Твёрдые растворы $(1-x)BiFeO_3-xPb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$	33
2 Методы изготовления и исследования керамики и тонких плёнок	43
2.1 Объекты исследования	43
2.2 Методы изготовления экспериментальных образцов	43
2.3 Экспериментальные методы исследования.....	47
3 Мультиферроик феррониобат бария-неодима $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ в виде керамики и тонких плёнок	64
3.1 Структура, зёрненное строение и элементный состав керамики $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$	64
3.2 Диэлектрические, пьезоэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамики $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$	67
3.3 Структура и морфология поверхности плёнок $Ba_2NdFeNb_4O_{15}/MgO$	73
3.4 Оптические свойства плёнок $Ba_2NdFeNb_4O_{15}/MgO$	78
3.5 Структура, диэлектрические, сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства плёнок $Ba_2NdFeNb_4O_{15}/Pt/MgO$	90
4 Тонкие плёнки сегнетоэлектрика-релаксора ниобата бария-стронция $Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb_2O_6$: структура и свойства	105
4.1 Структура и морфология поверхности плёнок $Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb_2O_6/MgO$...	105
4.2 Диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства плёнок $Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb_2O_6/Pt/MgO$	112

4.3 Оптические свойства плёнок $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{MgO}$	117
5 Мультиферроик $0.5\text{BiFeO}_3-0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ в виде керамики и тонких плёнок	131
5.1 Структура и зёрненное строение керамики $0.5\text{BiFeO}_3-0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$.	131
5.2 Сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства керамики $0.5\text{BiFeO}_3-0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$	134
5.3 Магнитодиэлектрические и магнитные свойства керамики $0.5\text{BiFeO}_3-0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$	147
5.4 Получение, структура и свойства тонких плёнок $0.5\text{BiFeO}_3-0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$	156
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	166
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	170
Приложение А. Список научных публикаций, в которых изложены основные научные результаты диссертации	191
Приложение Б. Перечень используемых сокращений и обозначений	205

ВВЕДЕНИЕ

Стремительное развитие научно-технического прогресса характеризуется беспрецедентным ростом требований к элементной базе электронных устройств. Особое внимание уделяется разработке активных материалов, обладающих уникальными свойствами, которые могут быть реализованы на основе отечественных технологий, что способствует снижению себестоимости производства и повышению технологической независимости. В этом контексте интерес представляют сложные оксидные соединения сегнетоэлектриков и мультиферроиков со структурами типа тетрагональной вольфрамовой бронзы и перовскита [1–3], такие как $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$, которые могут быть реализованы в различных твердотельных состояниях как в виде монокристаллов и керамик, так и в форме тонких плёнок. Эти материалы обладают комплексом функциональных свойств, включая сегнетоэлектрические, магнитные и оптические, что делает их перспективными для применения в микро- и оптоэлектронике, СВЧ-технике. В тонкоплёночном состоянии эти материалы демонстрируют явления, нехарактерные для объёмных аналогов.

Технологические аспекты получения тонкоплёночных структур также требуют особого внимания. Однако, несмотря на значительный прогресс в исследованиях, многие аспекты, связанные с оптическими и термооптическими свойствами таких материалов, остаются недостаточно изученными, что ограничивает их практическое применение. Например, управление показателем преломления, его температурной зависимостью и другими оптическими параметрами является критически важным для разработки интегрированных оптических устройств, таких как модуляторы, дефлекторы и фотонные схемы, позволяя минимизировать негативное влияние температуры на работу устройств. При этом существующие данные о температурных зависимостях показателя преломления для тонких плёнок остаются фрагментарными и часто противоречивыми.

Исследования в этой области открывают пути для управления тепловыми воздействиями и повышения стабильности устройств. Комплексный подход к исследованию свойств указанных материалов способствует не только углублению знаний в области физики конденсированного состояния, раскрытию физических явлений, но и созданию технологической платформы для развития современной функциональной электроники, отвечающей вызовам цифровой эпохи. Учитывая вышесказанное, выбранная тема исследования является **актуальной**.

Цель работы: установить закономерности формирования фазового состава, наноструктуры, диэлектрических и оптических свойств керамики и тонких плёнок $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ со структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы и $0.5\text{BiFeO}_3-0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ со структурой типа перовскита.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

– путём направленной вариации технологических параметров изготовить экспериментальные образцы керамики и тонких плёнок $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $0.5\text{BiFeO}_3-0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$;

– определить микро- и наноструктуру объектов, их фазовый состав и кристаллическую структуру;

– сконструировать стенд и разработать методические подходы к исследованию оптических свойств объектов в зависимости от температуры на базе оборудования российского производства;

– провести комплексные исследования диэлектрических, сегнетоэлектрических, оптических и магнитодиэлектрических характеристик образцов керамики и тонких плёнок в широком диапазоне внешних воздействий, а также оценить степень воспроизводимости и стабильность этих свойств;

– выявить взаимосвязь между структурой и макроскопическими свойствами образцов керамики и тонких плёнок на основе анализа параметров,

определяющих их кристаллическую структуру и кристаллитное строение, и на основе полученных данных установить корреляционные зависимости между составом, структурой и свойствами.

Объекты исследования и их твердотельные состояния:

– *объёмная керамика:* $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ (BNFN) и $0.5\text{BiFeO}_3-0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (0.5BF–0.5PFN);

– *тонкоплёночные гетероструктуры на различных подложках:*

$\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}/\text{MgO}$ (001) (BNFN/MgO);

$\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}/\text{Pt}/\text{MgO}$ (001) (BNFN/Pt/MgO);

$\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{MgO}$ (001) (SBN61/MgO);

$\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{Pt}/\text{MgO}$ (001) (SBN61/Pt/MgO);

$0.5\text{BiFeO}_3-0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3/\text{SrTiO}_3/\text{Si}$ (001) (0.5BF–0.5PFN/STO/Si).

Научная новизна

1. Методом высокочастотного катодного напыления получены эпитаксиальные беспримесные гетероструктуры $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ на подложках $\text{MgO}(001)$ и $\text{Pt}/\text{MgO}(001)$. Показано, что в образцах $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}/\text{Pt}(001)/\text{MgO}(001)$ достигаются высокие показатели энергоэффективности, а многократные циклы переполяризации плёнки $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}/\text{Pt}(001)/\text{MgO}(001)$ (вплоть до 10^9 циклов) не приводят к деградации её сегнетоэлектрических свойств.

2. Изучены оптические свойства плёнок $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}/\text{MgO}(001)$ на основе измерений спектров пропускания в зависимости от температуры в интервале (299...453) К и определены дисперсионные зависимости оптических параметров в диапазоне длин волн (300...1000) нм. Установлено, что оптические свойства плёнок $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}/\text{MgO}(001)$ характеризуются температурной стабильностью в интервале (299...453) К.

3. Установлено, что в спектрах пропускания плёнок $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{MgO}(001)$ наблюдается сдвиг края оптического поглощения в

длинноволновую область с ростом температуры, что проявляется в изменении ширины запрещённой зоны этих плёнок.

4. Определены дисперсионные зависимости оптических параметров в зависимости от температуры плёнок $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{MgO}(001)$ и показано, что их оптические свойства являются достаточно стабильными в температурном интервале (299...453) К и диапазоне длин волн (300...1000) нм.

5. Методом высокочастотного катодного напыления получены гетероструктуры на основе поликристаллических беспримесных плёнок $0.5\text{BiFeO}_3-0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, выращенные на подложках $\text{SrTiO}_3/\text{Si}(001)$, и определена дисперсия оптических параметров слоёв гетероструктуры $0.5\text{BiFeO}_3-0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3/\text{SrTiO}_3/\text{Si}(001)$ в диапазоне длин волн (350...1000) нм.

Практическая значимость полученных экспериментальных результатов комплексных исследований и сделанных на их основе выводов углубляют и конкретизируют представления о явлениях и закономерностях, проявляющихся в крупнокристаллических и наноразмерных сегнетоэлектрических и мультиферроидных структурах. Они имеют важное значение для развития физического материаловедения, а также для получения функциональных материалов для использования в области видимого диапазона, что делает их перспективными для элементной базы отечественных компонентов оптических, опто- и микроэлектронных устройств. Полученные данные можно будет использовать в дальнейшем для контроля процессов формирования структур. Сопоставление свойств объёмного материала и гетероструктур позволит очертить возможности управления свойствами за счёт проявления размерных эффектов.

Разработан методический подход для исследования оптических свойств материалов в зависимости от температуры на базе оборудования российского производства: спектрофотометра СФ-56 и криостата LN-121-SPECTR (ЦКП ЮНЦ РАН), что позволило реализовать ряд исследований оптических свойств

объектов в зависимости от температуры. Дальнейшее развитие этого подхода обеспечит дополнительный способ контроля и диагностики оптических параметров объектов.

Основные научные положения, выносимые на защиту

1. Гетероэпитаксиальные плёнки состава $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ толщиной 370 нм со структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы на подложках $\text{MgO}(001)$ характеризуются в температурном интервале от 299 К до 453 К и в спектральном диапазоне от 300 до 1000 нм стабильными оптическими параметрами — показателем преломления $n(\lambda = 633 \text{ нм}) = 2.49 \pm 0.03$ и коэффициентом экстинкции $k(\lambda = 633 \text{ нм}) = 0.0490 \pm 0.0002$, при этом дисперсионная зависимость $n(\lambda)$ описывается формулой Зельмейера.

2. Тонкие плёнки состава $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ со структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы на подложках $\text{Pt}(001)/\text{MgO}(001)$ в сопоставлении с керамикой и монокристаллом исходного состава при температурах выше комнатной обладают сегнетоэлектрической поляризацией и высокой энергоэффективностью, что обусловлено смещением температуры фазового перехода сегнетоэлектрик \rightarrow параэлектрик в область высоких температур и отсутствием в плёнках примесных фаз $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и различных модификаций оксида железа.

3. В гетероэпитаксиальных плёнках состава $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ толщиной 640 нм со структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы на подложках $\text{MgO}(001)$, несмотря на наличие в плоскости сопряжения плёнка–подложка ростовых доменов, анизотропные свойства отсутствуют, а величины показателя преломления n и коэффициента экстинкции k в температурном интервале от 299 К до 453 К и в спектральном диапазоне от 300 до 1000 нм сохраняются стабильными.

4. Керамика мультиферроика $0.5\text{BiFeO}_3\text{--}0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ со структурой типа перовскита обладает при $T < 445 \text{ К}$ сегнетоэлектрическими свойствами, антиферромагнитными свойствами и магнитодиэлектрическим эффектом, а

выявленная дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне температур от 370 К до 520 К и частот от 20 до 10^6 Гц описывается при учёте двух вкладов в диэлектрический отклик, обусловленных фазовым переходом сегнетоэлектрик-релаксор \rightarrow параэлектрик и поляризацией Максвелла–Вагнера.

Достоверность и обоснованность результатов базируются на применении взаимодополняющих экспериментальных методов и теоретических расчётов, обеспечивающих их высокую степень воспроизводимости и валидности данных. Консенсус результатов, полученных различными методами, свидетельствует о надёжности и точности проведённых исследований. Используемые методики прошли апробацию и соответствуют установленным метрологическим стандартам, что гарантирует прецизионность измерений, которые проведены на большом числе образцов керамики и тонких плёнок для оценки воспроизводимости и стабильности их свойств. Степень достоверности результатов подтверждается рядом публикаций в изданиях, индексируемых в наукометрических базах данных (БД), свидетельствуя о высоком уровне научной экспертизы и признании результатов исследования в международном научном сообществе. **Надёжность** результатов подтверждается их соответствием актуальным концепциям физики конденсированного состояния.

Публикации автора. По теме диссертации опубликовано 47 работ, из которых четыре статьи в журналах, включённых в БД Scopus и Web of Science, пять — в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ, остальные 38 работ — в сборниках трудов конференций, индексируемых в БД РИНЦ. Получено одно свидетельство регистрации программы для ЭВМ. Основные публикации автора отмечены литерой А и помещены в конце диссертации.

1 Сегнетоактивные среды со структурами типа тетрагональной вольфрамовой бронзы и перовскита (литературный обзор)

В рамках данного раздела рассматривается современное состояние исследований сегнетоактивных материалов, имеющих структуру типа ТВБ и перовскита, их свойства и потенциальные применения. Основное внимание уделено соединениям, которые были исследованы в диссертационной работе.

1.1 Феррониобаты бария с редкоземельными элементами $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$

Феррониобаты бария $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ (BLFN), где Ln представляет собой редкоземельный элемент (РЗЭ: La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ce, Er и др.), имеют структуру ТВБ. Однако, в отличие от ниобатов бария-стронция, в квадратных каналах вместо ионов Sr располагаются ионы РЗЭ, а в центрах кислородных октаэдров ионы Nb чередуются в случайном порядке с ионами Fe (рисунок 1.1 а, б). Малый ионный радиус РЗЭ в сравнении с ионами Sr приводит к искажениям кристаллической структуры вдоль кристаллографического направления c , с последующим удвоением элементарной ячейки (рисунок 1.1 в, г).

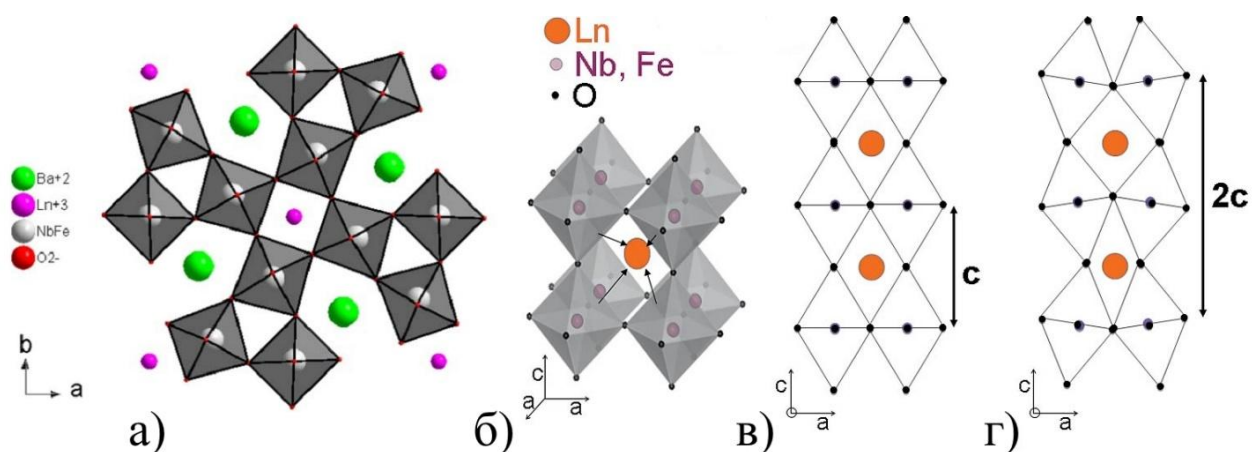


Рисунок 1.1 — Кристаллическая структура BLFN: проекция со стороны кристаллографической оси c (а) [4]; 3D-изображение четырехугольного канала (б) [5]; неискаженная структура вдоль кристаллографической оси b (в) [5]; искаженная структура вдоль кристаллографической оси b (г) [5]

Керамика BLFN изучалась еще в 60-х годах прошлого столетия [6]. Сообщается, что наряду с ферритом висмута это был один из первых материалов, в которых были обнаружены мультиферроидные свойства. Как будет приведено далее, вероятно, эти свойства были обусловлены примесными фазами, наличие которых на тот момент не удалось установить. Среди наиболее ранних вариантов применения керамик BLFN была СЭ память (рисунок 1.2), благодаря низкой диэлектрической проницаемости материала (хорошее соотношение сигнал/шум), низкому коэрцитивному полю (потенциальное снижение рабочего напряжения) и высокому удельному сопротивлению (минимизация токов утечки) [7]. С тех пор, номенклатура потенциальных областей применения указанного материала выросла в разы.

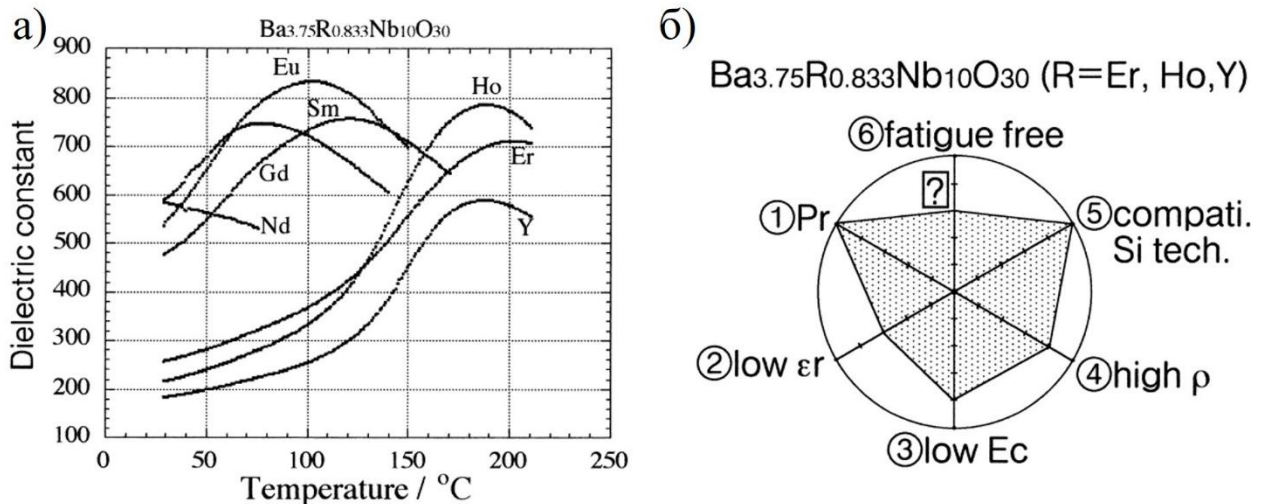


Рисунок 1.2 — Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры (а) и карта характеристик $Ba_{3.75}R_{0.833}Nb_{10}O_{30}$ ($R = Er, Ho$ и Y) для применения в FRAM-памяти типа MFS-FET (б) [7]

Некоторые составы ниобатов со структурой типа ТВБ обладают нелинейными и анизотропными оптическими свойствами [8–10]. Так, в тонких плёнках BLFN ($Ln = Eu$), полученных импульсным лазерным осаждением (ИЛО) на подложках $MgO(100)$, присутствует нелинейный оптический отклик и способность к генерации второй гармоники (ГВГ) при комнатной температуре (КТ) (рисунок 1.3), сохраняющиеся даже после многократных циклов (10^6) переполяризации [9]. Значения обыкновенного показателя преломления образца тонкой плёнки BLFN ($Ln = Eu$) толщиной 300 нм

определены на длине титан-сапфирового лазера ($\lambda = 810$ нм) и длине волны ГВГ ($\lambda = 405$ нм) и составили 2.103 и 2.123, соответственно. Ширина запрещенной зоны плёнки BLFN ($Ln = Eu$) составляет около 4.35 эВ, что эквивалентно $\lambda = 285$ нм. Указанное позволяет использовать материал в интегрированной оптике, например, для создания стабильных частотных преобразователей в фотонных схемах.

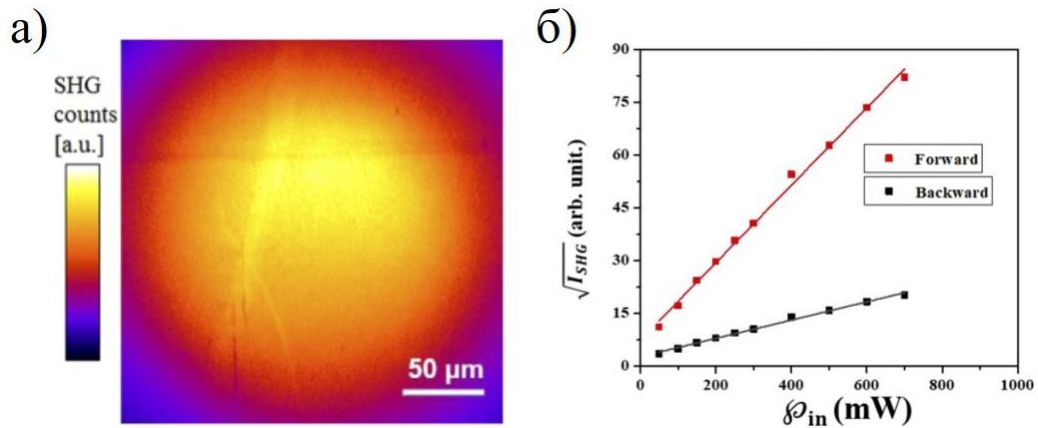


Рисунок 1.3 — Микроскопическое изображение, полученное методом ГВГ, (а) и зависимость интенсивности ГВГ от мощности возбуждения (б) [9]

Детальное исследование устойчивости к СЭ усталости тонких плёнок BLFN ($Ln = Eu, Sm, Nd$), выращенных ИЛО на подложках Pt(001)/Si(100), представлено в работе [11]. Установлено, что остаточная поляризация образцов BLFN ($Ln = Nd$) демонстрирует снижение лишь на 11 % после 10^8 циклов переполаризации, а петли гистерезиса сохраняют абсолютную симметрию (рисунок 1.4), что является важным показателем их стабильности. В то же время, образцам BLFN ($Ln = Eu, Sm$) свойственно существенное ухудшение СЭ свойств при циклических воздействиях на 44 % и 62 %, соответственно. Авторами выявлена ключевая причина наблюдаемых различий в деградации СЭ свойств, заключающаяся в микроструктурных характеристиках плёнок. Плёнки BLFN ($Ln = Nd$) характеризовались чрезвычайно низкой шероховатостью поверхности ~ 2 нм, что минимизировало вероятность возникновения дефектов на границе раздела электрод–плёнка и не приводило к явной деградации СЭ свойств. Это делает

плёнки BLFN ($Ln = Nd$) весьма перспективными кандидатами для применения в СЭ устройствах.

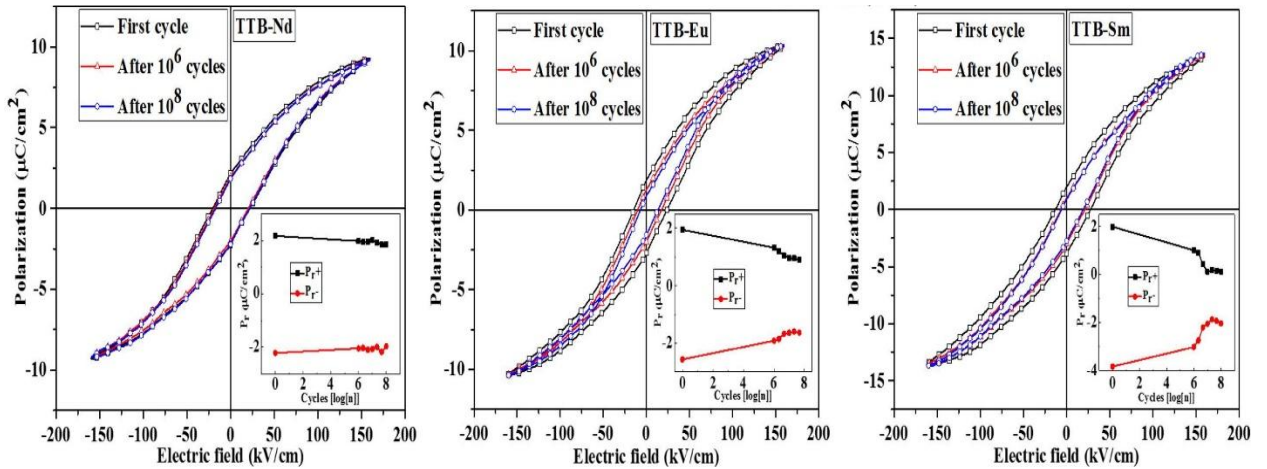


Рисунок 1.4 — Петли гистерезиса и зависимости остаточной поляризации от циклов переключения поляризации (на вставках) тонких плёнок BLFN ($Ln = Nd, Eu, Sm$) [11]

Другим перспективным применением BLFN являются твердотельные лазеры. При использовании неодима в качестве РЗЭ в квадратных каналах, в материале возникают возбужденные уровни, удобные для диодной накачки и имеющие достаточное время жизни [12].

В модифицированных составах типа $\text{Ba}_4\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ обнаружена люминесценция в сине-фиолетовой области (рисунок 1.5) около 415 нм (2.98 эВ) при ширине запрещенной зоны 3.07 эВ (поглощение при 365 нм), что открывает перспективы применения данного состава для изготовления светодиодов [13].

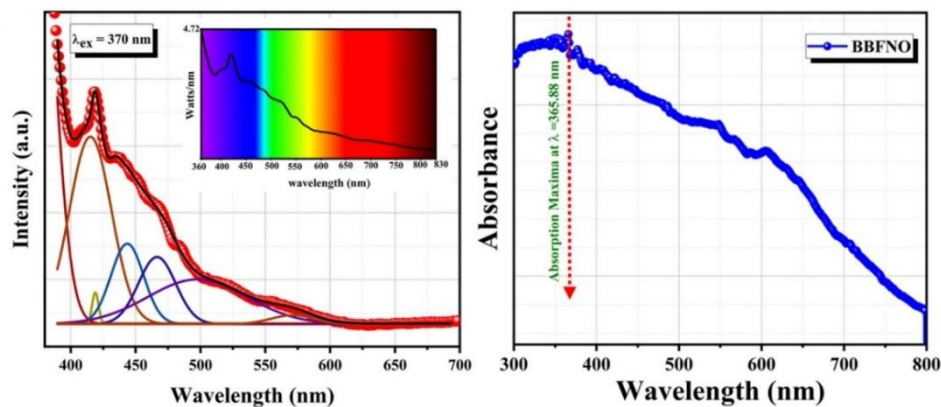


Рисунок 1.5 — Спектры фотолуминесценции и поглощения $\text{Ba}_4\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$

В целях исследования оптических свойств BLFN, а также для ряда применений, требуется изготовление крупных монокристаллических образцов, однако, рост крупных монокристаллов BLFN затруднён из-за сложностей контроля состава и структуры (рисунок 1.6), в связи с чем предлагаются различные методы выращивания монокристаллов, например, из высокотемпературного раствора с использованием флюса LiBO_2 в контролируемой атмосфере [5].

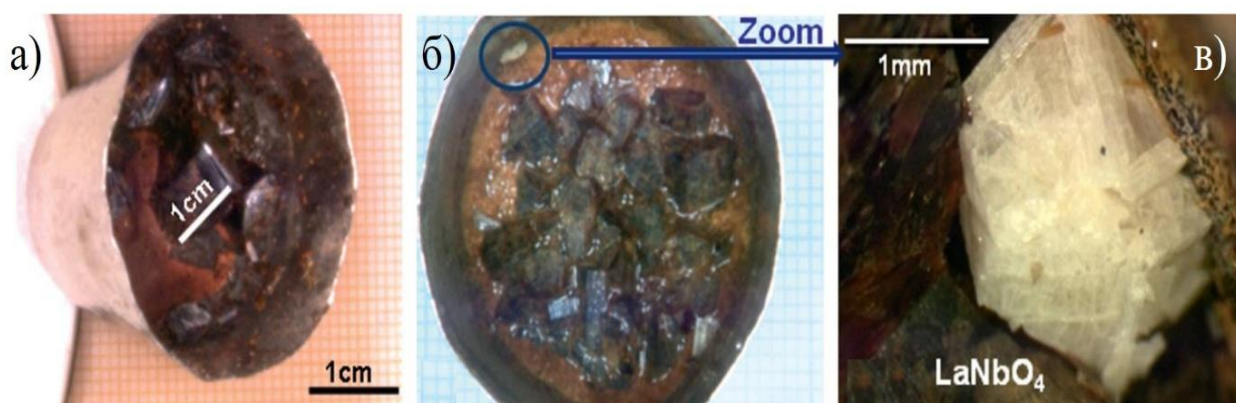


Рисунок 1.6 — Монокристаллы BLFN ($Ln = \text{La}$), частично захваченные затвердевшим флюсом (а), и кристаллы в верхней части затвердевшего раствора (б), среди которых образованный в процессе роста примесный кристалл LaNbO_4 (в) [5]

Технология изготовления монокристаллов может иметь определяющую роль для диэлектрических свойств. Как уже было упомянуто ранее, BLFN, подобно SBN, имеет структуру типа ТВБ, в которой присутствуют пятиугольные каналы, занятые ионами Ba^{2+} , и квадратные, занятые ионами РЗЭ группы лантаноидов. В реальности, квадратные каналы могут быть заняты не полностью в связи с образованием вторичных фаз LnNbO_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рисунок 1.7) при синтезе монокристаллов [14].

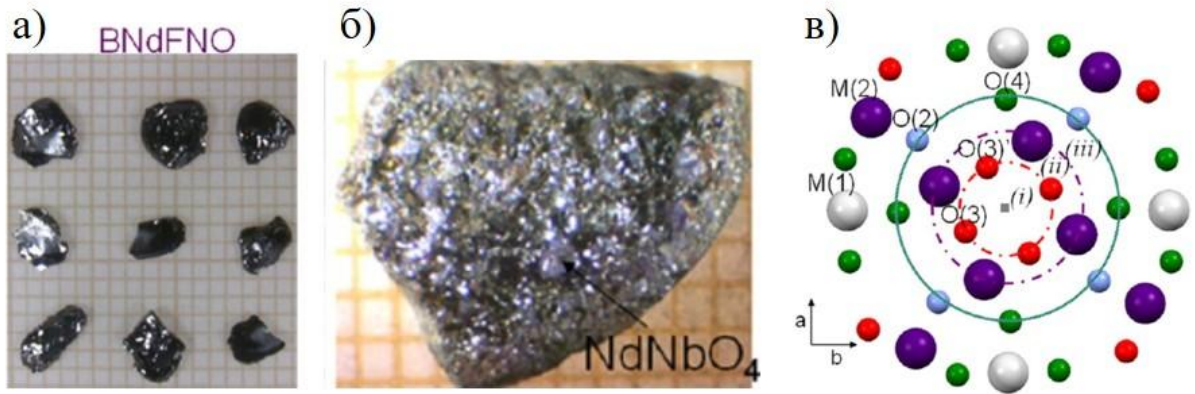


Рисунок 1.7 — Монокристаллы BLFN ($Ln = Nd$) (а), включения примесного кристалла фергусонита $NdNbO_4$ (б) и визуализация положения атомов, обусловленная размещением РЗЭ в квадратном канале (в) [14]

Искажение квадратных каналов в связи с наличием вакансий приводит к снижению дальнего порядка взаимодействия и определяет релаксорное поведение монокристаллов BLFN, наблюдаемое в области криогенных температур (рисунок 1.8), и, как следствие, рост диэлектрической проницаемости с увеличением доли вакансий. Существование подобного механизма открывает перспективы применения материалов на основе BLFN в конденсаторах.

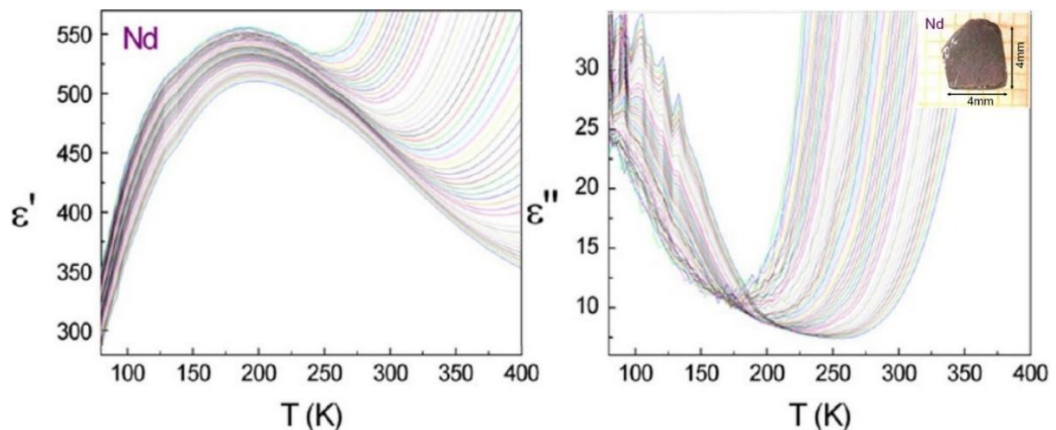


Рисунок 1.8 — Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости для кристаллов BLFN ($Ln = Nd$) в интервале частот 10 кГц–1 МГц; на вставке — отожжённый кристалл, используемый в диэлектрических измерениях [14]

Однако, для промышленности более предпочтительным твердотельным состоянием BLFN представляется керамика ввиду меньшей стоимости

производства. Кроме того, керамика $\text{Ba}_4\text{Ln}_2\text{Fe}_2\text{Ta}_8\text{O}_{30}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}$) обладает очень высокой температурной стабильностью [15] (рисунок 1.9), но в керамиках указанного материала доля вакансий в квадратных каналах ниже, в связи с чем они демонстрируют классическое СЭ поведение.

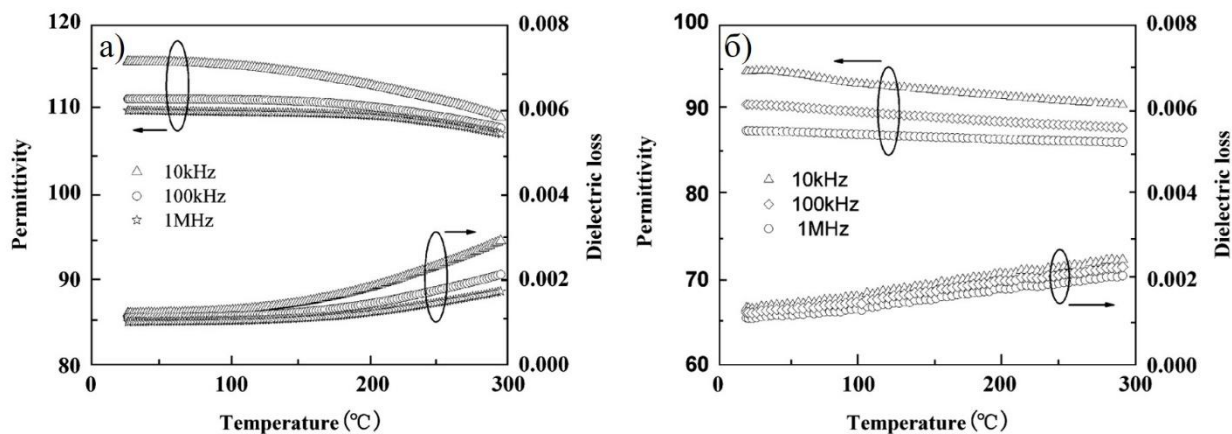


Рисунок 1.9 — Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости для керамик $\text{Ba}_4\text{Ln}_2\text{Fe}_2\text{Ta}_8\text{O}_{30}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ (а), Eu (б))

Следует также отметить, что наличие кислородных вакансий в керамике увеличивает проводимость и приводит к возникновению поляризации Максвелла–Вагнера, которая маскирует релаксационные процессы [16].

Так, для керамики $\text{Ba}_5\text{NdFe}_{1.5}\text{Nb}_{8.5}\text{O}_{30}$ [16] в результате аппроксимации модифицированной моделью Дебая установлен диэлектрический релаксационный процесс (рисунок 1.10) в температурном диапазоне от 163 К до 410 К, обусловленный комбинированным влиянием переориентации связей нецентральных ионов Fe и Nb, а также прыжками носителей заряда. При температурах 550–623 К доминирует второй высокотемпературный релаксационный процесс, который связан с эффектами Максвелла–Вагнера. Между этими процессами было зафиксировано плато диэлектрической проницаемости, характеризующееся слабой температурной зависимостью. Кроме того, ниже 200 К выявлена дополнительная слабая диэлектрическая релаксация. Данные керамические образцы демонстрировали СЭ свойства при комнатной температуре с коэрцитивным полем не менее 1.0 мкКл/см^2 .

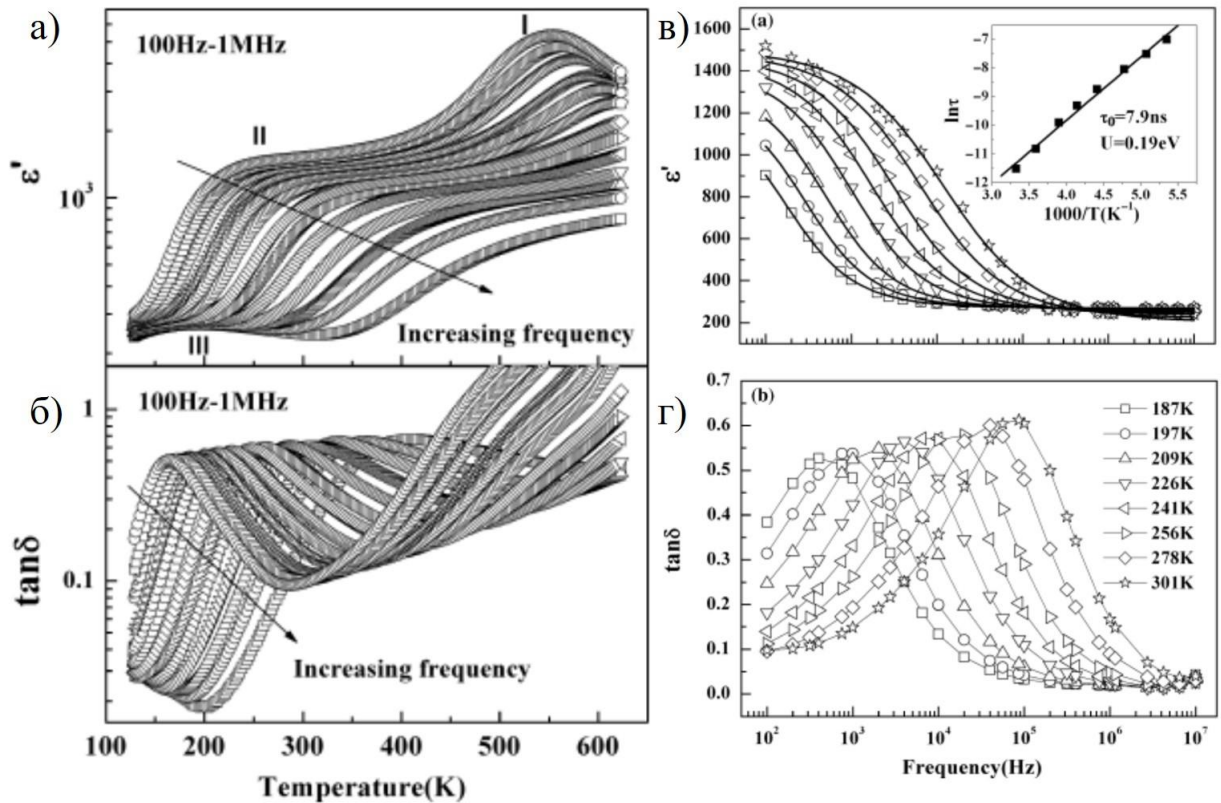


Рисунок 1.10 — Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости (а, б) и их зависимости от частоты (в, г) при различных температурах для керамики $Ba_5NdFe_{1.5}Nb_{8.5}O_{30}$ [16]

Одним из способов снижения дальнего порядка взаимодействия в керамике является модификация состава керамик элементами, изоструктурными Nb, но с меньшей поляризуемостью, например, Ta [17–19]. В рамках модификации наполнения этой позиции, можно использовать никель, что также приведет к возникновению релаксорного поведения [20].

Другой способ схож с таковым, применяемым для монокристаллов — размещение ионов различных РЗЭ с примерно одинаковым ионным радиусом, но иной конфигурацией электронных оболочек. К примеру, в керамиках BLFN, где на позиции Ln присутствуют ионы Pr^{3+} и Nd^{3+} , наличие празеодима приводит к искажениям квадратных каналов. Эти искажения передаются на кислородные октаэдры, где находятся Nb^{5+} и Fe^{3+} . В результате коррелированные смещения Nb^{5+} (основа сегнетоэлектричества) нарушаются (рисунок 1.11), что приводит к ослаблению дальнего порядка взаимодействия [21–23].

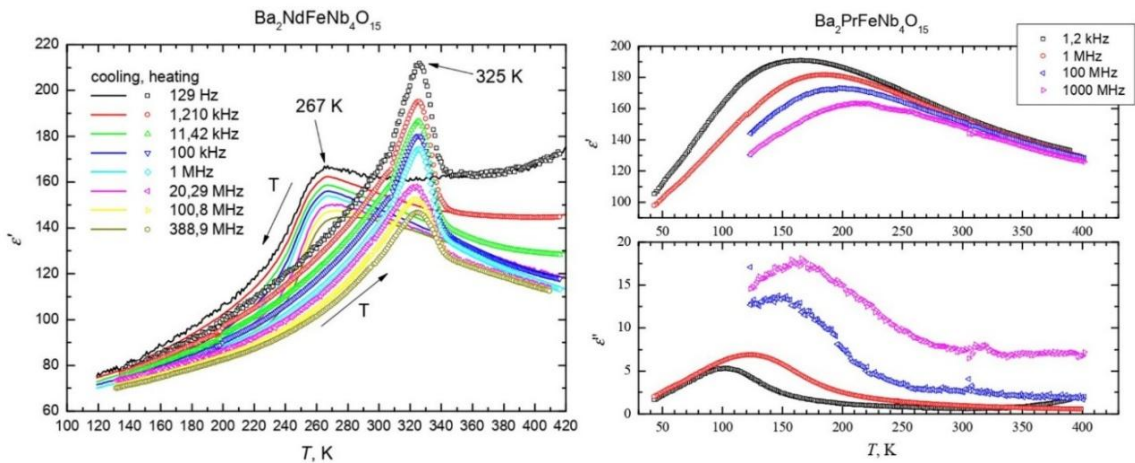


Рисунок 1.11 — Зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости BLFN ($Ln = Nd, Pr$) на разных частотах от температуры [21]

Третьим способом является внедрение в треугольные каналы ионов с малым радиусом, например, Li^+ и Na^+ . Указанный способ также приводит к искажению кислородных октаэдров и ослаблению дальнего порядка взаимодействия [24]. Следует отметить, что во всех указанных выше работах эксперименты с модификацией состава керамик проводятся на керамиках состава $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$. Указанное обусловлено пограничным сегнетоэлектрическим-релаксорным состоянием керамик с данным составом (рисунок 1.12).

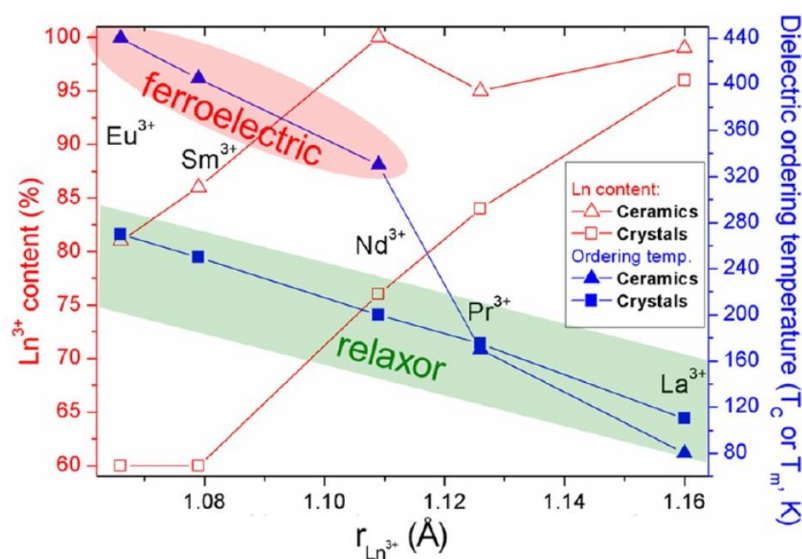


Рисунок 1.12 — Зависимость температур диэлектрического упорядочения и содержания Ln^{3+} в монокристаллах и керамике BLFN от ионного радиуса Ln^{3+}

Использование РЗЭ с меньшим ионным радиусом в BLFN переводит керамику в классическое СЭ состояние [25], а с большим — в релаксорное. В обоих случаях, по-видимому, гораздо сложнее осуществлять управление диэлектрическими свойствами путём малых добавок модификаторов.

Следует отметить, что в некоторых исследованиях сообщается, что керамика с РЗЭ даже с малым ионным радиусом, такими как Eu и Gd, могут проявлять релаксорные свойства [26; 27]. Но, как уже было показано выше, СЭ состояние в керамиках BLFN очень неустойчивое, и вполне может быть разрушено в связи с несовершенством кристаллической структуры керамик.

Ещё одним преимуществом BNFN перед составами с другими РЗЭ является доступность высокочистого (99.9 %) исходного реактива Nd_2O_3 при его меньшей гигроскопичности в сравнении с оксидами некоторых других РЗЭ, например, La_2O_3 [24].

Как показано выше, структурные несовершенства являются большой проблемой как для монокристаллов, так и для керамик BLFN.

Одним из способов решения является повторный отжиг керамик в атмосфере азота или кислорода [28]. Причём в работе [28] зафиксированы максимальные значения остаточной поляризации (рисунок 1.13) в образцах $\text{Ba}_4\text{Nd}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$, подвергнутых отжигу в атмосфере азота. Авторами установлено, что модификация СЭ свойств обусловлена смещением катионов Fe и Nb в B-позициях кристаллической решётки, а не наличием кислородных вакансий.

Таким образом, оптимизация СЭ свойств керамических материалов возможна путём термообработки в контролируемой атмосфере.

Указанная проблема не обошла стороной и тонкие плёнки, однако, существуют способы устранения структурных несовершенств в тонких плёнках BNFN. Также, как и в случае SBN, в тонких плёнках BNFN кислородные вакансии приводят к увеличению числа свободных носителей заряда, приводя к возникновению поляризации Максвелла–Вагнера при

высоких температурах [29]. В то же время, подобно монокристаллам BNFN, в тонких плёнках наблюдается релаксорное поведение.

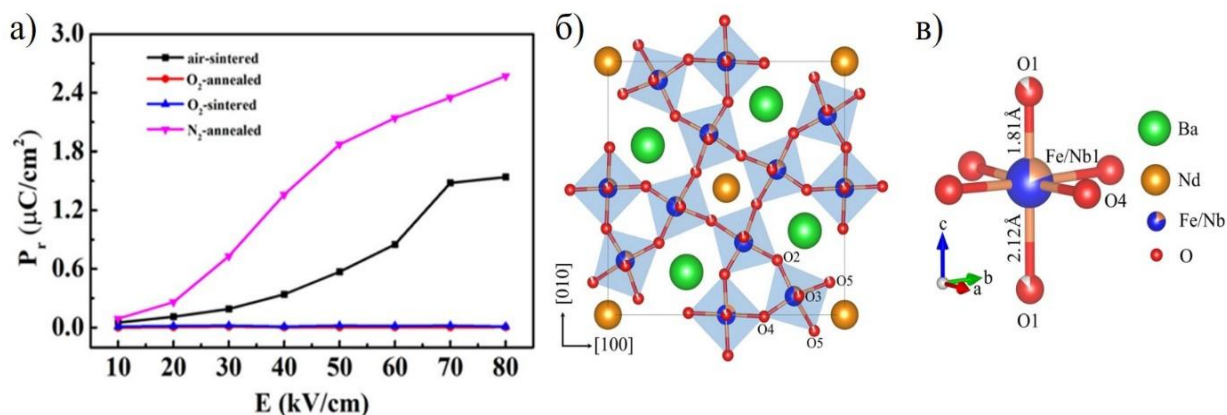


Рисунок 1.13 — Сравнение остаточной поляризации среди образцов, спечённых и/или отожжённых в различных атмосферах (а); кристаллическая структура керамики $\text{Ba}_4\text{Nd}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$, отожжённой в азоте, и схематическое представление октаэдра V_1O_6 (в) [28]

Отжиг плёнок в кислородной атмосфере позволяет ликвидировать кислородные вакансии и усилить релаксорное поведение. В отличие от монокристаллов тонкие плёнки BLFN, содержащие РЗЭ с малым ионным радиусом (Eu, Sm, Nd), представляют собой классические сегнетоэлектрики [11], в то время как с большим ионным радиусом (Pr, La) — релаксоры [30]. Такое поведение подобно керамикам BLFN.

Для расширения диапазона применений тонких плёнок BNFN в магнитных датчиках, устройствах спинтроники, требуется усиление магнитных свойств материала. В составе материала присутствуют ионы железа, которые могли бы сформировать магнитное упорядочение за счет обменного взаимодействия. Однако, этому препятствует изоляция ионов Fe в кислородных октаэдрах с Nb, из-за чего отсутствует дальний порядок магнитного взаимодействия. Поэтому в чистых монокристаллах или тонких плёнках BNFN ферромагнитный отклик отсутствует. Взаимосвязь ионов Fe можно усилить путём введения в кислородные октаэдра кобальта [31], марганца [32] или никеля [20], которые будут взаимодействовать с железом по

механизму Дзялошинского–Мория (модель анизотропного магнитного взаимодействия в системах с нарушенной пространственной симметрией).

Кроме того, в процессе синтеза материала могут возникать примесные фазы гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (рисунок 1.14), который обладает ферромагнитными свойствами за счёт суперобменного взаимодействия (дальнего порядка взаимодействия спинов электронов $3d$ орбиталей через немагнитные ионы) [30].

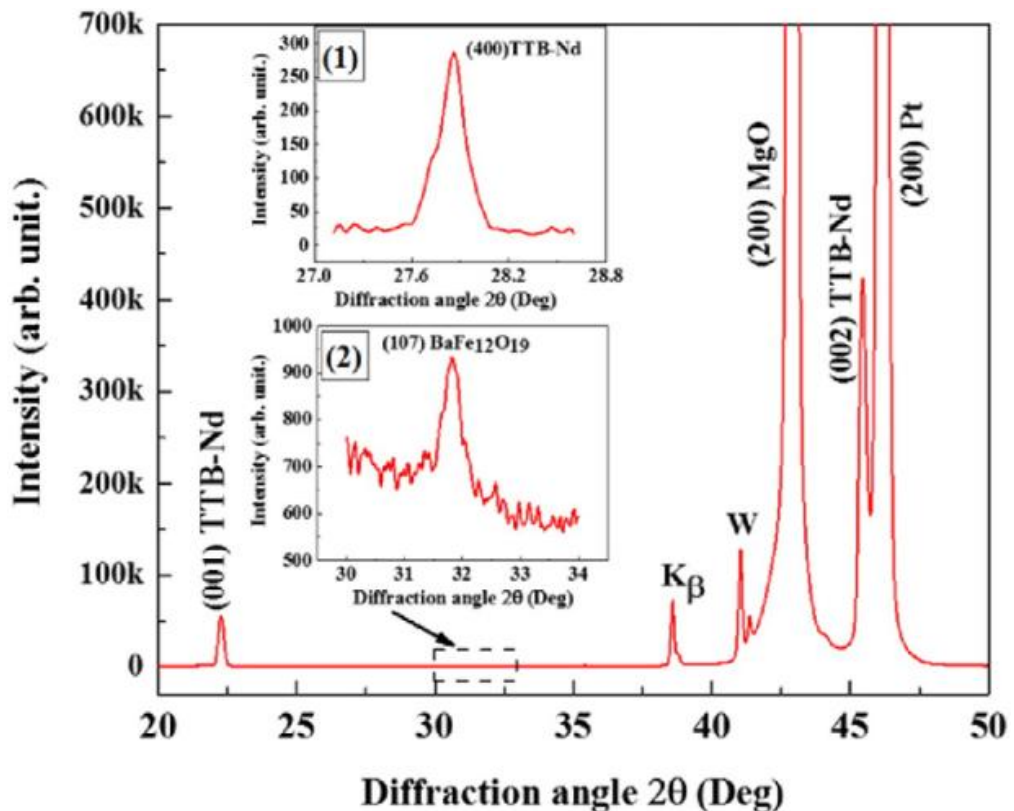


Рисунок 1.14 — Рентгенограмма нанокompозитной гетероструктуры BNFN/Pt/MgO(100), на вставках — рефлексы плёнки BNFN и примеси $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [33]

Эти примеси могут давать небольшой ферромагнитный отклик [33; 34], который оказывается на порядок ниже, чем в керамиках [25; 27]. Для его усиления прибегают к намеренному созданию многослойных тонкоплёночных гетероструктур с промежуточными слоями $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, который эпитаксиально совместим с тонкими плёнками BNFN (рисунок 1.15) [35].

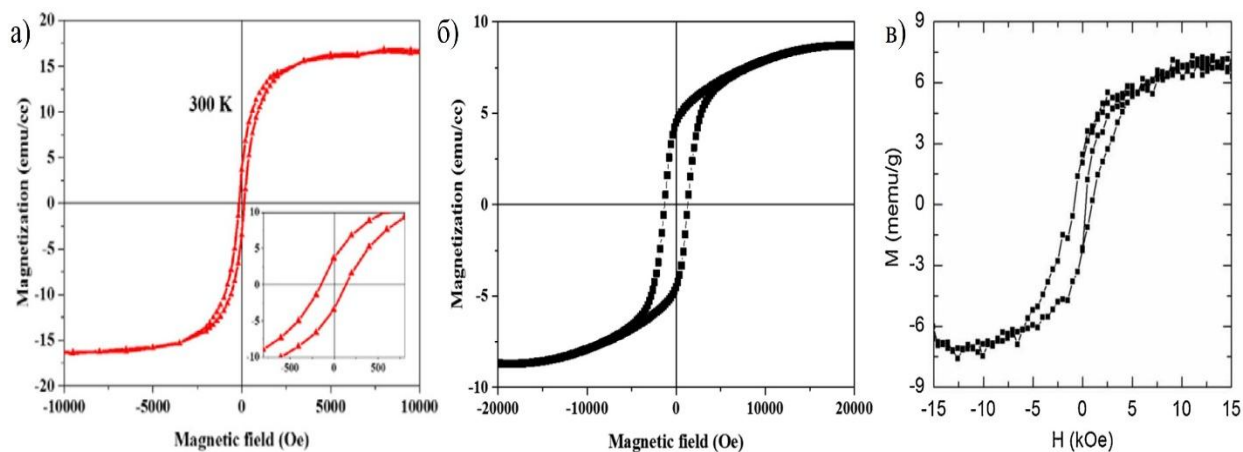


Рисунок 1.15 — Зависимости намагниченности для плёнок

BNFN/Pt/MgO(100) [33] (а) и керамики BNFN [34] (б), содержащих включения $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, плёнок BNFN/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /Pt(111)/ TiO_2 / SiO_2 /Si(100) [35] (в)

Аналогичный метод усиления магнитных свойств используют при создании объёмных материалов, например, композитов связности 0–3 с матрицей BNFN и наполнителем в виде диспергированных частиц $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ микронного и субмикронного размера [22]. Интересно, что содержание РЗЭ определяет количество примесной фазы, возникающей в результате синтеза [18]. Следует, однако, отметить в некоторых работах отмечается наличие собственного ферромагнетизма в керамиках BSN (S = Sm) полученных методом СВЧ-спекания, не связанного с присутствием примеси $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [36]. В качестве дальнейшего пути улучшения свойств BLFN наблюдаются попытки усилить магнитоэлектрическую связь [37].

Следует отметить, что тонкие плёнки BNFN растут одинаково хорошо как на подложках MgO [33], так и подложках Si [34], что обеспечивает высокий потенциал интеграции с современными микроэлектронными технологиями.

Касательно экологических применений, субмикронные порошки BNFN обладают трибокаталитическими свойствами, полезными для очистки воды от загрязнителей [38].

Таким образом, беспрецедентная гибкость структуры ТВБ в BLFN, позволяющая настраивать функциональные свойства путём химических

замещений, открывает широкие перспективы применений указанного материала в различных твердотельных состояниях [39].

Несмотря на то, что BLFN впервые был исследован в прошлом столетии, за последние 25 лет было опубликовано сравнительно немного работ, около 500 (рисунок 1.16 а).

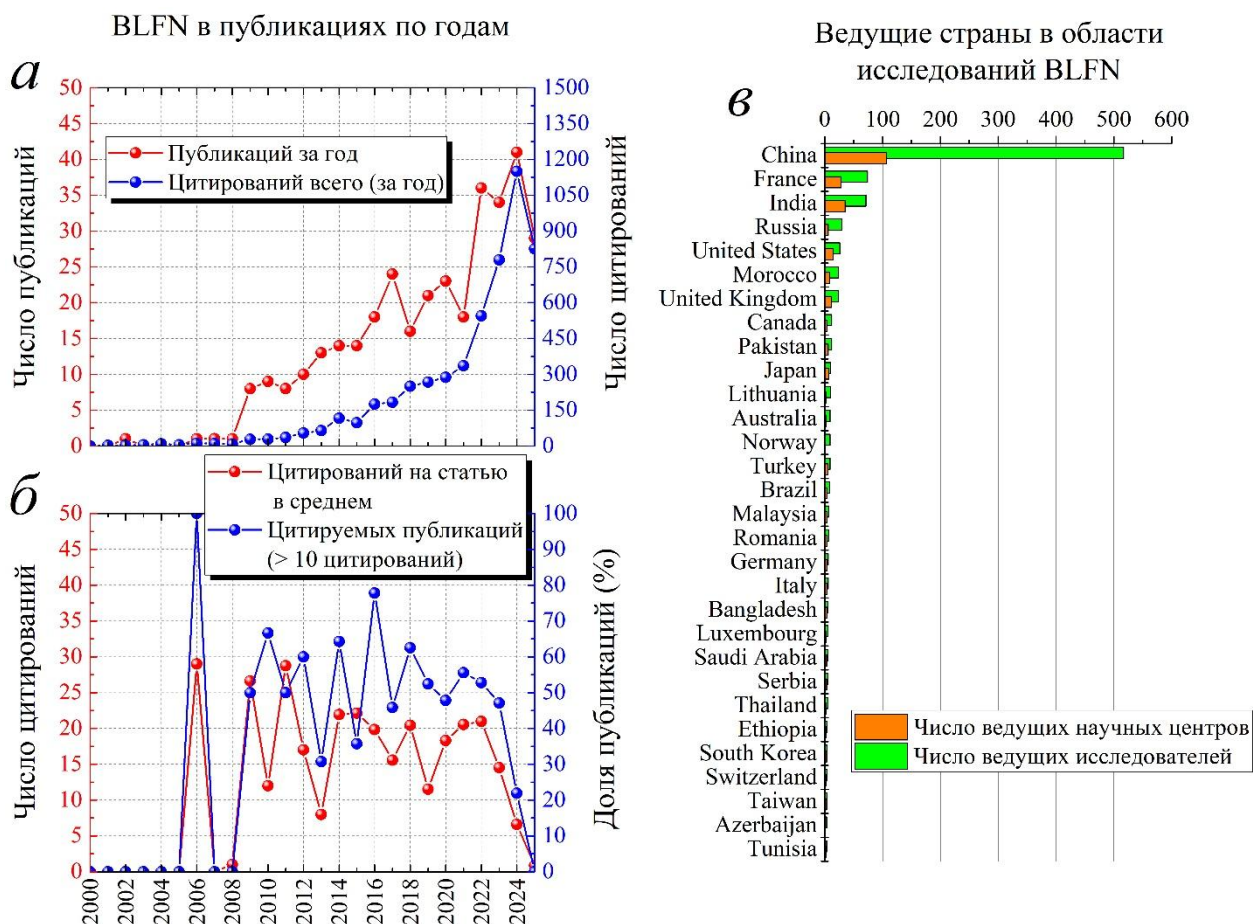


Рисунок 1.16 — Распределение числа работ, связанных с исследованием BLFN, и их цитирований (а), среднего числа цитирований на 1 статью и относительного числа работ с количеством цитирований более 10 по годам (б) и количества ведущих научных центров и специалистов, занимающихся научными исследованиями BLFN, по странам (данные по 1000 наиболее активным исследователям в области согласно БД «Dimensions»)

Основная публикационная активность начинается с 2009 года и ускоренно растёт по настоящее время. По сравнению с 2009–2011 годами, за последние пять лет публикационная активность возросла в 4 раза. С 2020 по 2024 годы наблюдается стремительный рост цитирований статей по данной

тематике, что говорит о растущем интересе к BLFN. Большинство работ, опубликованных с 2009 года, характеризуется высоким уровнем цитирования (рисунок 1.16 б). Доля высокоцитируемых публикаций с 2009 года в среднем превышает 50 % и сохраняется вплоть до 2023 года. В сравнении с SBN эти показатели существенно выше, что, вероятно, связано с малым числом работ по данной тематике. В целом, провести достоверный анализ публикационной активности по данной тематике проблематично в связи с малым количеством работ. Однако, стремительный рост публикационной активности в последние годы говорит о чрезвычайной актуальности исследований материалов на основе BLFN. Среди ведущих стран в области исследования BLFN следует выделить Китай, Францию, Индию и Россию (рисунок 1.16 в).

По числу ведущих научных центров и количеству исследователей Китай опережает другие страны в несколько раз. Наиболее активно исследования BLFN в Китае ведутся в трёх институтах: на востоке — в Аньхойском институте науки и технологий (научная группа Xuzhong Zuo и др.), в северо-восточной части — в Пекинском технологическом институте (научная группа Jing-Bo Li и др.) и на юге — в Гуйлиньском технологическом институте (научная группа Liang Fang и др.). Наибольшей промышленной перспективой, вероятно, обладает Гуйлиньский технологический институт в связи с близким территориальным расположением завода электроники Китайской аэрокосмической научно-технической корпорации. Прочие институты занимались исследованием BLFN эпизодически, и это направление не является их основным. Во Франции, в Бордо, располагается крупный научный центр — Институт химии конденсированных материалов, в котором активно занимаются исследованием BLFN (научная группа Michael Josse и др.). Судя по публикациям данных авторов, институт активно сотрудничает с канадским Национальным научно-исследовательским институтом (научная группа Thameur Najlaoui и др.). Хотя в Индии имеется множество институтов и исследователей, когда-либо имевших дело с BLFN, судя по числу их публикаций, ни в одном институте Индии не занимаются исследованием

BLFN систематически. В России исследованием BLFN занимается научная группа Павленко А.В. и др. в Южном научном центре РАН. В прочих странах, включая США, Великобританию, Японию, Германию и пр., исследованием BLFN занимаются лишь эпизодически. Таким образом, в настоящее время в мире существует лишь шесть научных центров, занимающихся исследованием BLFN систематически. Три из них расположены в КНР, один — во Франции, один — в Канаде и один — в России.

Анализ литературы выявил следующие потенциальные области применения BLFN, такие как СЭ память; преобразователи частот в фотонных схемах; твердотельные лазеры; светодиоды; конденсаторы. Важным преимуществом тонких плёнок BLFN является совместимость с микроэлектронными технологиями. Внедрению данного материала в промышленное производство препятствует ряд проблем, возникающих на тех или иных этапах работы с материалом. Среди общих проблем, связанных со всеми твердотельными состояниями материала, можно выделить следующие трудности: контроль образования вторичных фаз при росте и контроль СЭ, релаксорных и магнитных свойств. Основными способами контроля электрических и магнитных свойств являются: модификация наполнения кислородных октаэдров — управление как электрическими, так и магнитными свойствами; модификация наполнения квадратных каналов — управление электрическими свойствами; внедрение ионов с малым радиусом в треугольные каналы — управление электрическими свойствами; увеличение концентрации примесей — управление магнитными свойствами. Тем не менее, однозначного решения всех указанных выше проблем в настоящее время не существует. Кроме того, способы контроля оптических свойств материала в литературе описаны лишь поверхностно либо представлены для отдельных составов.

1.2 Ниобаты бария-стронция $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Структура SBN состоит из октаэдров NbO_6 , соединённых вершинами, формирующих каналы (квадратные, пятиугольные, треугольные) вдоль оси c . Катионы Sr^{2+} и Ba^{2+} занимают квадратные и пятиугольные каналы соответственно. SBN относят к проводящим СЭ. Определяющим фактором электронной проводимости являются кислородные вакансии [40]. Проводящие СЭ недостаточно изучены, но представляют интерес благодаря своим термоэлектрическим и фотогальваническим свойствам, что открывает перспективы их применения в солнечных элементах, высокопроизводительных термодатчиках и оптоэлектронных устройствах. Основным недостатком SBN, ограничивающим его применимость в фотогальванических устройствах является большая ширина запрещенной зоны (~ 3.2 эВ), что требует модификации состава или изменения твердотельного состояния [40].

При изменении соотношения Sr и Ba материал переходит из состояния классического сегнетоэлектрика в релаксорное. В релаксорном состоянии материал обладает низкой теплопроводностью за счет рассеяния фононов на полярных нанообластях [40]. Кроме того, в тонкоплёночных материалах со структурой типа ТВБ, например, $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{Nb}_2\text{O}_6$, спонтанная поляризация влияет на подвижность носителей заряда, что усиливает термо-ЭДС (коэффициент Зеебека) [41]. Указанное позволяет рассматривать SBN в качестве перспективного термоэлектрического материала.

Благодаря нелинейно-оптическим свойствам материал SBN применяется в волноводах, генераторах второй гармоники (SHG), управляемых напряжением лазерных устройствах [40]. SBN обладает фоторефрактивным эффектом, то есть способен изменять свой показатель преломления под воздействием света. Благодаря указанному эффекту, SBN может использоваться в оптических резонаторах на модах шепчущей галереи с динамической перестройкой резонансных частот [42]. Чувствительность к слабым электромагнитным полям расширяет возможности применения SBN в

оптических сенсорах. Также, благодаря сохранению состояния показателя преломления, и возможности перевода материала в исходное состояние с помощью УФ-излучения, SBN может рассматриваться в качестве материала элементов памяти. Недостатком является низкая скорость перестройки, порядка секунд [42].

Благодаря сравнительно неплохой термической и химической стабильности, а также высокой электронной проводимости, материал может использоваться в твердооксидных топливных элементах [43].

Среди классических применений SBN следует отметить применение керамических материалов на основе SBN в конденсаторах. Хотя обычные ТВБ-керамики исторически уступали перовскитам по энергоёмкости, модифицированные составы достигают рекордных для ТВБ значений (5.895 Дж/см^3), приблизившись к отдельным перовскитным аналогам [1], но пока не превзойдя абсолютные рекорды ($> 8 \text{ Дж/см}^3$). В сочетании со стеклянной матрицей (например, системами на основе $\text{SrO-BaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) SBN демонстрирует высокую плотность энергии, достигающую 6 Дж/см^3 при электрической прочности $870\text{--}950 \text{ кВ/см}$, и превосходит по энергоёмкости традиционные системы на основе BaTiO_3 ($0.3\text{--}0.9 \text{ Дж/см}^3$) [2]. В более поздних исследованиях сообщается, что модифицированные стеклокерамики SBN50 обладают плотностью энергии порядка 17.5 Дж/см^3 и электрической прочностью 1800 кВ/см , однако и потолок плотности энергий для некоторых свинецсодержащих и висмутсодержащих составов возрос до $\sim 50 \text{ Дж/см}^3$ [44].

Как уже упоминалось ранее, одним из способов повышения энергоэффективности SBN является модификация состава. Выделяют следующие стратегии при выборе модификаторов: высокоэнтропийный подход — увеличение беспорядка в распределении катионов, что нарушает дальний порядок и позволяет регулировать релаксационное поведение материала; инженерия запрещенной зоны — введение оксидов с большой шириной запрещенной зоны [3]. Первая стратегия позволяет добиться

повышения энергоэффективности материала за счет снижения дальней связи полярных нанообластей. Вторая — снизить концентрацию свободных носителей заряда, увеличивая прочность на пробой. В качестве побочного эффекта, модификация состава позволяет стабилизировать структуру керамики, улучшая низкую термическую стабильность свойств, что также является недостатком SBN.

Следует отметить, что использование поликристаллических материалов на основе SBN позволяет в некоторой степени удешевить производство устройств. Однако, аномальный рост зёрен при обычном спекании и последующее ухудшение диэлектрических свойств таких материалов препятствуют его применению, в связи с чем ведутся работы по улучшению технологичности производства [45].

Монокристаллы SBN75, легированные церием, являются одним из ключевых материалов для изучения дискретных солитонов в двумерных фоторефрактивных решётках [46]. Указанное возможно благодаря электрооптическому эффекту: при приложении внешнего электрического поля (порядка нескольких кВ/см) в кристалле возникает пространственное изменение показателя преломления, что делает его идеальным для создания оптически индуцированных решёток. В двумерных фотонных решетках, созданных на основе монокристаллов SBN60, наблюдается Андерсоновская локализация — явление, при котором волны перестают распространяться из-за интерференции множественных рассеяний на неоднородностях среды. Оптическая нелинейность SBN60 позволяет контролировать процессы локализации [47]. Кроме того, в последние годы проводятся исследования квазикристаллов на основе SBN61 [48], в которых сообщается о линейной локализации, не связанной с нелинейными эффектами или неоднородностью фотонных решеток. Подобные исследования имеют отношение к дифракционным волноводным решеткам и помехоустойчивым оптическим волноводам, и, как следствие, к волоконной оптике.

Наличие большого числа применений положительно сказывается на активности исследований данного материала. С 2015 года наблюдается монотонный рост числа публикаций, связанных с исследованиями ниобатов бария стронция (рисунок 1.4 а).

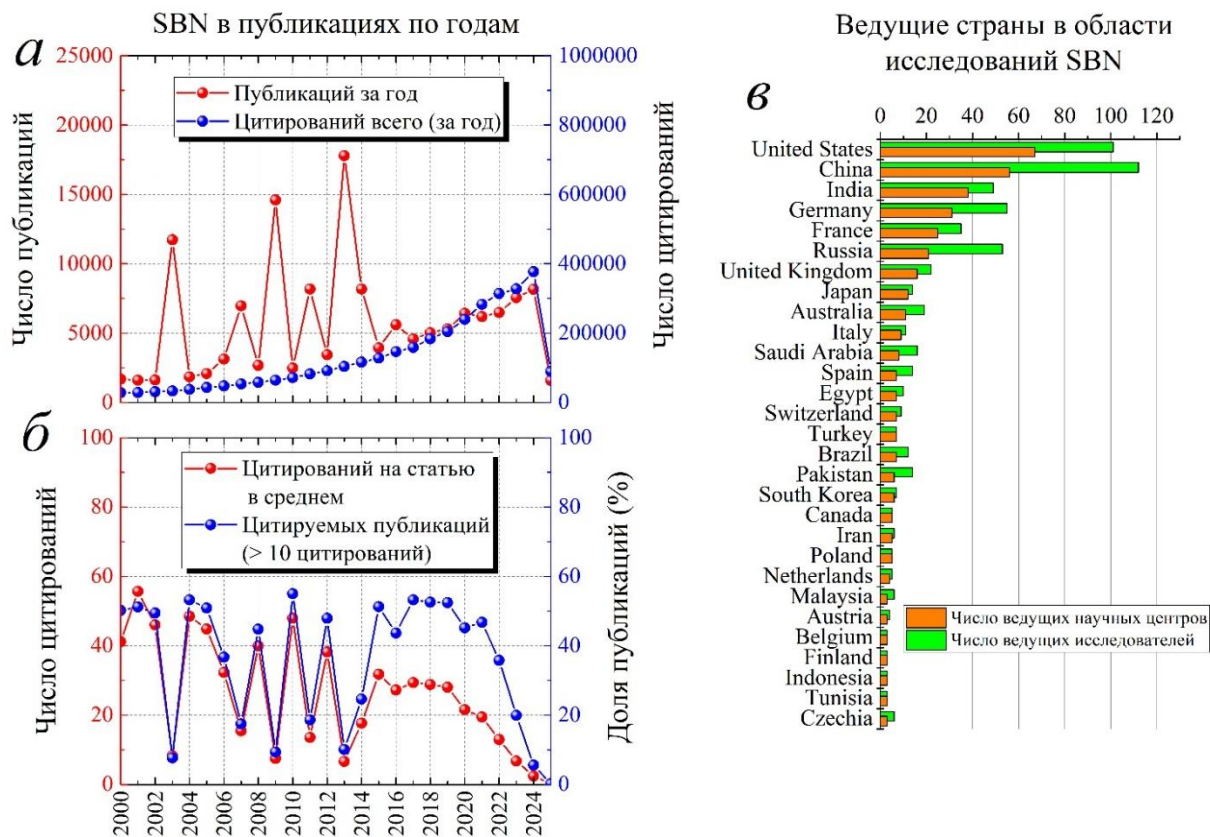


Рисунок 1.4 — Распределение числа работ, связанных с исследованием SBN, и их цитирований (а), среднего числа цитирований на 1 статью и относительного числа работ с количеством цитирований более 10 по годам (б) и количества ведущих научных центров и специалистов, занимающихся научными исследованиями SBN, по странам (данные по 1000 наиболее активным исследователям в области согласно БД «Dimensions»)

Интерес к указанным составам незначительно возрастал в 2016 и 2020 годах, о чём свидетельствует большое количество публикаций по данной тематике в эти годы. Тем не менее, часть работ, опубликованных в 2016 и 2020 годах, по-видимому, не имела большого значения для рассматриваемой области исследования. Об этом свидетельствует сравнительно низкое среднее число цитирований на статью, а также низкое число публикаций с высоким уровнем цитирований (рисунок 1.4 б). Следует отметить, что интерес к

исследованиям SBN не снижается с 2015 года и в среднем держится на одном уровне. Об этом говорит доля публикаций с 10 и более цитированиями, которая составляет около 50 % с 2015 по 2021 годы. Низкая доля высокоцитируемых публикаций в последние 4 года, характерная для всех областей наук, обусловлена тем, что новейшие работы еще не были процитированы в должной мере. Гораздо больший интерес представляет статистика исследований SBN в начале 21 века. Огромное количество работ (более 10000) было опубликовано в 2003, 2009 и 2013 годах, однако 90 % этих работ имеет менее 10 цитирований. Вероятно, большое число работ было опубликовано в рамках кратковременных программ финансирования. Несмотря на указанные локальные всплески интереса к исследованию ниобатов бария стронция, число работ с 2000 года растет относительно монотонно. Если в 2000–2002 годах каждый год в среднем выходило около 2000 работ, то в 2023 и 2024 годах выходило более 7000 и 8000 работ соответственно. Поскольку в последние годы наблюдается сравнительно равномерный рост активности исследований, можно предположить, что число долгосрочных программ финансирования подобных исследований также растёт. Указанное подтверждает интерес к SBN, и возможностям его применения.

Наиболее активно исследования SBN ведутся в США и Китае (рисунок 1.4 в). Число ведущих исследователей в указанных странах выше, чем в любых других странах практически в 2 раза. Несмотря на то, что в Китае подобными исследованиями занимаются в меньшем количестве научных центров, тем не менее, число ведущих исследователей в Китае превосходит таковое в США. Следующими, наиболее активными странами, занимающимися подобными исследованиями, являются Индия, Германия, Франция и Россия. В России наблюдается ситуация, подобная Китаю: несмотря на меньшее число научных центров, в сравнении с другими странами в России много специалистов в области исследования ниобатов бария-стронция. Указанное говорит о наличии крупных развивающихся научных

групп, имеющих большой опыт в подобных исследованиях. Сравнительно низкое число научных центров и исследователей в других странах, вероятно, связано со сложностью изготовления и исследования указанных материалов, а также с отсутствием соответствующих программ финансирования приоритетных направлений исследований. Интерес к исследованию тонких плёнок SBN в течение последних 10 лет (рисунок 1.5 а) растёт наравне с исследованиями объёмных структур. Следует обратить внимание на 2017, 2019 и 2022 годы. В эти годы статей выходило сравнительно меньше, чем в среднем за ближайший период. Однако, доля публикаций с цитированием выше 10 в эти годы сравнительно высока (рисунок 1.5 б).

Указанное говорит о существовании научных групп, постоянно занимающихся исследованием по данному направлению, работы которых имеют постоянное, сравнительно высокое число цитирований. Учитывая, что число работ в указанные годы постоянно растёт, можно заключить о состоянии устойчивого роста числа качественных исследований свойств тонких плёнок SBN. Подобно случаю с объёмным SBN в 2003, 2009 и 2013 годах наблюдается наивысшее число опубликованных работ. Доля работ с высоким числом цитирований в эти годы сравнительно мала. 2004 и 2010 годы можно считать периодами, в которые произошла работа над ошибками: вероятно, экспериментальная база, сформировавшаяся в предыдущие продуктивные годы, была тщательно изучена и обработана, что поспособствовало выходу сравнительно небольшого числа высококачественных статей, о чём свидетельствует их высокая цитируемость. Основополагающими работами по данному направлению можно считать работы 2000–2002 годов, так как они обладают наибольшим числом цитирований за последние 25 лет. Сравнительно много работ с высоким количеством цитирований опубликовано 2016–2018 годах. В 2021–2023 годах наблюдается устойчивый рост интереса к данной тематике. Работы, вышедшие в указанный период, пока ещё не получили значительных показателей цитирований. Будущие годы покажут значимость исследований,

произведенных в указанный период. Лидирующие позиции в исследовании тонких плёнок SBN, также, как и в случае объёмных материалов, занимает КНР и США (рисунок 1.5 в). Наибольшее число крупных исследовательских центров расположено в КНР. Следует отметить, что в рамках исследований тонких плёнок Китай опережает США, в то время как для объёмных материалов ситуация обратная. В следующих пяти ведущих странах, среди которых Индия занимает лидирующее место, исследований тонких плёнок SBN проводится более чем в 4 раза менее активно, чем в Китае. В России исследования тонких плёнок SBN в сравнении с вышеуказанными странами ведутся гораздо менее активно, однако, учитывая достаточное количество специалистов по объёмным материалам на основе SBN, существует высокий потенциал развития данного направления при условии наличия оборудования и наработки опыта в создании низкоразмерных структур.

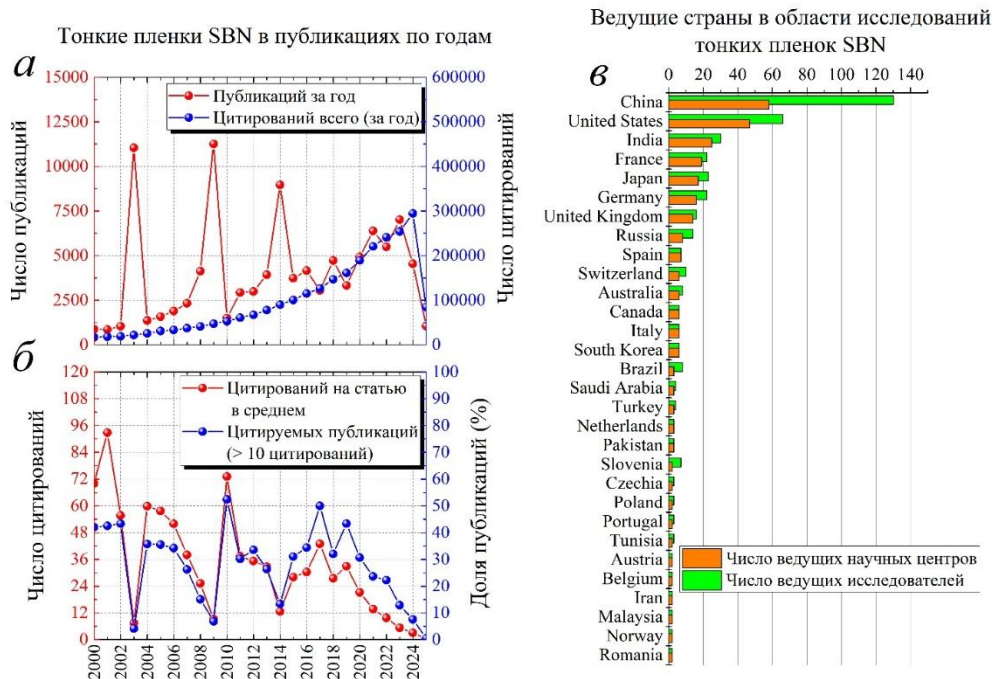


Рисунок 1.11 — Распределение числа работ, связанных с исследованием тонких плёнок SBN, и их цитирований (а), среднего числа цитирований на 1 статью и относительного числа работ с количеством цитирований более 10 по годам (б) и количества ведущих научных центров и специалистов, занимающихся научными исследованиями тонких плёнок SBN, по странам (данные по 1000 наиболее активным исследователям в области согласно БД «Dimensions»)

Таким образом, анализ литературы показал, что основными областями применений материалов на основе SBN с различными твердотельными состояниями являются:

- для керамик SBN: конденсаторы; оптические резонаторы, модуляторы, лазеры, сенсоры;
- для монокристаллов и тонких плёнок SBN: дифракционные волноводные решётки; оптические волноводы;
- для композиционных материалов на основе SBN: солнечные батареи; термоэлектрические датчики; твердооксидные топливные элементы.

Представленная классификация является условной, и в частных случаях SBN в любых твердотельных состояниях может найти применение в любых представленных устройствах.

Исходя из рассмотренных источников, основными неустранёнными полностью недостатками SBN являются: большая ширина запрещенной зоны; низкая температурная стабильность свойств (как оптических, так и диэлектрических); низкая скорость перестройки оптических свойств. Общими подходами к решению подобных проблем являются: модификация состава; изменение твердотельного состояния. Единой формализованной стратегии контроля оптических свойств SBN все еще не существует в связи со сложной взаимосвязью состава, структуры и свойств.

1.3 Твёрдые растворы $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$

Феррит висмута является классическим примером «слабосвязанного» мультиферроика [49]. Ферромагнетизм (антиферромагнетизм) и сегнетоэлектричество возникают одновременно, но на разных ионах: сегнетоэлектричество связано со смещением Bi^{3+} из centrosymmetricного положения в своём кислородном окружении, а магнитный порядок обусловлен Fe^{3+} . Из-за этого разделения механизмов связь между магнитным и электрическим порядками слабая. В рамках создания сенсоров, преобразователей, устройств памяти и спинтроники, указанная особенность

является недостатком, который может быть решён путём модификации состава [50; 51]. Другим способом решения проблемы является создание композитов на основе данного материала [52].

Проводимость доменных стенок ВФ также является недостатком в рамках рассмотрения керамик данного материала для использования в конденсаторах [44]. Для достижения высоких показателей плотности энергии и электрической прочности используют модификаторы, позволяющие перевести материал в релаксорное состояние. Так, например, в многослойных структурах ВФ–ВТ–NZZ удается достичь рекордных значений плотности энергий 10.5 Дж/см^3 при сравнительно низкой электрической прочности 700 кВ/см . В связи с этим, ВФ не является оптимальным выбором для конденсаторов.

Наиболее перспективными представляются тонкие плёнки ВФ. Зачастую, тонкие плёнки ВФ рассматриваются в качестве модельных мультиферроиков, обладающих уникальными свойствами, отличающих их от других твердотельных состояний того же материала [41]. Так, например, поляризация достигает в тонких плёнках $50\text{--}60 \text{ мкКл/см}^2$, что значительно выше, чем в объёмных образцах [53–55].

Благодаря эпитаксиальным напряжениям, зависящим от симметрии подложки, СЭ и антиферромагнитные (АФМ) свойства могут быть усилены и сопровождаться возникновением анизотропии [56]. Так, например, за счёт стабилизации тетрагональной фазы $P4mm$ в плёнках ВФ на подложках из YAlO_3 возникает гигантская поляризация ($\sim 150 \text{ мкКл/см}^2$). Использование подложек с различной симметрией позволяет управлять доменной структурой плёнки ВФ. К примеру, плёнки ВФ на подложках DyScO_3 позволяют формировать домены двух сортов, а на подложках SrTiO_3 — четырёх. В отличие от изолирующего объёма, доменные стенки обладают проводимостью. Благодаря указанным особенностям тонкие плёнки ВФ могут быть использованы для изготовления элементов памяти, в которых в качестве элементов хранения данных выступают доменные стенки.

BF имеет сравнительно малую ширину запрещенной зоны (~ 2.2 эВ), демонстрирует фотогальванический отклик, и обладает нелинейными оптическими свойствами [57]. В нецентросимметричных кристаллах, таких как BF, свет генерирует ток без p-n перехода, благодаря асимметричному рассеянию электронов в зоне проводимости. 180-градусные доменные стенки могут выступать как селективные барьеры для разделения зарядов. Проводящие доменные стенки в BF усиливают фотогальванический отклик за счёт локального снижения энергии запрещенной зоны в области стенки и создания внутренних электрических полей на границах доменов. Указанные особенности позволяют использовать тонкие плёнки в составе гетероструктур для создания эффективных солнечных элементов, работающих в широком диапазоне длин волн.

Нелинейные свойства BF проявляются также в диодном электрическом эффекте — асимметричной проводимостью, связанной с направлением спонтанной поляризации [57]. При изменении направления поляризации внешним электрическим полем направление диодного эффекта также меняется. Благодаря указанным свойствам BF имеет перспективы для создания переключаемых диодов и памяти с управляемой поляризацией.

Помимо деформационной инженерии тонких плёнок BF, на оптические свойства влияет модификация состава. Так, модификация диспрозием и цирконием позволяет снизить ширину запрещённой зоны с 2.32 эВ (BF) до 2.3 эВ (BDFO) и 2.0 эВ (BZFO), что улучшает поглощение света в видимой области спектра, усиливая перспективы применения в солнечных элементах [58]. Иногда, подобные модификации позволяют, помимо прочего, улучшить морфологию поверхности.

Кроме того, сообщается, что материалы на основе BF, в частности тонкие плёнки, совместимы с кремниевыми технологиями [41]. Тем не менее, при изготовлении необходимо осуществлять контроль стехиометрии и избегать возникновения вторичных фаз, к примеру, $\text{Vi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [50; 53]. Ещё одной технологической проблемой для промышленного использования BF

является склонность к разложению при высоких напряжениях и температурах [54].

Помимо указанных ранее, одним из широко рассматриваемых в настоящее время способов применения ВФ является использование наночастиц ВФ, внедрённых в полимерную матрицу, для пьезофотокатализа в целях очистки воды от органических загрязнителей [59].

Как показано выше, достаточно серьёзным недостатком ВФ, ограничивающим сферу его применимости как мультиферроика, является слабая магнитоэлектрическая связь. Одним из способов усиления связи магнитной и электрической подсистем, основанным на модификации состава, является создание взаимных твёрдых растворов (ТР) ВФ и PFN.

PFN представляет собой перовскитоподобный мультиферроик, имеющий иной механизм магнитоэлектрической связи. В отличие от ВФ, где магнитные (Fe^{3+} в *B*-подрешётке) и сегнетоэлектрические (Bi^{3+} в *A*-подрешётке) ионы пространственно разделены, в PFN наблюдается несколько иной механизм. Хотя в PFN ионы Pb^{2+} , отвечающие за СЭ отклик, и ионы Fe^{3+} , отвечающие за ферромагнитные свойства, аналогично случаю с ВФ находятся в разных подрешётках, в *B*-подрешётке PFN присутствуют ионы Nb^{5+} , создающие дополнительные локальные дипольные моменты и усиливающие ковалентный характер связи Nb–O, что влияет на смещение Pb^{2+} [60]. Таким образом, в PFN возникает гибридная роль *B*-подрешётки.

В ТР ВФ–PFN сочетаются СЭ и ферромагнитные механизмы обоих компонентов, за счет чего усиливается магнитоэлектрическая связь [60]. Кроме того, в ВФ–PFN ликвидируется существенный недостаток PFN, связанный с низкой температурой магнитного упорядочения ($T_N \approx 150$ К). Наконец, введение PFN в ВФ может снижать концентрацию вакансий, улучшая диэлектрические свойства ТР [60].

Тонкие плёнки PFN сами по себе являются перспективным материалом для фотогальваники. PFN имеет малую ширину запрещенной зоны, сравнимую с ВФ ~ 2.75 эВ, а также обладает фотопроводимостью [61].

Благодаря высокой диэлектрической проницаемости и достаточно неплохой остаточной поляризации (7.4 мкКл/см^2) тонкие плёнки PFN являются перспективным кандидатом на роль материала сегнетоэлектрической памяти [62].

Эпитаксиальные плёнки PFN обладают высокой кристалличностью и однородностью. Для них, также, как и в случае BF, актуальна стратегия деформационной инженерии: эпитаксиальное напряжение позволяет управлять степенью кластеризации ионов Fe^{3+} , что влияет на магнитные и СЭ свойства PFN [63; 64]. На примере тонких плёнок PFN, выращенных на подложках SrTiO_3 с буферным слоем SrRuO_3 , показана возможность управления кристаллической структурой и свойствами PFN через выбор ориентации подложки [65].

Все отмеченные выше особенности как PFN, так и BF, могут сочетаться в TP BF–PFN при определённых соотношениях компонентов. Таким образом, BF–PFN является более универсальным составом, обладающим преимуществами как BF, так и PFN, и имеющим более широкий потенциал применения.

Ниже представлен анализ публикационной активности в области исследований BF и TP BF–PFN в различных твердотельных состояниях. С 2000 года наблюдается экспоненциальный рост как числа публикаций, так и числа цитирований публикаций по данной тематике (рисунок 1.14 а). Наиболее продуктивными периодами в области исследования сегнетоэлектриков и мультиферроиков на основе BF являются 2008, 2011 и 2015–2016 годы. Наиболее базовыми работами по сегнетоэлектрикам и мультиферроикам на основе BF можно считать работы с 2000 по 2007 год (рисунок 1.14 б). Работы, опубликованные в указанный период, имеют в среднем около 100 цитирований на статью, при этом работы 2003 года имеют в среднем свыше 200 цитирований. В сравнение работы, опубликованные с 2011 по 2020 год, имеют в среднем 50 цитирований на статью. Доля публикаций, имеющих свыше 10 цитирований с 2000 по 2022 год, в среднем

достигает свыше 50 % каждый год, однако, наибольшее число высокоцитируемых статей опубликовано с 2017 по 2021 год.

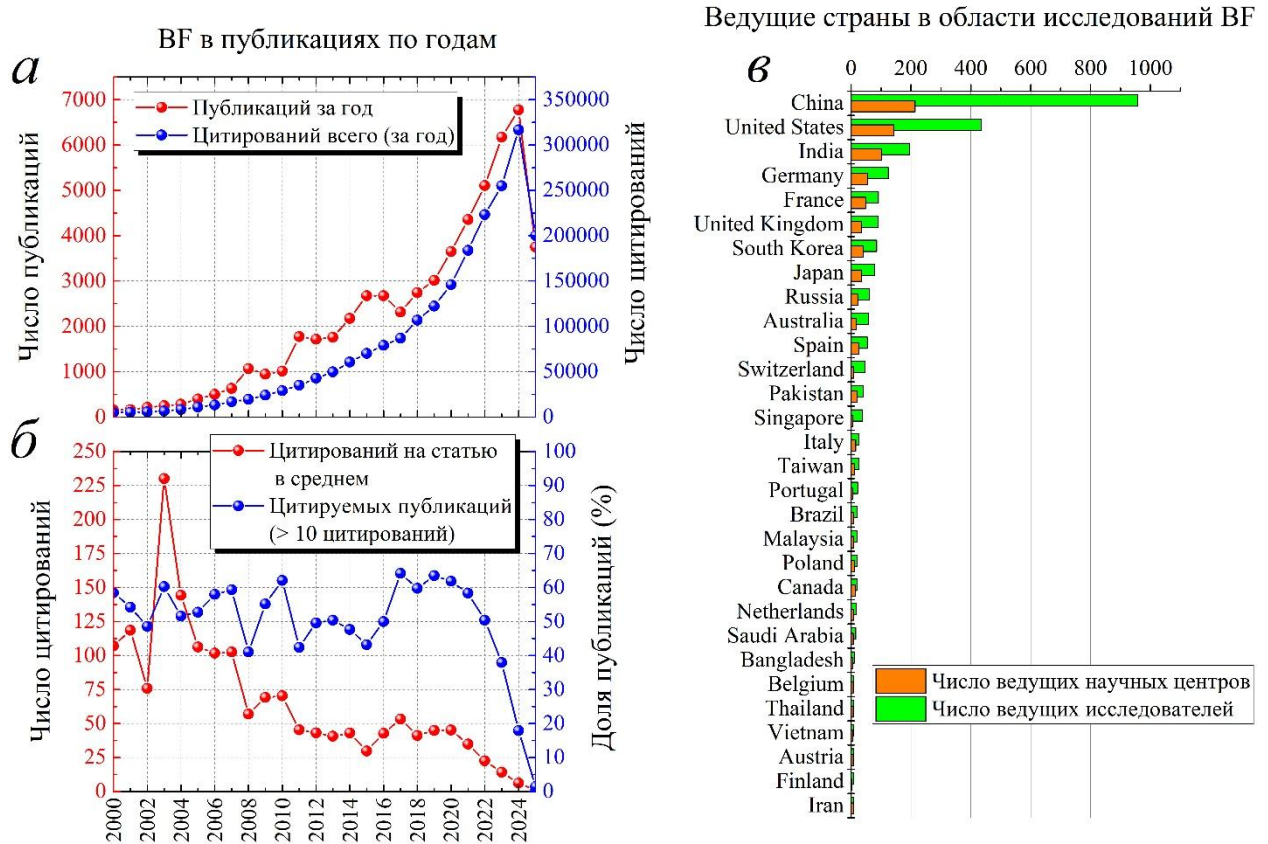


Рисунок 1.14 — Распределение числа работ, связанных с исследованием BF, и их цитирований (а), среднего числа цитирований на 1 статью и относительного числа работ с количеством цитирований более 10 по годам (б) и количества ведущих научных центров и специалистов, занимающихся научными исследованиями BF, по странам (данные по 2800 наиболее активным исследователям в области согласно БД «Dimensions»)

Наиболее активно исследования материалов на основе BF ведутся в КНР, США и Индии (рисунок 1.14 в). По числу ведущих исследователей КНР опережает своего ближайшего конкурента США более чем в два раза. В Европе и других азиатских странах, таких как Германия, Франция, Великобритания, Южная Корея и Япония подобных исследований проводится значительно меньше. В России специалистов в данной области, как и научных центров, в которых занимаются исследованием BF также сравнительно немного.

Исследования TR BF–PFN ведутся значительно менее активно, чем других рассматриваемых в настоящей работе материалов (рисунок 1.15 а). До 2010 года количество публикаций, выпускаемых за каждый год по данному направлению, не превышало 30. Однако, после 2010 указанный показатель, наряду с числом цитирований, вырос более чем в 2 раза и с каждым годом растёт. Последние пять лет число статей по BF–PFN, выпускаемых каждый год, превышает 100. Несмотря на то, что работ по TR BF–PFN выходит сравнительно мало, они очень активно цитируются (рисунок 1.15 б).

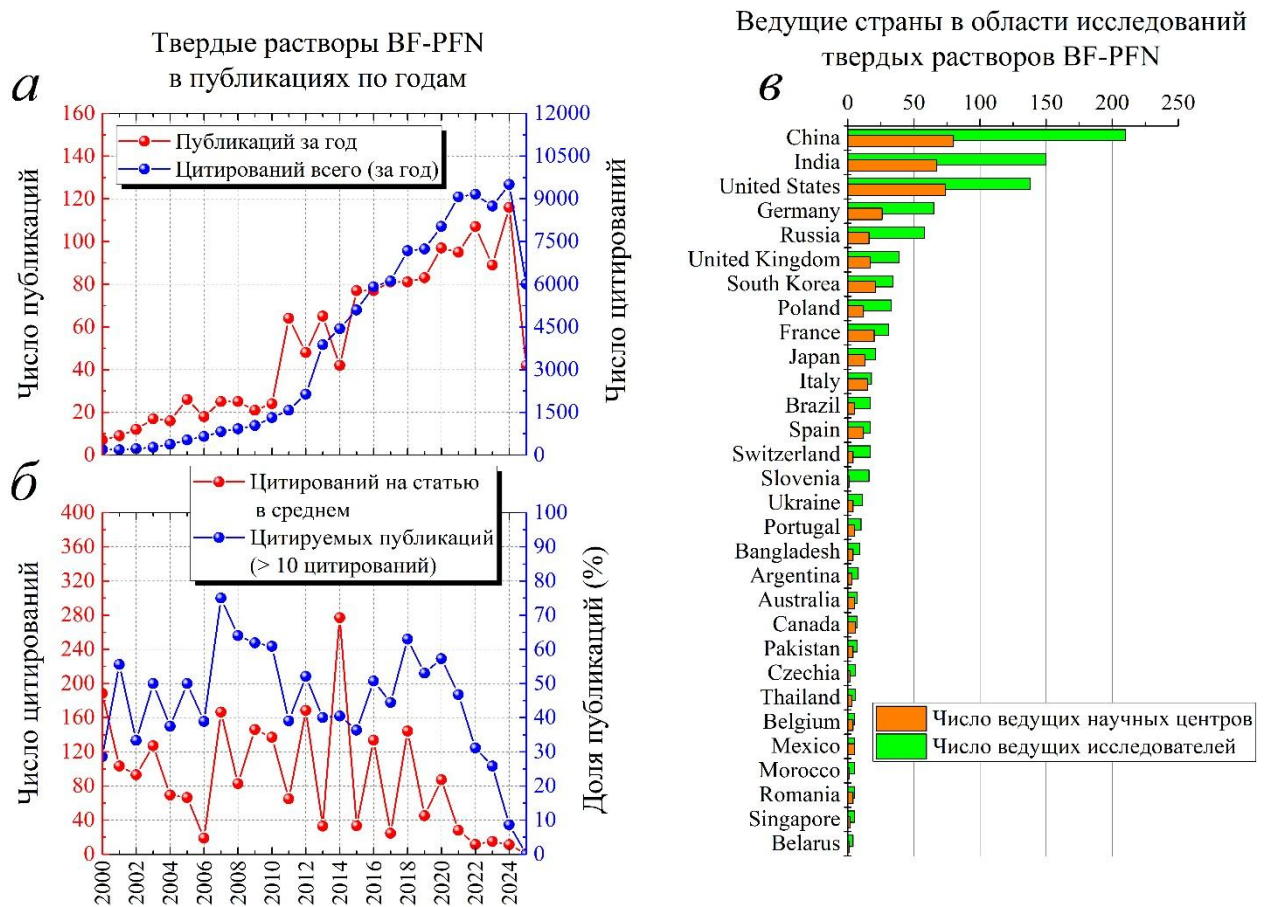


Рисунок 1.15 — Распределение числа работ, связанных с исследованием TR BF-PFN, и их цитирований (а), среднего числа цитирований на 1 статью и относительного числа работ с количеством цитирований более 10 по годам (б) и количества ведущих научных центров и специалистов, занимающихся научными исследованиями BF-PFN, по странам (данные по 1000 наиболее активным исследователям в области согласно БД «Dimensions»)

В среднем все работы с 2000-го года цитируются более 80 раз, что в два раза выше аналогичного показателя для феррита висмута и в четыре — для ниобатов бария-стронция. Работы с наивысшим средним показателем цитирования были опубликованы в 2014, а наибольшее количество работ, имеющих более 10 цитирований, было опубликовано с 2005 по 2010 годы. Наибольшее число исследователей и научных групп, занимающихся исследованием ТР ВF–PFN расположено в КНР (рисунок 1.15 в). Однако, обзор литературы по данной тематике показал, что большинство исследователей из КНР имеют не более 1 работы. Наибольшее число работ с высоким цитированием принадлежат исследовательским группам из Индии и России.

Анализ литературных данных показал, что наиболее перспективным твердотельным состоянием ВF являются тонкие плёнки. Такие материалы имеют ряд актуальных применений: магнитоэлектрическая память; солнечные батареи; фотокаталитические фильтры.

ВF в различных твердотельных состояниях имеет общие недостатки: слабая магнитоэлектрическая связь; высокая проводимость; низкая технологичность. Указанные недостатки ограничивают его применение в: конденсаторах; устройствах спинтроники; сенсорах.

Для ликвидации недостатков используются следующие подходы: деформационная инженерия и модификация состава. В рамках подхода модификации состава следует выделить создание ТР ВF–PFN. PFN в отличие от ВF имеет свои преимущества и недостатки: более сильная магнитоэлектрическая связь; более высокая технологичность при изготовлении тонких плёнок; низкая температура магнитного упорядочения. PFN обособленно имеет схожие области применений с ВF, среди которых наиболее перспективным является фотогальваника.

В ТР ВF–PFN устраняются недостатки обоих материалов, при этом расширяется область применений. Однако, общей стратегии поиска оптимальных составов и технологий производства тонких плёнок, указанных

ТР, для достижения необходимых характеристик в настоящее время не существует.

Основываясь на анализе данных, приведённых в данном разделе, приходим к следующим выводам.

Все представленные в работе материалы имеют ряд схожих полезных свойств, и, как следствие, общие потенциальные сферы применений:

– конденсаторы, криоэлектроника — благодаря релаксорному поведению (в некоторых случаях в области криогенных температур);

– солнечные батареи — благодаря фотогальваническому эффекту;

– волоконная оптика, квантовая электроника — благодаря нелинейным оптическим свойствам;

– спинтроника, магнитоэлектрические сенсоры — благодаря мультиферроидным свойствам.

Каждый рассмотренный материал имеет собственные неустранимые или трудноустраняемые недостатки и проблемы, возникающие на всех этапах работы с материалом и ограничивающие их массовое внедрение промышленное производство: начиная от синтеза и заканчивая исследованием фундаментальных основ их физических свойств. При этом для каждого материала намечены общие подходы к устранению недостатков и решению проблем, основанные на модификации состава; изменении твердотельных состояний; деформационной инженерии (для тонких плёнок).

Общим преимуществом всех рассматриваемых материалов перед более простыми является их очень гибкая структура, позволяющая путем внедрения небольшого количества модификаторов или изменений условий получения, оказывать значительное влияние на их конечные свойства. Однако, для выполнения всех требований определенных областей применений, требуется более однозначное понимание зависимости конечных свойств материала от различных внешних факторов, как на этапе создания материала, так и в готовых материалах в условиях, приближенных к эксплуатационным. Таким

образом, сделанный обзор обосновывает актуальность применения методов спектральной эллипсометрии и спектрофотометрии и неполноту литературы по анализу экспериментальных данных, полученных с помощью этих методов для объектов исследования. Так, на основании анализа данных литературного обзора сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, изложенные во введении.

2 Методы изготовления и исследования керамики и тонких плёнок

Данный раздел посвящён описанию объектов исследований и методов их изготовления, а также применяемым методам исследования и экспериментальному оборудованию, на которых были выполнены измерения. Представленные в настоящем разделе методы исследования прошли апробацию и подробное описание в научной и учебной литературе, поэтому мы не будем подробно останавливаться на их рассмотрении. Особое внимание уделим спектрофотометрии и спектральной эллипсометрии — методам изучения оптических свойств исследуемых материалов с использованием оборудования российского производства. В частности, рассмотрим особенности конструкции стенда для измерения зависимости спектров пропускания от температуры и подходы, используемые в работе.

2.1 Объекты исследования

Для решения поставленных задач диссертационной работы исследовались образцы в различных твердотельных состояниях следующих составов:

– *объёмная керамика:* $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ (BNFN) и $0.5\text{BiFeO}_3\text{--}0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (0.5BF–0.5PFN);

– *тонкоплёночные гетероструктуры на различных подложках:*

$\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}/\text{MgO}$ (001) (BNFN/MgO);

$\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}/\text{Pt}/\text{MgO}$ (001) (BNFN/Pt/MgO);

$\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{MgO}$ (001) (SBN61/MgO);

$\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{Pt}/\text{MgO}$ (001) (SBN61/Pt/MgO);

$0.5\text{BiFeO}_3\text{--}0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3/\text{SrTiO}_3/\text{Si}$ (001) (0.5BF–0.5PFN/STO/Si).

2.2 Методы изготовления экспериментальных образцов

Керамические образцы изготавливали в лаборатории синтеза отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики ЮФУ.

Керамику состава BNFN получали по обычной керамической технологии. В качестве исходных реагентов использовались оксиды и карбонаты следующих квалификаций: BaCO_3 — «ос.ч.», Fe_2O_3 — «ос.ч.», Nd_2O_3 — «х.ч.», Nb_2O_5 — «ч.».

Синтез проводили однократным обжигом стехиометрических смесей сырьевых компонентов, взятых в соответствующих соотношениях, с промежуточным помолом. Температуры обжига при синтезе $T_1 = 1473$ К, $T_2 = 1493$ К, длительность изотермических выдержек $\tau_{1,2} = 4$ ч. Спекались образцы в виде цилиндров диаметром 12 мм и высотой 6 мм (рисунок 2.1 а) при $T_{\text{сп}} = 1573$ К, длительность изотермической выдержки $\tau_{\text{сп}} = 2$ ч.

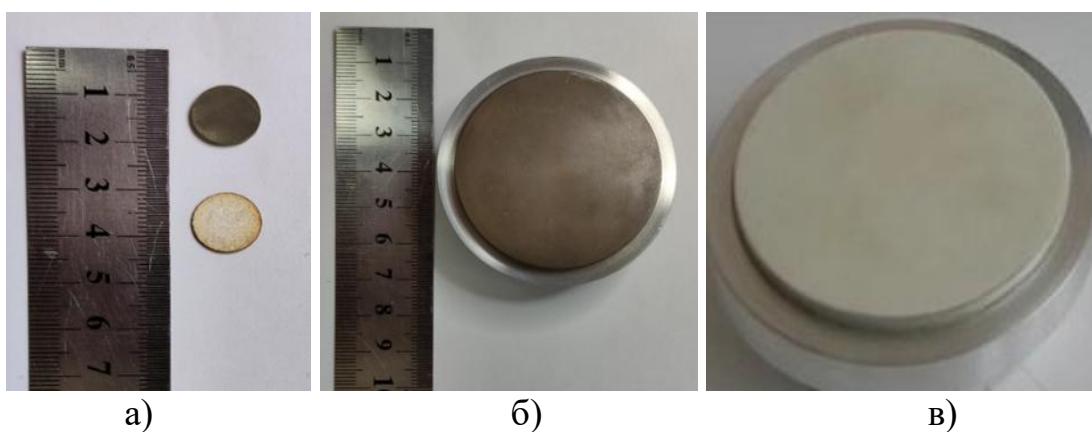


Рисунок 2.1 — Фотографии спечённого керамического блока и измерительного образца (а); изготовленных катодов для высокочастотного распыления из керамики BNFN (б) и SBN61 (в)

Керамические мишени стехиометрических составов BNFN (рисунок 2.1 б), SBN61 (рисунок 2.1 в) и $0.5\text{BF}-0.5\text{PFN}$ (рисунок 2.2, слева) были приготовлены в виде крупногабаритных дисков диаметром 50 мм и высотой 3 мм твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии в оптимальных условиях обработки.

Синтез образцов ТР стехиометрического состава $0.5\text{BF}-0.5\text{PFN}$ осуществляли методом твердофазных реакций с использованием оксидов следующих квалификаций: Bi_2O_3 — «ч.д.а.», PbO — «ч.д.а.», Fe_2O_3 — «ч.д.а.», Nb_2O_5 — «НБО-Пт», спекание — по обычной керамической технологии.

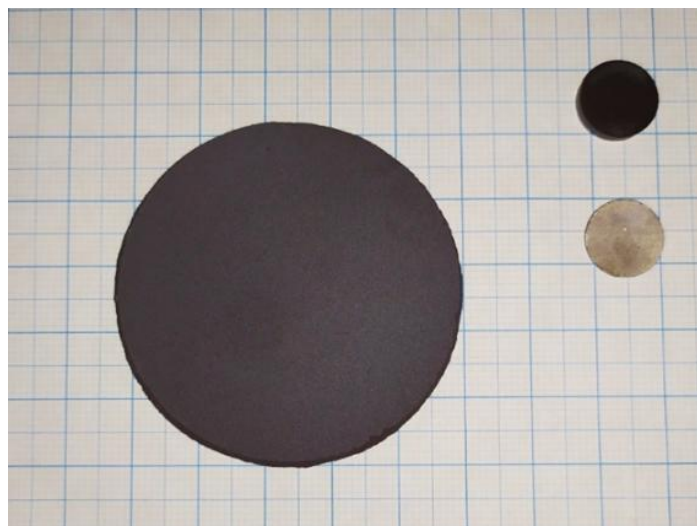


Рисунок 2.2 — Фотография мишени (слева), спечённого керамического блока и измерительного образца (справа) из керамики 0.5BF–0.5PFN

Регламенты получения материала: синтез при $T_1 = 1123$ К и $T_2 = 1143$ К в течение $\tau_{1,2} = 10$ ч, спекание при $T_{\text{сп}} = 1243$ К в течение $\tau_{\text{сп}} = 2.5$ ч. С целью получения образцов в форме дисков, как показано на рисунке 2.2 справа, для проведения поисковых измерений спечённые керамические столбики подвергались резке. Диаметр каждого диска составлял 10 мм, а высота — 1 мм.

Механическая обработка поверхностей керамических образцов осуществлялась с применением алмазного инструмента, обеспечивающего точность обработки в пределах 6-го класса. Процесс металлизации был реализован посредством нанесения на плоские поверхности образцов серебрясодержащей пасты и последующего её вжигания при $T_{\text{вжиг}} = 1073$ К в течение $\tau_{\text{вжиг}} = 0.5$ ч. Толщина электродов составляла 80–100 мкм.

Поляризация проводилась при двух температурных режимах: высокой и КТ. Образцы при КТ помещались в камеру, заполненную полиэтиленсилоксановой жидкостью, в которой в течение 0.5 ч осуществлялся подъём температуры до (400...450) К и увеличивалась напряжённость прикладываемого электрического поля от 0 до (3.0...7.0) кВ/мм, где выдерживались в течение (20...25) мин и охлаждались далее в электрическом поле до достижения КТ.

Для проведения измерений диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств плёнок использовали электроды из Pt (сплошной электрод на всей поверхности подложки) и Ag/Pd (на поверхности плёнки).

Монокристаллические пластины MgO среза (001) размером $10 \times 10 \times 0.5$ мм (производства OST Photonics, China, полировка — двухсторонняя), поверхность которых была подготовлена под гетероэпитаксиальное осаждение, и монокристаллические кремниевые пластины типа *p* с удельным сопротивлением $12 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, относящиеся к категории КДБ12, с ориентацией среза (001) и размером $10 \times 10 \times 0.35$ мм (производства MTI Corporation, USA) использовались в качестве подложек для напыления.

Гетероструктуры на основе тонких плёнок BNFN, SBN61 и 0.5BF–0.5PFN были изготовлены в лаборатории наноразмерных активных сред и материалов ЮИЦ РАН. Газоразрядное высокочастотное (ВЧ) напыление плёнок BNFN (рисунок 2.3 а) производилось на установке «Плазма-50-СЭ» [А2]. Начальная температура подложки $\sim 673 \text{ К}$, в процессе роста плёнки $\sim 823 \text{ К}$, вводимая ВЧ-мощность — 150 Вт . В процессе напыления и в процессе последующего охлаждения до температуры 293 К в качестве рабочего газа использовался кислород [66]. Давление кислорода в камере — 67 Па [А2].

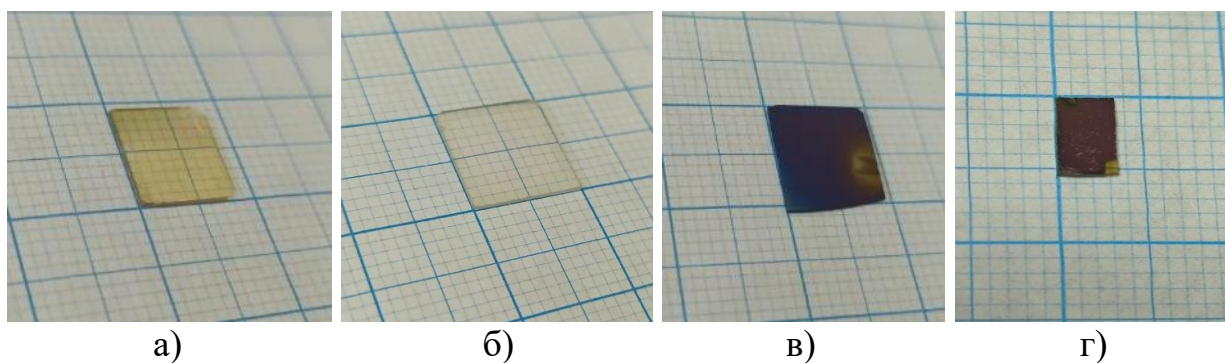


Рисунок 2.3 — Фотографии плёнок BNFN/MgO (а), SBN61/MgO (б), STO/Si (в) и 0.5BF–0.5PFN/STO/Si (г)

При напылении плёнок SBN61 (рисунок 2.3 б) начальная температура подложки до включения разряда составляла ~ 673 К, а после включения устанавливалась в диапазоне 793–813 К, давление чистого кислорода в камере — 67 Па, ВЧ-мощность — 110 Вт, расстояние мишень–подложка — 12 мм [A1].

ВЧ-напыление гетероструктуры 0.5BF–0.5PFN/STO (рисунок 2.3 г) производилось на аналогичных напылительных комплексах. Предварительно были получены плёнки STO на подложках Si (рисунок 2.3 в) из керамической мишени стехиометрического состава SrTiO_3 , затем сверху напылялся слой 0.5BF–0.5PFN. Начальная температура подложки в обоих случаях ~ 673 К. При осаждении плёнок ВЧ-мощность для STO составляла 210 Вт, для 0.5BF–0.5PFN — 180 Вт. Давление кислорода для STO — 67 Па, для 0.5BF–0.5PFN — 57 Па. Расстояние мишень–подложка в обоих случаях — 15 мм.

2.3 Экспериментальные методы исследования

Рентгенодифракционный анализ (РДА). Рентгеновские исследования проводились для порошковых и керамических образцов, а также тонкоплёночных гетероструктур на рентгеновских дифрактометрах «ДРОН-4-07» (CuK α -излучение) лаборатории физики тонких сегнетоэлектрических плёнок ЮНЦ РАН Стрюковым Д. В. и «ДРОН-3» (CoK α -излучение) отдела интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики ЮФУ Шилкиной Л. А. Рентгенограммы записывали методом $\theta/2\theta$ в диапазоне углов 20–110° с шагом 0.02° при КТ. Расчёт характеристик структур осуществляли по стандартной методике [67]. Точность расчёта линейных параметров элементарной ячейки $\delta a = \delta b = \delta c = \pm 0.05$ %; объёма $\delta V = \pm 0.07$ %.

Высокотемпературные рентгеновские исследования проведены методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре АДП-1 с фокусировкой по схеме Брэгга–Брентано с использованием источника

излучения $\text{CoK}\alpha$. Точность стабилизации температуры составляла ± 1 К, скорость нагрева была произвольной, а изотермическая выдержка осуществлялась в течение 10 мин.

Рентгенодифракционные исследования гетероструктур, включающие анализ фазового состава, структурного совершенства, параметров элементарной ячейки и ориентационных соотношений между плёнкой и подложкой, устанавливались на многофункциональном рентгеновском комплексе «РИКОР» (гониометр с шагом до 0.001° (Crystal Logic Inc.), рентгеновская трубка БСВ21-Cu (АО «Светлана-Рентген»), сцинтилляционный детектор (ООО ИТЦ «Радикон») [A2]. Комплекс оборудован Ni фильтром, в связи с чем на представленных в работе рентгенограммах рефлексы двойные за счет рассеяния $\text{CuK}\alpha_1$ и $\text{CuK}\alpha_2$ компонент излучения, а также для достаточно сильных отражений присутствуют следы $\text{CuK}\beta$ компоненты излучения.

Измерение и расчёт экспериментальной, рентгеновской и относительной плотностей керамик. Рентгеновскую плотность, обозначаемую как $\rho_{\text{рентг}}$, определяли по следующей формуле:

$$\rho_{\text{рентг}} = 1.66 \cdot M / V, \quad (2.1)$$

где M — вес формульной единицы, г;

V — объем перовскитной ячейки, Å^3 .

Экспериментальная плотность, обозначаемая как $\rho_{\text{эксп}}$, была установлена методом гидростатического взвешивания, в рамках которого в качестве эталонной жидкости выступал октан. Значение $\rho_{\text{эксп}}$ определялось на основе расчётов по следующей формуле:

$$\rho_{\text{эксп}} = (\rho_{\text{окт}} \cdot m_1) / (m_2 - m_3 - m_4), \quad (2.2)$$

где $\rho_{\text{окт}}$ — плотность октана;

m_1 — масса сухой заготовки;

m_2 — масса заготовки, насыщенной октаном;

m_3 — масса насыщенной заготовки, взвешенной в октане с подвесом;

m_4 — масса подвеса для заготовки.

Относительная плотность, обозначаемая как $\rho_{\text{отн}}$, определяется на основе расчётов по следующей формуле:

$$\rho_{\text{отн}} = (\rho_{\text{эксп}}/\rho_{\text{рентг}}) \cdot 100\%. \quad (2.3)$$

Микроструктурные исследования. Микроструктура (зёрненная структура, сколы и др.) изготовленных керамик и тонких плёнок анализировалась методами оптической и электронной микроскопии с помощью следующих приборных комплексов:

- сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss EVO 40;
- 3D-сканирующего лазерного (408 нм) микроскопа Keyence VK-9700;
- СЭМ Hitachi TM-1000;
- СЭМ JSM–6390L с системой микроанализаторов фирмы Oxford Instruments.

Исследование проводилось на свежеделанных сколах керамики. При этом исследуемые поверхности не подвергались механической обработке. Съёмка на СЭМ осуществлялась при следующих параметрах: ускоряющее напряжение 20 кВ, зондовый ток 70 пА, рабочее расстояние 8–9 мм. Фотографии на лазерном микроскопе получены конфокально в отраженном свете. Шаг сканирования по высоте (ось z) составлял 0.08 мкм в режиме Real Peak Detection. Размеры зёрен определяли при помощи специализированного программного обеспечения (ПО). В качестве размера выбиралась наибольшая диагональ в плоскости скола зерна. Съёмка на JSM–6390L проводилась при варьировании ускоряющего напряжения в диапазоне (0.5...30) кВ, что обеспечивало генерацию изображений во вторичных электронах с высоким разрешением до 1.2 нм. Микроскопическая визуализация осуществлялась с увеличением от $\times 10$ до $\times 10^6$, при этом ток пучка не превышал 200 нА.

Анализ элементного состава проводили на СЭМ при помощи энергодисперсионной приставки Inca Energy (Oxford Instruments) при зондовом токе 1 нА и фиксированном времени накопления спектра $\tau = 50$ с. Съёмка осуществлялась в секторе 3-D микроскопии ЮНЦ РАН Назаренко А. В.

Мёссбауэровские спектры снимались на спектрометре MS1104Em в отделе аналитического приборостроения НИИ физики ЮФУ Кубриным С. П. В качестве источника γ -квантов был использован ^{57}Co , внедрённый в матрицу из Rh. Для интерпретации спектров применялась программа SpectRelax [68]. Изомерные сдвиги были определены относительно $\alpha\text{-Fe}$.

Измерения зависимостей $P(U)$ при КТ (298 К) и $T = (123\text{--}373)$ К проводились с помощью анализатора TFAalyzer2000. С использованием программы Hysteresis Software для положительной и отрицательной ветвей петли рассчитывали остаточную поляризацию (P_r^+ и P_r^-), максимальную поляризацию (P_{\max}^+ и P_{\max}^-), коэрцитивное поле (E_c^+ и E_c^-), потери на переключение (W_{loss}), а также деградацию СЭ свойств [A2]. В процессе проведения измерений осуществлялся контроль температуры с применением системы Linkam THMS600 stage.

Анализ остаточной поляризации P_R и коэрцитивного поля E_C в исследуемых образцах проводился на основе измерения зависимостей $P(U)$, полученных на частоте 50 Гц и в диапазоне температур (293...573) К при синусоидальном сигнале на установке по схеме Сойера–Тауэра.

Диэлектрические характеристики. Измерения относительной комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*/\varepsilon_0 = \varepsilon'/\varepsilon_0 - i\varepsilon''/\varepsilon_0$ (ε' и ε'' — действительная и мнимая части ε^* соответственно, ε_0 — диэлектрическая постоянная) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) производили в диапазоне частот переменного измерительного электрического поля от 20 до $2 \cdot 10^6$ Гц в интервале температур (10...320) К в соответствии с [69] при помощи автоматизированного измерительного комплекса, в состав которого входили прецизионный анализатор импеданса Wayne Kerr 6500, гелиевый криостат замкнутого типа CCS-150 (фирма Cryogenics) и термоконтроллер LakeShore 331 [A2]. Измерения диэлектрических характеристик в диапазоне $T = (300\text{--}1000)$ К проводились с использованием LCR-метра Agilent E4980A и терморегулятора Варта ТП703, обеспечивающего точность стабилизации

температуры ~ 1 К. Образцы подвергались воздействию электрического поля амплитудой в интервале от $4 \cdot 10^{-4}$ до 1 В в специализированной экранированной термокамере, оснащённой встроенной термопарой. Управление комплексом осуществлялось ПО Kalipso v.2.0.0.27.

Диэлектрическая дисперсия $\Delta\varepsilon(T)$ рассчитывалась по формуле:

$$\Delta\varepsilon(T) = (\varepsilon/\varepsilon_0(T, f_1) - \varepsilon/\varepsilon_0(T, f_2)) / \varepsilon/\varepsilon_0(T, f_2), \quad (2.4)$$

где f_1 — $5 \cdot 10^5$ Гц;

f_2 — $2 \cdot 10^6$ Гц.

Для проведения измерений в направлении, перпендикулярном плоскости плёнки, на свободную поверхность плёнки через маску с отверстиями диаметром ~ 100 мкм осаждались электроды [A2]. Величина $\varepsilon/\varepsilon_0$ определялась из формулы:

$$C = \varepsilon\varepsilon_0 S / h, \quad (2.5)$$

где C — ёмкость структуры;

h — толщина слоя сегнетоэлектрика;

S — площадь электрода;

$\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — электрическая постоянная.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) была использована для детального исследования морфологии, доменной структуры, а также процессов локального переключения и релаксации сигналов в поляризованных областях образцов керамики и тонких плёнок. В данной работе применялись следующие приборы:

– сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ) Ntegra Prima (фирма NT-MDT SI) и MFP-3D (фирма Asylum Research);

– атомно-силовой микроскоп Ntegra Academia (фирма NT-MDT SI), функционирующий в различных режимах, включая силовую микроскопию пьезоотклика (СМП), Кельвин моду (КМ), полуконтактный режим и магнитно-силовую микроскопию (МСМ). Для проведения экспериментов использовались специализированные кантилеверы, такие как NSG10/TiN (TipsNano), NSG01Pt (TipsNano), NS15/50 (NT-MDT SI, жёсткость — 40 Н/м,

радиус закругления зонда — 8 нм) и MFM01 (радиус закругления зонда — 8 нм, жёсткость — 3 Н/м, резонансная частота — 70 кГц), соответственно. Сканирование в режиме МСМ осуществлялось по двухпроходной методике со следующими параметрами: скорость сканирования 0.9 Гц — для области размером 9 мкм²; качество сканирования — 400 точек на строку; расстояние между зондом и образцом — 45 нм.

Обработку и анализ изображений осуществляли в программах Gwyddion v.2.60, WSxM и Image Analysis. Измерения проводились в лаборатории физики оксидных сегнетоэлектриков Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» Киселевым Д. А. и лаборатории наноразмерных активных сред и материалов ЮНЦ РАН Матяш Я. Ю.

Магнитодиэлектрический эффект. Измерения диэлектрических проницаемостей в отсутствие и в присутствии постоянной магнитной индукции $B = 0.86$ Тл проводились на механически свободных образцах диаметром 10 мм и высотой 1 мм при напряженности электрического поля $E = 1$ В/мм на частотах от 20 до $2 \cdot 10^6$ Гц [A27]. Использовался специальный автоматический измерительный стенд, включающий прецизионный LCR-метр Agilent E4980A, катушку индуктивности, создающую постоянное магнитное поле и ПО Kalipso v.2.0.0.27, позволяющий снимать магнитодиэлектрические спектры в автоматическом режиме в соответствии с [70].

По экспериментальным данным [A5] были рассчитаны магнитодиэлектрический коэффициент (MD) и магнитодиэлектрический коэффициент диэлектрических потерь (ML):

$$MD(B) = \frac{\varepsilon'(B) - \varepsilon'(0)}{\varepsilon'(0)} \cdot 100\%, \quad ML(B) = \frac{\varepsilon''(B) - \varepsilon''(0)}{\varepsilon''(0)} \cdot 100\%, \quad (2.6)$$

где $\varepsilon'(B)$, $\varepsilon'(0)$ — диэлектрические проницаемости, измеренные в переменном электрическом поле частотой f с напряженностью E в присутствии и в отсутствие постоянного магнитного поля с индукцией B соответственно.

Оптические свойства

Спектрофотометрия. Регистрация спектров направленного пропускания при КТ проводилась с помощью спектрофотометра СФ-56 (ООО «ОКБ-СПЕКТР») в диапазоне длин волн от 200 до 1000 нм (рисунок 2.4).

Принцип действия спектрофотометра основан на измерении отношения двух световых потоков: светового потока, прошедшего через исследуемый образец, и потока, падающего на исследуемый образец [71].

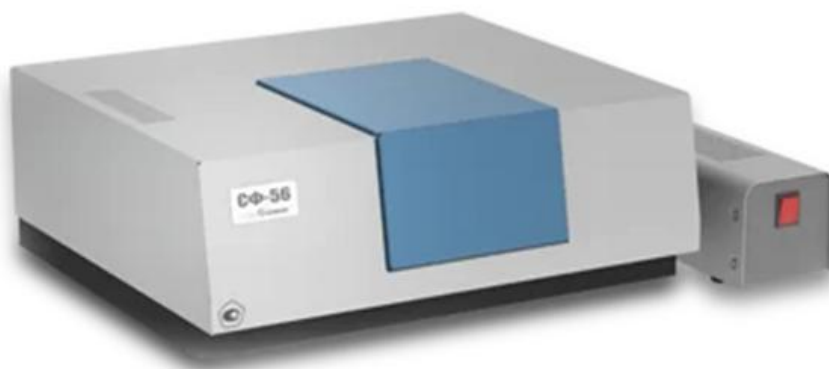


Рисунок 2.4 — Общий вид УВИ-спектрофотометра СФ-56

Оптическая схема спектрофотометра представляет собой двойной монохроматор, построенный по горизонтальной схеме с постоянным углом отклонения, со сложением дисперсий. В качестве источников излучения для спектрофотометра используются дейтериевая лампа — для работы в области спектра от 190 до 340 нм и галогенная лампа — для работы в области спектра от 340 до 1100 нм. В качестве фотоприемника излучения используется фотодиод.

Технические характеристики используемого спектрофотометра [72]:

– пределы допускаемой абсолютной погрешности измерения спектральных коэффициентов направленного пропускания в спектральном диапазоне от 400 до 750 нм:

○ для коэффициентов пропускания от 1 % до 30 % включительно — ± 0.25 %;

○ для коэффициентов пропускания свыше 30 % до 100 % — ± 0.5 %.

– пределы допускаемой абсолютной погрешности измерения спектральных коэффициентов направленного пропускания в спектральном диапазоне от 190 до 400 нм включительно и свыше 750 до 1100 нм:

○ для коэффициентов пропускания от 1 % до 100 % — ± 1.0 %;

– пределы допускаемой абсолютной погрешности установки длин волн: ± 1.0 нм.

Управление работой спектрофотометра СФ-56 осуществлялось через ПО СФ-56 в режиме «Сканирование» при следующих настройках: шаг дискретизации 1 нм, время измерения 0.2 с, ширина щели 6 нм. Способ установки образцов был выбран ручным.

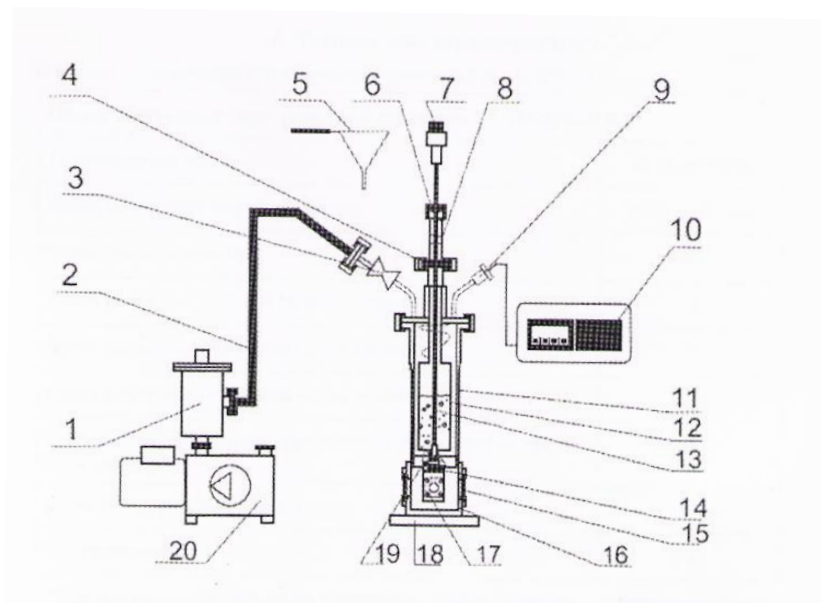
Для измерения тонких плёнок устанавливался держатель для твёрдых прозрачных веществ. Эталон (базовая линия) записывался с установленным держателем, поскольку он отсекает часть падающего пучка. Результаты сканирования выводятся на монитор.

Для измерения спектров пропускания образцов в диапазоне температур от КТ до 470 К была собрана измерительная система на базе спектрофотометра СФ-56 и азотного заливного оптического криостата LN-121-SPECTR производства компании ООО «Криогенные приборы».

Криостат устанавливается в кюветное отделение СФ-56 при помощи адаптера, соответствующего конструкции кюветного отделения (рисунок 2.5). Общая схема криостата [73] приведена на рисунке 2.6. Точность поддержания температуры составляет ± 1.3 К. Стабильность температуры ± 0.5 К. Начальный уровень вакуума – 100 кПа. Контроль и регулировка температуры осуществлялись контроллером температуры ОВЕН с блоком питания. Вакуум обеспечивался пластинчато-роторным вакуумным насосом 2XZ-2С.



Рисунок 2.5 — Фото криостата в СФ-56 (слева) и оптический держатель образцов (справа) в криостате LN-121-SPECTR



1 – азотная ловушка; 2 – сильфонный вакуумный шланг; 3 – порт откачки криостата с вакуумным клапаном; 4 – разъём вставки в криостат; 5 – воронка заливная азотная 6 – бокса уплотнения и перемещения вставки; 7 – узел доливки азота в криостат; 8 – вентиляционный порт; 9 – инструментальный фланец с разъёмом контроллера; 10 – температурный контроллер; 11 – вакуумный корпус; 12 – азотная внутренняя ёмкость; 13 – вставка с импедансом; 14 – управляющий нагреватель; 15 – оптическое окно; 16 – оконный блок; 17 – держатель образца; 18 – монтажный фланец; 19 – температурный датчик; 20 – вакуумный насос

Рисунок 2.6 — Схема криостата LN-121-SPECTR с обозначением основных узлов и элементов

Криостат LN-121-SPECTR предназначен для криостатирования образцов в диапазоне температур от 78 К до 500 К за счёт термического контакта позолоченного держателя образцов (рисунок 2.5, справа) из бескислородной отожжённой полированной меди и установленного в нём образца с жидким азотом, который заливается во внутреннюю ёмкость криостата [73]. При этом держатель с образцом находится в вакууме. Испытания в криостате в режиме от 200 К до 325 К проводятся под обязательной откачкой. Перед началом каждого измерения проводилась откачка криостата не менее 30–40 мин. Измерение температуры на образце осуществляется при помощи температурного датчика, установленного на держателе образца и подключённого к термоконтроллеру. Терморегуляция образца обеспечивается управляющим нагревателем при помощи контроллера температуры.

Криостат обеспечивает оптический доступ к образцу по двум перпендикулярным горизонтальным осям на просвет. Оконный блок криостата состоит из четырёх окон из плавленого УФ-кварца КУ-1 с диаметром на просвет 20 мм. Регистрация спектров оптического пропускания в зависимости от температуры проводилась для плёнок и монокристаллов при температурах от КТ до 470 К. Перед измерениями регистрировался эталон для собранной установки без образца в криостате. При изучении зависимости спектров пропускания от температуры выбран режим нагрева образца с выдержкой на каждой температурной точке.

Спектральная эллипсометрия является оптическим методом исследования поверхностей или объёмных сред в широком спектральном диапазоне длин волн, базирующийся на анализе изменения поляризации света при отражении под углом от исследуемого образца [74–76]. Высокая чувствительность поляризационных характеристик отраженного света к наличию неровностей или плёнок на поверхности делает эллипсометрию эффективным инструментом для оценки качества поверхности, а также для

определения параметров плёнок, таких как толщина, профиль показателя преломления и анизотропия [77].

На рисунке 2.7 схематично представлен основной принцип эллипсометрии. Эллипсометрия позволяет устанавливать отношение амплитуд Ψ и разность фаз Δ между s - и p -поляризованными световыми волнами, ориентированными перпендикулярно и параллельно плоскости падения излучения [76]. Показатель преломления и коэффициент экстинкции образца обозначены как n и k , соответственно; угол падения — θ ; вектор электрического поля — E_f ; индексы, соответствующие плоскостям падения и отражения — « i » и « r », соответственно.

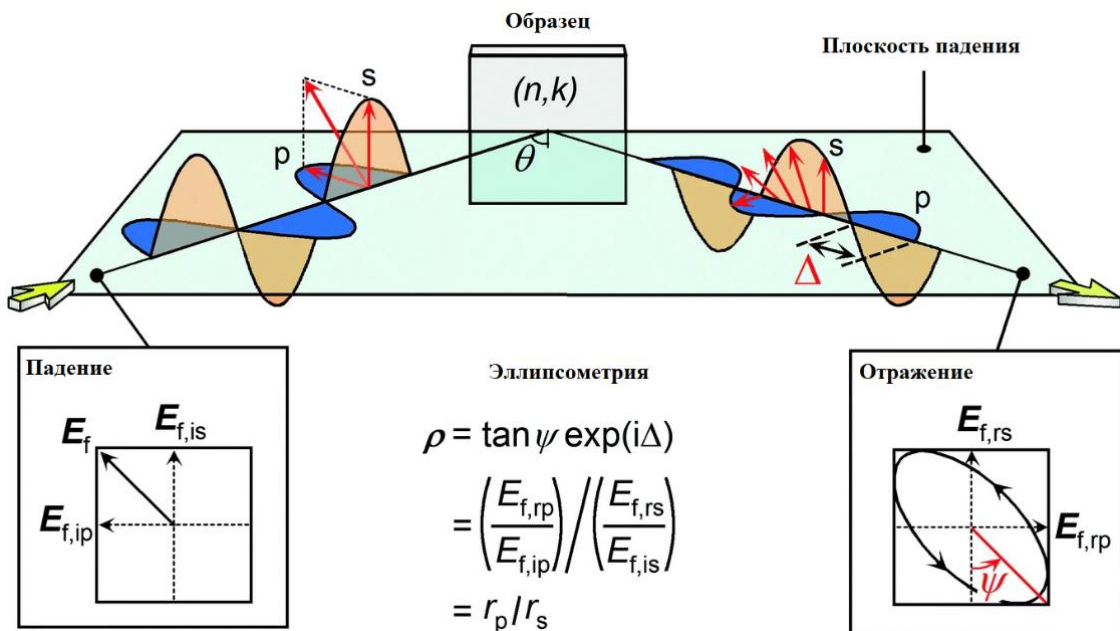


Рисунок 2.7 — Схема, отображающая основной принцип эллипсометрии [74]

Параметры Ψ и Δ , известные как эллипсометрические параметры или углы, представляют собой ключевые величины, подлежащие измерению в эллипсометрическом эксперименте. Они определяются через коэффициенты отражения амплитуды для p -поляризации (r_p) и s -поляризации (r_s).

Эллипсометрические параметры Ψ и Δ определяются через основное уравнение эллипсометрии следующим образом [77]:

$$\rho = \tan \Psi \exp(i\Delta) = (E_{f,rp}/E_{f,ip})/(E_{f,rs}/E_{f,is}), \quad (2.7)$$

где ρ — комплексный эллипсометрический параметр.

В силу идентичности амплитуд p - и s -поляризаций и отсутствия фазового сдвига между ними, наблюдается их равенство [77]:

$$\tan \Psi \exp(i\Delta) = E_{f,rp}/E_{f,rs}. \quad (2.8)$$

Коэффициенты отражения амплитуды r_p и r_s могут быть выражены через следующие формулы [77]:

$$r_p = \frac{E_{f,rp}}{E_{f,ip}} = |r_p| \exp(i\delta_p), \quad (2.9)$$

$$r_s = \frac{E_{f,rs}}{E_{f,is}} = |r_s| \exp(i\delta_s), \quad (2.10)$$

где $|r|$ — отношение амплитуд падающей и отражённой волн;

δ — разность фаз между падающей и отражённой волнами.

Применив формулы (2.9–2.10) к основному уравнению эллипсометрии, можно записать:

$$\tan \Psi = |r_p|/|r_s|, \quad \Delta = \delta_p - \delta_s. \quad (2.11)$$

Учитывая, что коэффициенты отражения R_p и R_s могут быть представлены через равенства как $R_p = |r_p|^2$ и $R_s = |r_s|^2$, $\tan \psi$ интерпретируется как квадратный корень отношения коэффициентов отражения p - и s -поляризаций. Важно подчеркнуть, что коэффициенты r_p и r_s могут быть определены с использованием оптических моделей и данных об оптических параметрах и толщинах слоёв гетероструктур. В целом, анализ эллипсометрических данных может быть выполнен на основе применения формул (2.7 и 2.11). Для конкретного образца комплексные коэффициенты отражения можно определить, если задать оптическую модель структуры, в которой p_1, p_2, \dots, p_N будут выступать параметрами этой модели, φ — углом падения, λ — длиной волны, N_0 — показателем преломления внешней среды. В оптической модели также можно задавать оптические постоянные, толщины слоёв либо другие величины. Тогда формулу (2.7) можно представить в следующем виде:

$$\tan \Psi \exp(i\Delta) = \rho(p_1, p_2, \dots, p_N, N_0, \varphi, \lambda). \quad (2.12)$$

Для заданной конфигурации модели с известными характеристиками всегда существует возможность аналитического представления и численного расчёта соответствующих ей величин Ψ и Δ . Эта задача именуется прямой задачей эллипсометрии. Формула (2.12) является комплексным уравнением, которое позволяет определить любую пару неизвестных из множества параметров. Определение параметров модели на основе измеренных значений Ψ и Δ представляет собой задачу, которая в эллипсометрии именуется обратной. В отличие от прямой задачи, обратная задача, как правило, не имеет аналитического решения, за исключением некоторых исключительных случаев. В связи с этим, для нахождения неизвестных параметров часто прибегают к численным методам или используют другие подходы [77].

Эллипсометрия представляет собой метод, обладающий рядом преимуществ, среди которых можно выделить неразрушающий и бесконтактный анализ, отсутствие необходимости в специальной подготовке образца, а также скорость проведения измерений. Однако, несмотря на эти преимущества, эллипсометрия имеет и некоторые недостатки, основным из которых является сложность выбора оптимальной модели оптической системы и корректной интерпретации полученных результатов.

В эллипсометрии в качестве простых оптических моделей представляются такие, которые описывают исследуемую поверхность как совокупность последовательно нанесённых слоёв, обладающих дискретностью, малой толщиной, прозрачностью или, по крайней мере, частичной прозрачностью в рассматриваемом спектральном диапазоне, оптической однородностью и изотропностью. В иных случаях требуется использование более сложных моделей. В комплект поставки современных эллипсометров входит встроенное ПО, включающее базу данных стандартных моделей, а также инструменты для обработки экспериментальных данных с использованием модифицированных стандартных моделей или собственных уникальных разработок.

В диссертационной работе для проведения измерений толщин многослойных тонкоплёночных структур и спектральных оптических параметров [А40] использовался спектральный эллипсометр «ЭЛЛИПС-1991» (ООО НПК «Центр нанотехнологий»). Эллипсометр (рисунок 2.8) создан на основе статической измерительной схемы, обеспечивающей высокую скорость измерений, за счёт отсутствия вращающихся элементов и модуляции сигнала. Время измерения спектра при этом определяется преимущественно временем поворота дифракционной решётки [78].



Рисунок 2.8 — Общий вид ЭЛЛИПС-1991

ЭЛЛИПС-1991 обладает следующими техническими характеристиками:

рабочий спектральный диапазон.....	350–1000 нм
спектральное разрешение.....	2.5 нм
погрешность измерения толщин плёнок.....	± 1 нм
погрешность измерения коэффициента преломления.....	± 0.005
диапазон измеряемых толщин непоглощающих плёнок.....	до 10000 нм
время измерения полного спектра.....	20 с
установка угла падения.....	45° – 70°
диаметр светового зондирующего пятна.....	2.5 мм

Эллипсометр включает в себя следующие узлы и компоненты, что отображено на принципиальной оптической схеме «ЭЛЛИПС-1991» [78], представленной на рисунке 2.9:

– источник света (галогенная лампа накаливания мощностью 100 Вт), обеспечивающий формирование и спектральную перестройку монохроматического излучения в видимом, УФ- и ближнем ИК-диапазонах спектра;

– плечо поляризатора, формирующее коллимированный пучок света с программно-управляемым азимутом поляризации;

– плечо анализатора, обеспечивающее разложение отражённого от образца света на поляризационные составляющие, проведение амплитудного и фазового анализа световых потоков с последующей оцифровкой интенсивности поляризационных компонент;

– основание, состоящее из гониометра с механизмами установки угла падения света и предметного столика, причём плечи эллипсометра имеют возможность подниматься и фиксироваться в угловых положениях 45° – 70° , а столик может вращаться вокруг своей оси на 360° .

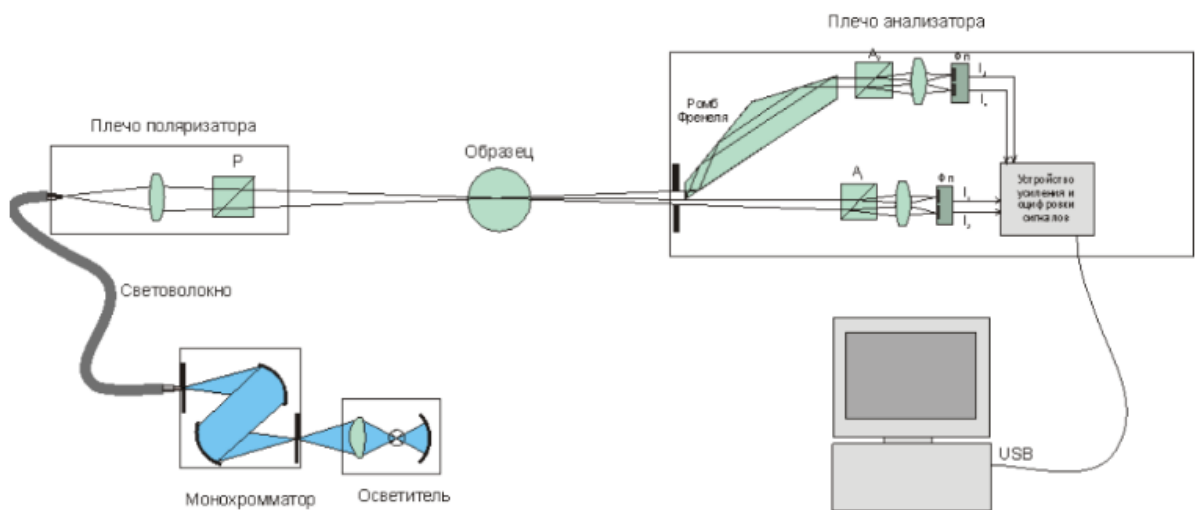


Рисунок 2.9 — Структурно-оптическая схема ЭЛЛИПС-1991

Сигналы, снимаемые с фотоприёмников измерительных каналов, обрабатываются, оцифровываются и в цифровом виде через USB-порт передаются в ПК для дальнейших вычислений эллипсометрических параметров образца. Управление эллипсометром и расчёты проводились при помощи встроенного ПО «Спектроскан». Для расчёта таких физических величин как толщина и дисперсия комплексного показателя преломления

решалась обратная задача эллипсометрии по измеренным эллипсометрическим углам с достижением минимального несоответствия вычисленных и измеренных величин. Обратную задачу эллипсометрии не всегда удастся решить точно и однозначно, так как в общем случае она представляет систему трансцендентных уравнений. Поэтому точность нахождения параметров исследуемого материала зависит от заранее выбранных предположений о его свойствах.

Объекты исследования изучались при помощи метода спектральной эллипсометрии в диапазоне длин волн $\lambda = 350\text{--}1000$ нм с шагом 2 нм на воздухе, при углах падения излучения относительно нормали к поверхности $\varphi = 45^\circ\text{--}70^\circ$. После размещения исследуемого образца на предметном столике, осуществлялась процедура юстировки для обеспечения оптимального позиционирования образца.

Автоколлиматорный прибор, интегрированный в угловое устройство над предметным столиком, позволил с высокой точностью регулировать положение образца посредством корректировки угловых параметров платформы столика. Измерения проводились по четырёхзонной методике [79].

В данной работе также проверялась изотропность оптических свойств в плоскости плёнки. Фактор анизотропии может приводить к дополнительным изменениям в измерениях и трактовке результатов эллипсометрических данных в эпитаксиальных прозрачных плёнках. Чтобы проверить, существует ли какая-либо возможная анизотропия в плоскости плёнок, изменяли азимутальную ориентацию каждого образца от 0° до 90° путем вращения образца вокруг оси z , и измеряли эллипсометрические данные. Образцы устанавливались на вращающемся столике для выполнения измерений в плоскости в зависимости от азимутального угла φ_a (рисунок 2.10).



Рисунок 2.10 — Схематическое изображение плёнки и определение конфигурации, используемой для описания образца

При каждой ориентации в плоскости данные снимались под углами падения 45° – 65° . Такая схема измерения с угловым разрешением необходима для полной характеристики произвольных оптически анизотропных образцов [A12, A26].

Таким образом, методологический арсенал, представленный в данном разделе, включая методики получения и анализа исследуемых объектов, а также специализированное экспериментальное оборудование, обеспечил достижение поставленной цели и решение задач, сформулированных в рамках диссертационного исследования.

3 Мультиферроик феррониобат бария-неодима $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ в виде керамики и тонких плёнок

Принимая во внимание наличие в научной литературе неоднозначных и противоречивых данных о фазовых превращениях в мультиферроиках на основе феррониобата бария с РЗЭ, на начальном этапе исследования был проведён комплекс работ, направленных на изучение керамики BNFN, которая впоследствии послужила основой для получения тонких плёнок. Результаты этих работ представлены в подразделах 3.1 и 3.2. Далее представлены результаты РДА, исследования наноструктуры и морфологии поверхности, а также диэлектрических, сегнетоэлектрических, пьезоэлектрических и оптических свойств тонких плёнок BNFN, нанесённых на подложки Pt/MgO и MgO. Итоги этих исследований приведены в подразделах 3.3–3.5.

3.1 Структура, зёрненное строение и элементный состав керамики $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$

Рентгеновские исследования поликристаллических образцов BNFN позволили установить, что полученная керамика однофазна и не содержит посторонних фаз, о чём свидетельствует её рентгенограмма (рисунок 3.1). Тем не менее, авторы работ [80–82] демонстрируют, что в образцах $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$, где *Ln* представляет собой РЗЭ, обнаружено незначительное содержание примесей в количестве менее 7 %, таких соединений, как фергусониты LnNbO_4 , гексаферрит бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и модификации оксида железа, например, гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Набор регистрируемых отражений на рентгенограмме керамики BNFN служит доказательством того, что синтезированный материал имеет, как и ожидалось, структуру ТВБ. Параметры элементарной ячейки керамики BNFN при КТ имеют следующие значения: $a = 12.477 \text{ \AA}$, $c = 3.923 \text{ \AA}$ и $V = 611 \text{ \AA}^3$, что соответствует данным, приведенным в работе [83], и подтверждает получение ожидаемого состава. Относительная плотность образцов изготовленной керамики составила 95 %, указывая также на её высокое качество. В

подкрепление факта отсутствия в керамике BNFN посторонних фаз выполнено моделирование её рентгенограммы (см. рисунок 3.1) при помощи карточек БД неорганических структур Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [84] часто идентифицируемых $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

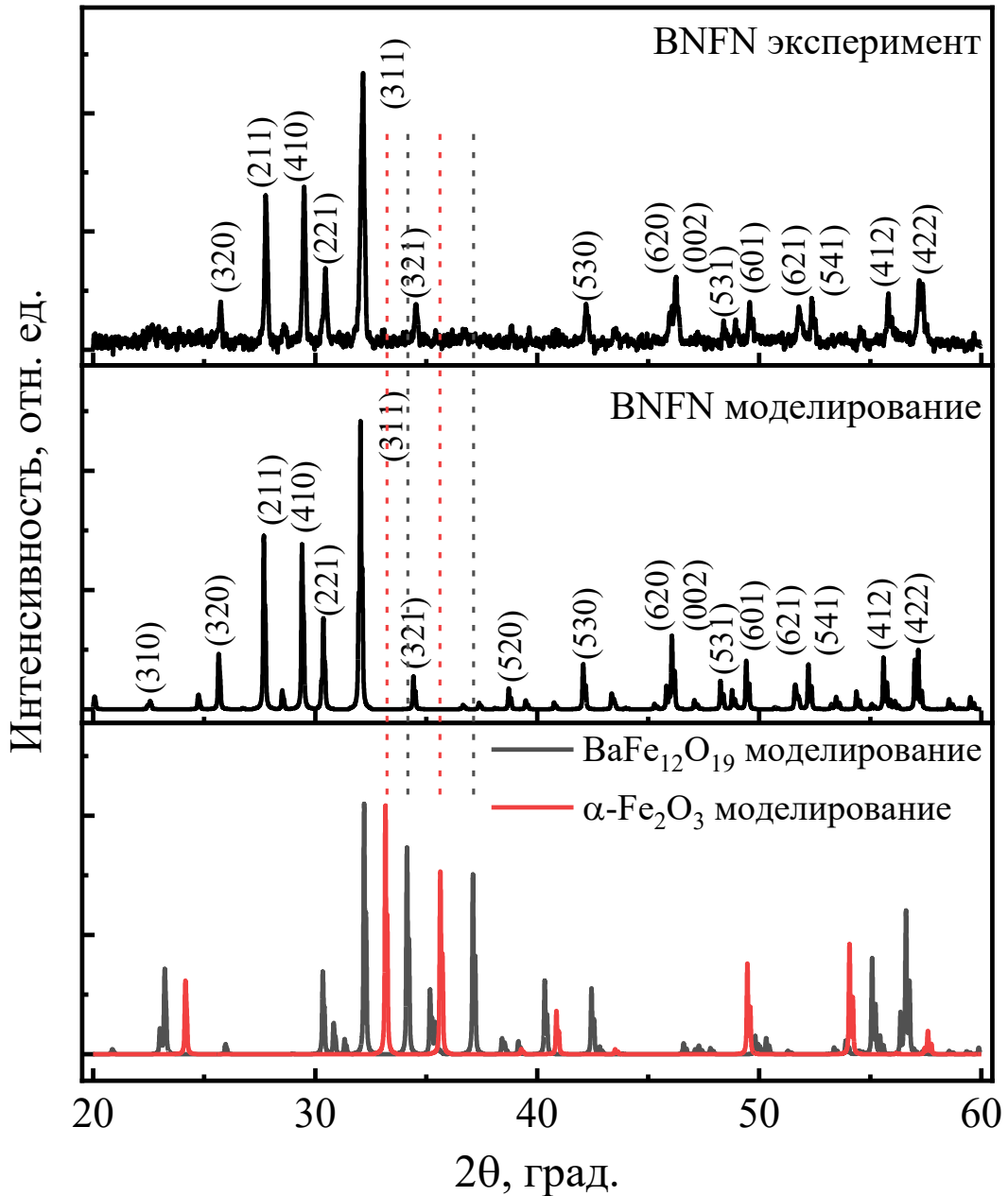


Рисунок 3.1 — Рентгенограмма керамики BNFN

Из микроснимков скола керамики (рисунок 3.2) видно, что скол проходил преимущественно по зёрнам, что может говорить о прочности объёма зерна. Однако, при скалывании образуются поры диффузионного характера, внутри которых отчётливо просматривается габитус кристаллитов. Различаются два типа зёрен: призматические, средний размер которых

~3–4 мкм, но имеются и крупные ~10 мкм, и продолговатые, длиной от 7 мкм, в некоторых случаях достигающие несколько десятков микрометров (рисунок 3.3). Края всех кристаллитов закруглены. Учитывая характер скола, при рассмотрении видна внутренняя однородная структура без примесных включений.

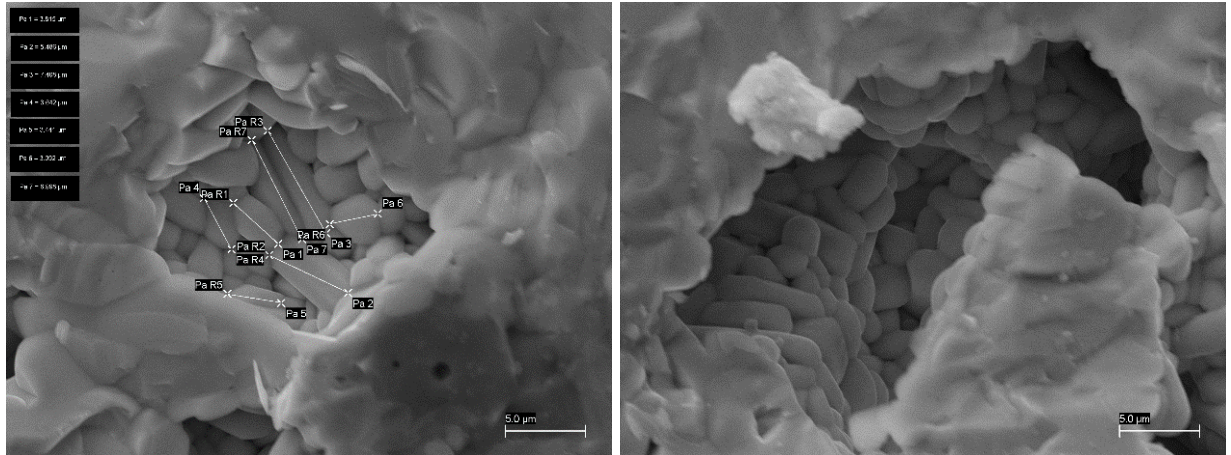


Рисунок 3.2 — Микроснимки в РЭМ скола керамики BNFN (маркер 5 мкм)



Рисунок 3.3 — Оптические микроснимки скола керамики BNFN
(маркер 10 мкм)

Анализ элементного состава поверхности сколов образцов по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показал наличие элементов керамики BNFN в процентном отношении, представленном на рисунке 3.4 слева. Очевидно, что состав соответствует заложенной формуле, а спектр элементов хорошо различим с допустимым естественным фоном (рисунок 3.4 справа).

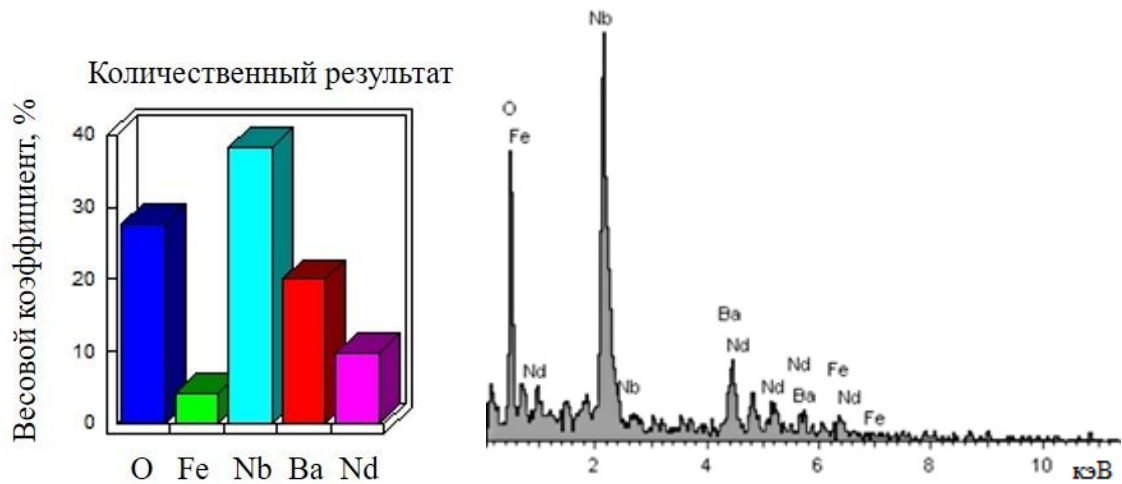


Рисунок 3.4 — Спектр элементов с поверхности скола керамики BNFN

Итак, можно сделать некоторые предварительные заключения. Керамика BNFN, полученная методом твердофазного синтеза с последующим спеканием по обычной керамической технологии, является однофазным и беспримесным материалом с высокой плотностью и однородной зёрненной структурой, представленной двумя типами зёрен. Образцы керамики BNFN обладают структурой ТВБ с пространственной группой $P4bm$ и параметрами ячейки: $a = 12.477 \text{ \AA}$ и $c = 3.923 \text{ \AA}$ при КТ.

3.2 Диэлектрические, пьезоэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамики $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$

На зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, f)$ керамики BNFN при $T = (10-320) \text{ К}$, представленных на рисунке 3.5, происходит монотонное увеличение $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ по мере роста температуры до 100 К на фоне постепенного нарастания диэлектрической дисперсии, которая резко усиливается при $T > 100 \text{ К}$. Спецификой зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ является наличие двух частотно-зависимых максимумов при T_{m1} и T_{m2} , которым в обоих случаях предшествуют соответствующие максимумы на зависимостях $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, f)$.

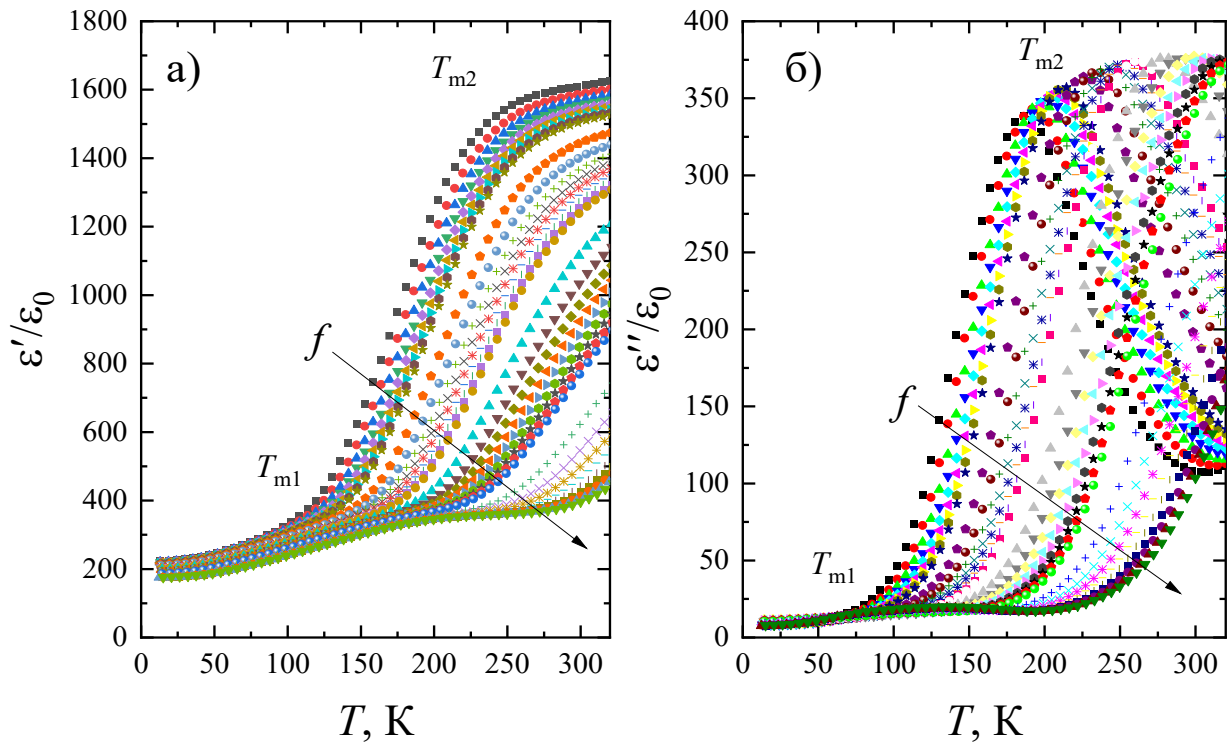


Рисунок 3.5 — Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ (а) и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, f)$ (б) керамики BNFN, измеренные в режиме нагрева

Для более детального анализа диэлектрических спектров нами были изучены зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(\varepsilon'/\varepsilon_0)$ (диаграммы Коула–Коула) керамики BNFN (рисунок 3.6).

На диаграммах Коула–Коула при $T = (150–320)$ К (рисунок 3.6 е и ж) наблюдается сначала одна дуга полуокружности, затем при температуре в интервале от 50 К до 150 К (см. рисунок 3.6 в–д) — две разделенные по частоте дуги полуокружностей (границная f возрастает при увеличении T), а при $T < 50$ К — опять одна. Это свидетельствует о наличии двух релаксационных процессов, дающих вклад в диэлектрический отклик керамики BNFN в анализируемом температурно-частотном диапазоне [A44]. Это также хорошо прослеживается из эволюции температурных зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ (см. рисунок 3.6 а и б).

Из температурной эволюции указанных выше зависимостей видно, что процессы полностью частотно разделены и признаков взаимодействия не видно, что, вероятно, указывает на различия и в механизмах, ответственных за каждый из процессов.

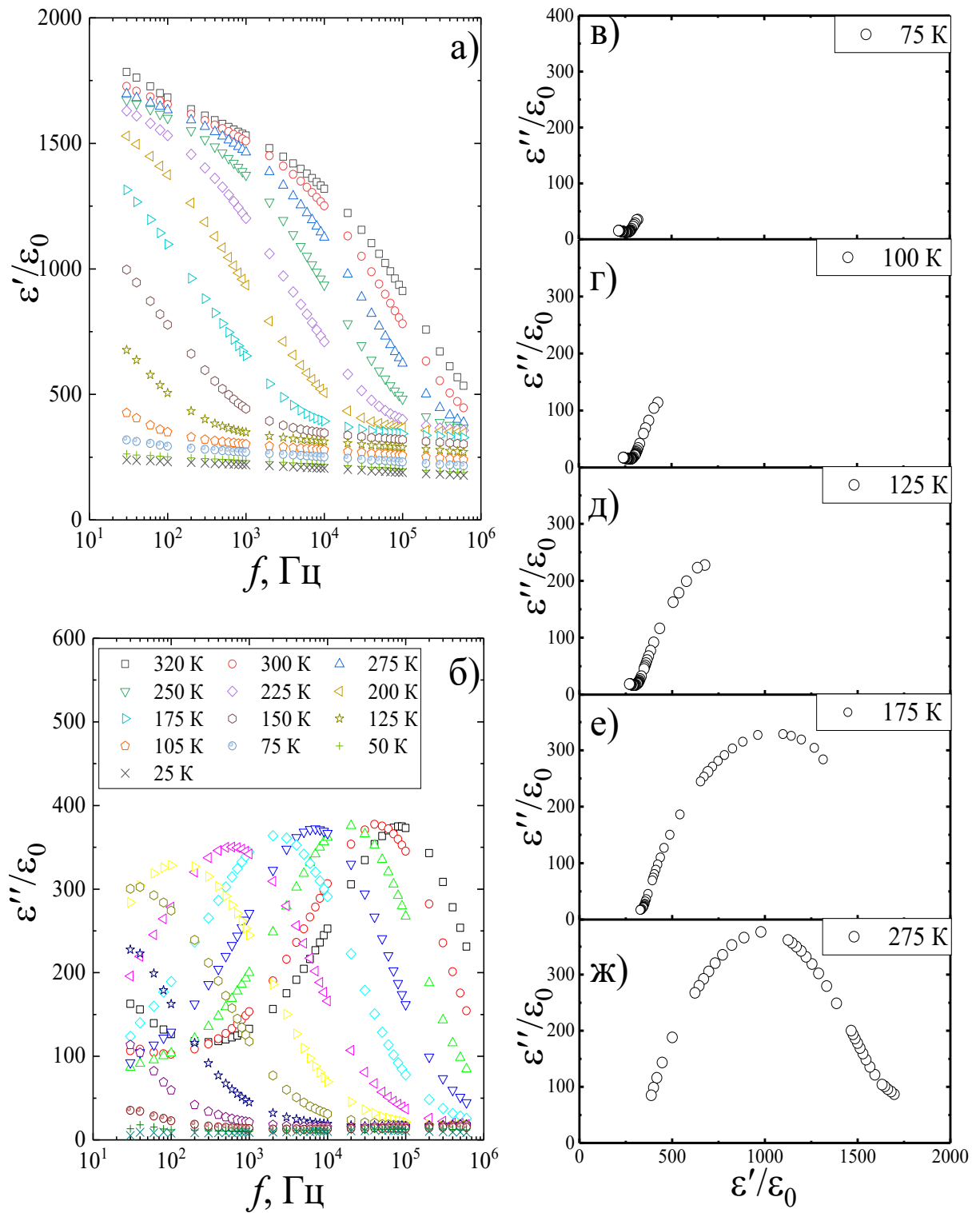


Рисунок 3.6 — Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(f)$ (а), $\epsilon''/\epsilon_0(f)$ (б) и $\epsilon''/\epsilon_0(\epsilon'/\epsilon_0)$ (в–ж) керамики BNFN при $T = (25–320)$ К, измеренные в режиме нагрева

Характер зависимости $\gamma'(f)$ при T вплоть до 325 К свидетельствует о том, что при аппроксимации данных зависимостей вклада сингулярного члена $\gamma'_{\omega \rightarrow 0}(\epsilon_0, f)$, определяемого вкладом сквозной проводимости объекта [85],

учитывать не целесообразно в отличие, например, от рассматриваемого нами в работе [А6] случая.

Анализ диаграмм Коула–Коула показал, что в керамике оба релаксационных процесса имеют недебаевский характер [86]. Использование различных моделей, отличающихся главным образом типом выбранной функции распределения времён релаксаций (ФРВР) для каждого из релаксационных процессов [86], показало, что наилучшее описание удается достичь при использовании формулы

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \varepsilon_{\infty 1} + \frac{\varepsilon_{s1} - \varepsilon_{\infty 1}}{1 + (i \cdot f \cdot \tau_1)^{1-\alpha_1}} + \frac{\varepsilon_{s2} - \varepsilon_{s1}}{1 + (i \cdot f \cdot \tau_2)^{1-\alpha_2}}, \quad (3.1)$$

где ε_{s1} , ε_{s2} и $\varepsilon_{\infty 1}$ — статические и высокочастотные проницаемости;

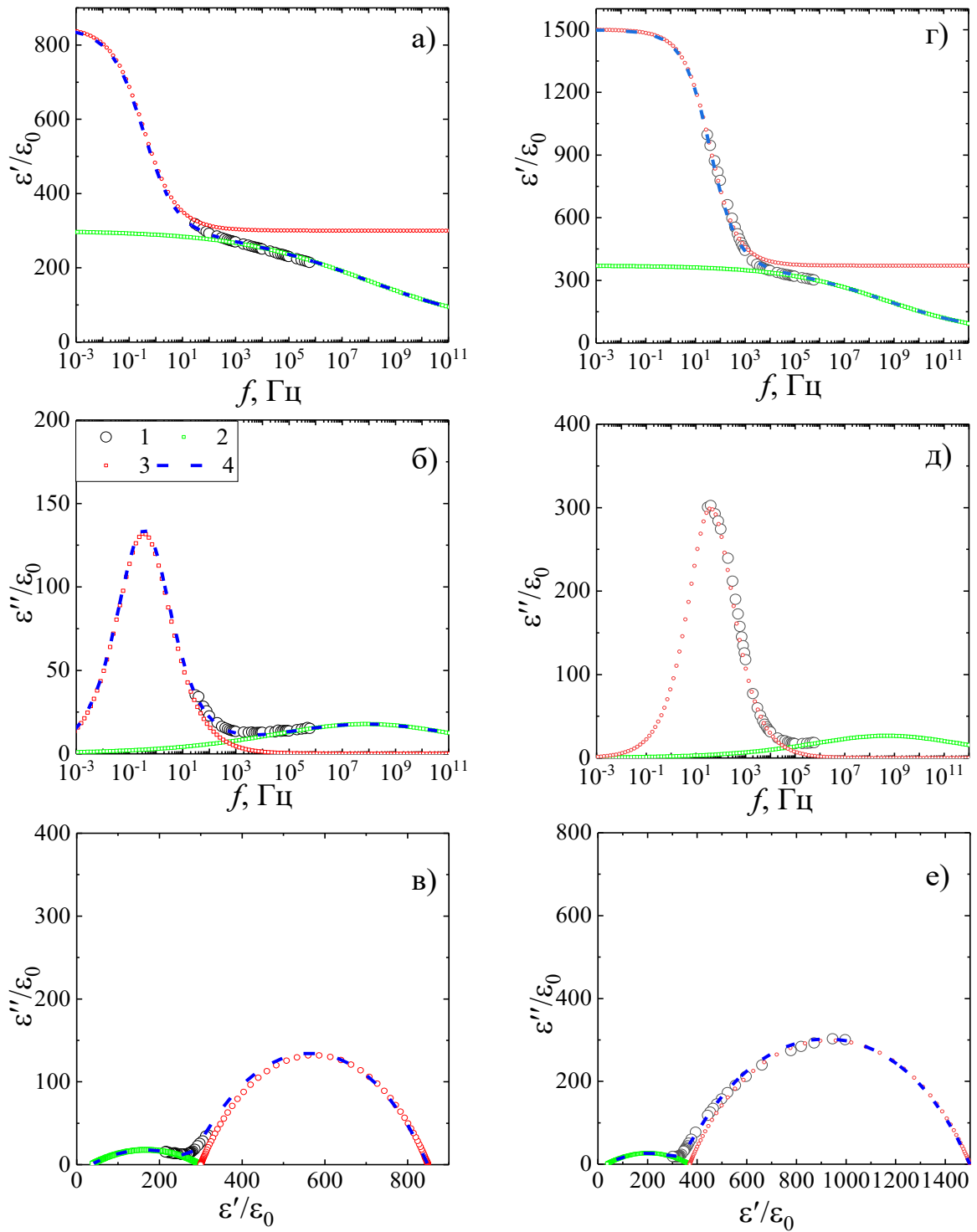
τ_1 и τ_2 — времена релаксации;

α_1 и α_2 — коэффициенты распределения времён релаксации (от 0 до 1).

Результаты аппроксимации для отдельно взятых температур представлены в таблице 3.1 и на рисунке 3.7, где в качестве примера представлены результаты аппроксимации для температур 75 К и 150 К, из которых хорошо видно удобоваримость использования формулы (3.1).

Таблица 3.1 — Величины параметров ε_{s1} , ε_{s2} , $\varepsilon_{\infty 1}$, $1/\tau_1$, $1/\tau_2$, α_1 , и α_2 , полученные при аппроксимации зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(\varepsilon'/\varepsilon_0)$ керамики BNFN с использованием формулы (3.1)

T , К	$\varepsilon_{\infty 1}$	ε_{s1}	α_1	$1/\tau_1$, Гц	ε_{s2}	α_2	$1/\tau_2$, Гц
50	35	265	0.83	$4 \cdot 10^7$	850	0.44	0.09
75	35	300	0.83	$8 \cdot 10^7$	850	0.43	0.35
100	35	330	0.83	10^8	900	0.38	4
125	35	360	0.83	$2 \cdot 10^8$	1140	0.33	17
150	35	385	0.80	$5 \cdot 10^8$	1500	0.38	52
175	35	350	0.79	$8 \cdot 10^8$	1750	0.44	150
200	35	330	-	-	1740	0.41	520



1 – экспериментальный результат; 2 – аппроксимация от вклада 1-го процесса в (2);
 3 – аппроксимация от вклада 2-го процесса в (2); 4 – аппроксимация по формуле (3.1)
 Рисунок 3.7 — Экспериментальные и теоретические зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$,
 $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(\varepsilon'/\varepsilon_0)$ керамики BNFN при $T = 75$ К (а–в) и $T = 150$ К (г–е)

Таким образом, анализ полученных нами результатов исследований диэлектрических свойств керамики BNFN с учётом результатов работ [80; 83; 87] позволяет сделать заключения, что аномалии $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, f)$ при

$T = (100–200)$ К связаны с размытым фазовым переходом (ФП) из полярной в неполярную фазу [A44]. Наличие соответствующей диэлектрической дисперсии в этой области и зависимость T_{m1} от f являются индикаторами принадлежности исследуемого материала в виде керамики к классу сегнетоэлектриков-релаксоров (СЭР). Этот вывод подтверждается при анализе зависимостей $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$.

Релаксорные свойства в BNFN обусловлены, прежде всего, микроскопическим разупорядочением его структуры, так как катионы металлов занимают одни и те же кристаллографические позиции структуры. Релаксация СЭ поляризации в таких областях и ответственна за фиксирование в диэлектрических спектрах недебаевского релаксационного процесса, доминирующего в этом диапазоне температур [A44]. Достаточно большие значения α_1 в интервале от 0.79 до 0.83 свидетельствуют о наличии широкого спектра времён релаксаций. По мере роста температуры в объекте происходит постепенное увеличение электропроводности на фоне исчезновения барьеров, связанных с наличием доменной структуры [A44]. Это приводит к увеличению подвижности зарядов, в результате чего при приложении измерительного переменного электрического поля к образцу может происходить накопление свободных зарядов на границах раздела различного рода, главным образом на границе раздела зерно–межзёрная прослойка вследствие разностей их диэлектрических характеристик: проводимостей и/или проницаемостей. Это впоследствии приведёт к возникновению эффектов межслоевой поляризации, а именно поляризации Максвелла–Вагнера [85; 86; 88].

Всё вышесказанное и приводит, с нашей точки зрения, к возникновению второго релаксационного процесса, дающего существенный вклад в параэлектрической (ПЭ) фазе, как это имело место, например, в керамике $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [88]. Вариация проницаемостей и проводимостей, а также толщин зёрен и оболочек приводит к широкому распределению времён релаксации. Именно этот механизм и ответственен за увеличение $\varepsilon''/\varepsilon_0$ керамики BNFN при КТ в сравнении с керамикой и монокристаллом [A44] в работе [80].

Были проведены попытки осуществить поляризацию керамики BNFN как методом приложения большого электрического поля величиной более 3 кВ/мм при КТ, так и при охлаждении керамики в поле начиная с температуры 473 К. Пьезоэлектрического и пьезоэлектрического откликов в наполяризованных таким образом керамиках не было выявлено. Признаков наличия ферромагнетизма нами также не фиксировалось. При проведении измерений петель диэлектрического гистерезиса в диапазоне частот (200...500) Гц на образцах, подвергнутых механической обработке до толщины 200 мкм, в условиях малых электрических полей была выявлена практически линейная зависимость $P(U)$. При больших полях фиксировались признаки предпробойного состояния. Однако, характерные для СЭ материалов петли диэлектрического гистерезиса фиксировали при температуре жидкого азота.

Таким образом, можно сделать некоторые промежуточные выводы. Исследование зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ выявило наличие двух частотно-зависимых максимумов при значениях T_{m1} и T_{m2} . Этим максимумам предшествуют соответствующие максимумы на зависимостях $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, f)$. Подробное рассмотрение диаграмм Коула–Коула показало, что в керамике BNFN оба релаксационных процесса имеют недебаевский характер. Аномалии на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, f)$ при $T = (100–200)$ К обусловлены размытым ФП из полярной фазы в неполярную. Наличие диэлектрической дисперсии в этой области и зависимость T_{m1} от f указывают на принадлежность данного материала к СЭР.

3.3 Структура и морфология поверхности плёнок $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}/\text{MgO}$

На основе данных, полученных для керамических материалов, проведено исследование структуры и свойств плёнок BNFN, выращенных на подложках MgO. Для исследования были отобраны плёнки, подходящие толщинами, прежде всего, для оптических экспериментов. На предварительном этапе, в ходе которого осуществлялись изыскания,

направленные на определение оптимальных условий, были проведены работы по напылению на подложках размером $5 \times 5 \times 0.5$ мм. В процессе подготовки исследовано более 15 образцов.

Результаты РДА гетероструктуры BNFN/MgO(001) представлены на рисунке 3.8.

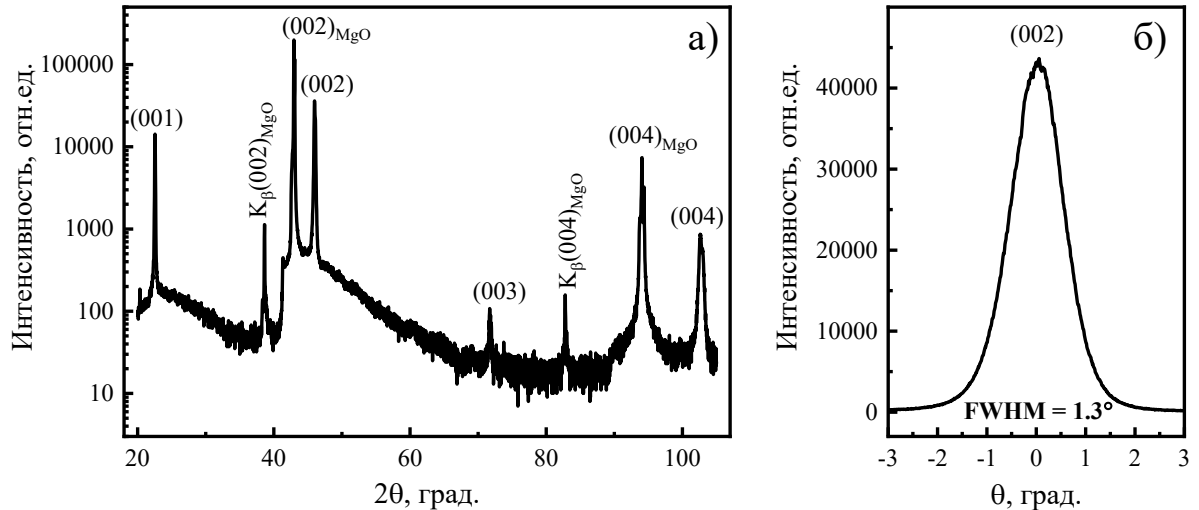


Рисунок 3.8 — Рентгенограмма θ – 2θ -сканирования гетероструктуры BNFN/MgO(001) (а) и кривая качания рефлекса (002) плёнки BNFN (б)

На рентгенограммах присутствуют только отражения от плёнки BNFN и подложки MgO [A22, A43]. Для плёнки фиксировались только линии 00 l (001, 002, 003, 004), которые свидетельствуют об ориентированном росте плёнки [A18]. В ходе исследования также не было обнаружено следов примесных фаз, включая $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и модификации оксида железа, которые фиксировались в плёнках данного материала, полученных другими авторами [87]. Небольшое значение ширины рефлексов соответствует низким значениям микродеформаций. Величина вертикальной разориентировки кривой качания линии 002 (рисунок 3.8 б) составляет 1.3° , что указывает на высокое качество полученной тонкой плёнки и малой разориентировке блоков плёнки.

При ϕ -сканировании гетероструктуры BNFN/MgO(001) установлено, что плёнка BNFN выращена эпитаксиально на подложке MgO, то есть имеет место ориентированный рост не только по нормали к поверхности подложки, но также в плоскости сопряжения плёнка–подложка. В направлении нормали

к поверхности подложки кристаллографические оси [001] плёнки и подложки сонаправлены. Для плёнки BNFN фиксируются восемь, а для подложки MgO — четыре линии каждого из блоков (рисунок 3.9 а).

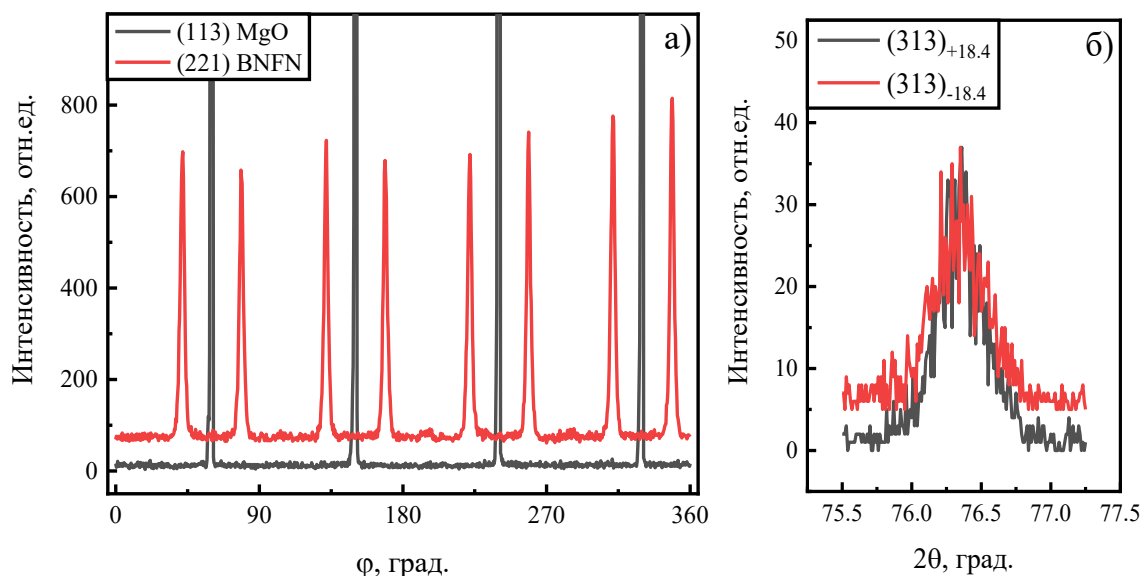


Рисунок 3.9 — Рентгенограммы ϕ -сканирования рефлексов (221) плёнки BNFN и (113) подложки MgO (а); рентгенограммы ω - 2θ -сканирования рефлексов (313) двух ориентационных доменов (б)

Расчёты показали, что параметры ячейки для каждого блока совпадают. В плоскости сопряжения наблюдается формирование ориентационных доменов с разворотом осей [100] и [010] плёнки на $\pm 18.4^\circ$ относительно соответствующих осей подложки (рисунок 3.9 б). Аналогичная картина наблюдается и при осаждении других материалов со структурой ТВБ на подложки MgO(001), например, в плёнках $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [A2]. Схематическое изображение взаимной ориентации плёнки BNFN относительно подложки MgO представлено на рисунке 3.10.

Согласно положений максимумов рефлексов были определены параметры элементарной ячейки c и a плёнки BNFN, которые составляют $3.945(1) \text{ \AA}$ и $12.45(1) \text{ \AA}$, соответственно. По сравнению с параметрами элементарной ячейки объёмной керамики ($c = 3.923 \text{ \AA}$; $a = 12.477 \text{ \AA}$), элементарная ячейка в плёнке BNFN/MgO сжата в плоскости сопряжения и растянута в направлении, перпендикулярном поверхности подложки.

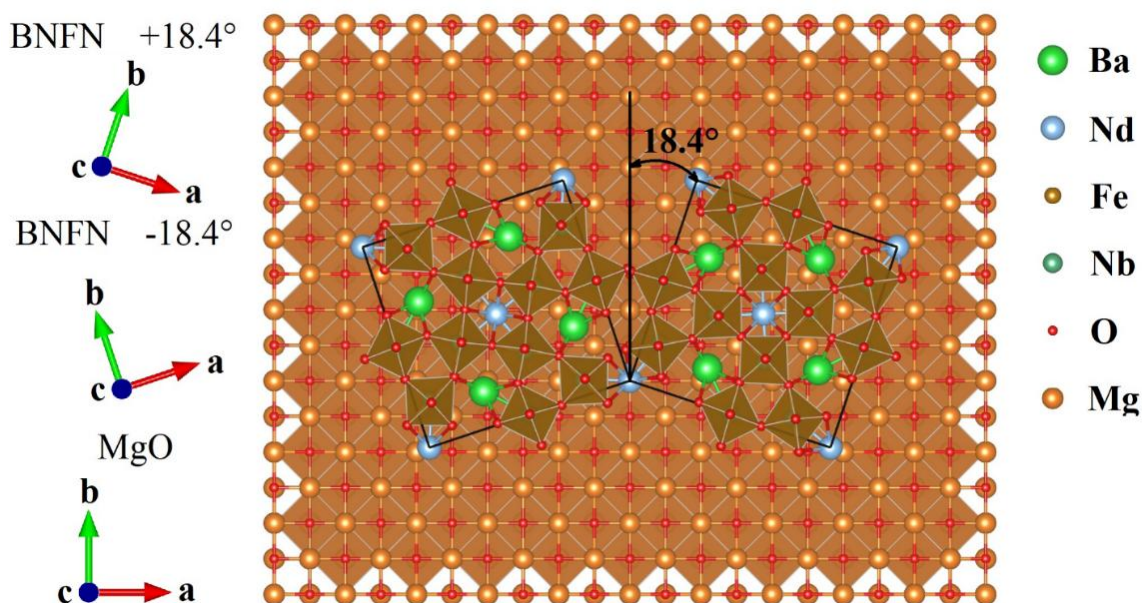


Рисунок 3.10 — Схема взаимной ориентации элементарных ячеек плёнки BNFN относительно подложки MgO и расположения ориентационных доменов

Возникшие деформации позволяют ожидать изменение свойств плёнки BNFN в сравнении с керамикой исходного состава, поскольку в мультиферроиках феррониобата бария-неодима формирование полярного состояния обусловлено смещениями катионов Fe^{3+} и Nb^{5+} вдоль оси четвертого порядка, что показано в работах [80; 82].

С учётом вышеизложенного исследована поверхность гетероструктуры BNFN/MgO(001) с применением методов АСМ (рисунок 3.11 а), в том числе МСМ по двухпроходной методике (рисунок 3.11 б), с целью выявления наличия или отсутствия примесей магнитных фракций, таких как $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и модификаций оксида железа, размером в единицы нанометров.

Очевидно, что плёнка BNFN сформирована с высокой степенью однородности, и для толщины, составляющей ~ 370 нм, перепад высот на характерном участке не превышает 14 нм. Гистограмма распределения демонстрирует, что среднеквадратичная шероховатость составляет примерно 4 нм, что указывает на высокое качество поверхности плёнки. Это имеет существенное значение при анализе её оптических свойств и исключает необходимость введения дополнительных переходных слоёв.

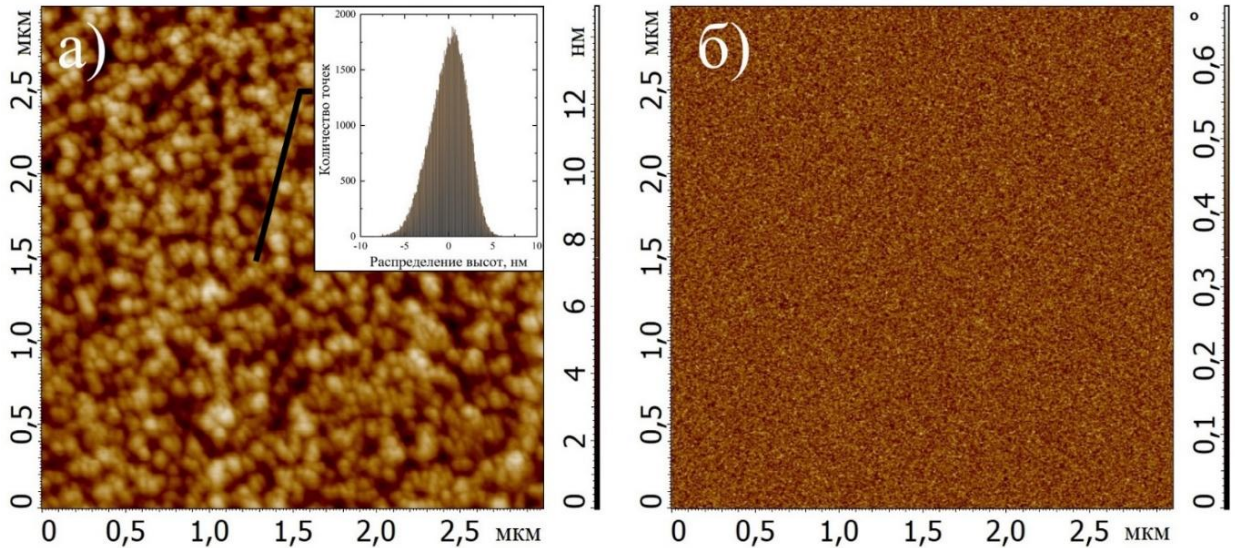


Рисунок 3.11 — Топография (а) и распределение магнитного отклика (б) на поверхности плёнки BNFN/MgO(001); на вставке к а) — гистограмма распределения высот по поверхности плёнки BNFN

Исследование магнитного отклика плёнки BNFN/MgO(001) проводилось в два этапа. На первом этапе в режиме полуконтакта производится сканирование рельефа поверхности, а на втором этапе зонд отводится на заданное расстояние от плёнки, и регистрируется сигнал магнитного отклика образца. В процессе сканирования магнитный кантилевер колеблется на резонансной частоте, и при прохождении области локальной намагниченности объекта происходит сдвиг фазы колебаний кантилевера, который фиксируется микроскопом. Однако, ввиду того, что неизвестно направление намагниченности кантилевера, полезной информацией является изменение знака сдвига фазы, которое указывает на смену направления локальной намагниченности. На приведенном изображении распределения магнитной фазы гетероструктуры BNFN/MgO(001) (см. рисунок 3.11 б) был обнаружен лишь незначительный сдвиг фазы по всей поверхности, не превышающий 0.7° . Этот результат указывает на отсутствие областей локальной намагниченности плёнки, что, в свою очередь, подтверждает данные рентгеновской дифракции об отсутствии магнитных примесных фаз в нашем образце. Тогда, как было отмечено ранее, в плёнках $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ ($Ln = La, Nd, Eu, Sm$), полученных методом ИЛО [87; 89; 90] либо

магнетронного распыления [91; 92], идентифицировали вторичные фазы, которые ответственны за магнитный отклик и были обнаружены рентгеновскими исследованиями и методами АСМ.

Таким образом, представляется возможным сделать некоторые предварительные выводы. РДА выявлены ориентированный рост и структурное совершенство гетероструктур BNFN/MgO(001). Важно отметить, что в образцах не выявлено присутствие каких-либо примесных фаз, включая гексаферрит бария и модификации оксида железа. Плёнки BNFN, синтезированные на подложках MgO, получены эпитаксиально, ориентированный рост происходит как по нормали к поверхности подложки, так и в плоскости сопряжения плёнка–подложка. В плоскости сопряжения образуются ориентационные домены, при этом оси [100] и [010] плёнки разворачиваются относительно соответствующих осей подложки на $\pm 18.4^\circ$.

Параметры элементарной ячейки плёнки BNFN ($c = 3.945(1) \text{ \AA}$, $a = 12.45(1) \text{ \AA}$) отличаются от параметров объёмной керамики BNFN ($c = 3.923 \text{ \AA}$; $a = 12.477 \text{ \AA}$). Элементарная ячейка в плёнке подвергается сжатию в плоскости сопряжения и растяжению в направлении, перпендикулярном поверхности подложки.

Изучение топографии плёнок BNFN подтвердило их высокое качество и однородность. В результате измерений методом МСМ не было обнаружено наличие примесей магнитных фракций на поверхности плёнки BNFN/MgO(001) и областей локальной намагниченности, что согласуется с результатами рентгеновских исследований.

3.4 Оптические свойства плёнок $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}/\text{MgO}$

Оптические свойства материала BNFN обусловлены его уникальной кристаллической структурой и присутствием переходных металлов (Fe, Nb), а также РЗЭ (Nd) в его составе. Исследование оптических характеристик однослойных гетероструктур BNFN, осажденных на подложках MgO(001), проводилось в два последовательных этапа, каждый из которых включал

серию измерений и детальный анализ полученных данных. На первом этапе были выполнены измерения зависимостей эллипсометрических параметров Ψ и Δ в условиях КТ с использованием метода спектральной эллипсометрии [A32].

На втором этапе проводилось исследование спектральных зависимостей коэффициента пропускания в широком температурном диапазоне от 299 К до 453 К с применением метода спектрофотометрии [A35, A36], что дало возможность изучить температурную динамику оптических характеристик материалов. Рассмотрим более подробно каждый из этих этапов исследования.

С учётом наследования структуры типа ТВБ можно предположить наличие оптической анизотропии в плёнках BNFN. Кристаллы с ТВБ-структурой, как правило, характеризуются одноосной анизотропией [93]. Для подтверждения данной гипотезы проведено экспериментальное исследование методом спектральной эллипсометрии, которое позволило детально изучить оптические характеристики плёнок BNFN и подтвердить или опровергнуть предполагаемую анизотропию.

На рисунке 3.12 представлены данные эллипсометрических измерений, полученных при фиксированном угле падения 65° . Азимутальный угол образца изменялся от 0° до 90° путём вращения образца вокруг оси z . На основании анализа эллипсометрических данных можно заключить, что параметры не демонстрируют зависимости от азимутального угла образца. Измерения, выполненные путём вращения образцов в плоскости, не выявили статистически значимых различий, что может свидетельствовать о двух возможных сценариях: либо плёнка является изотропной в плоскости (x, y) , либо представляет собой одноосный анизотропный материал с оптической осью, ориентированной параллельно оси z .

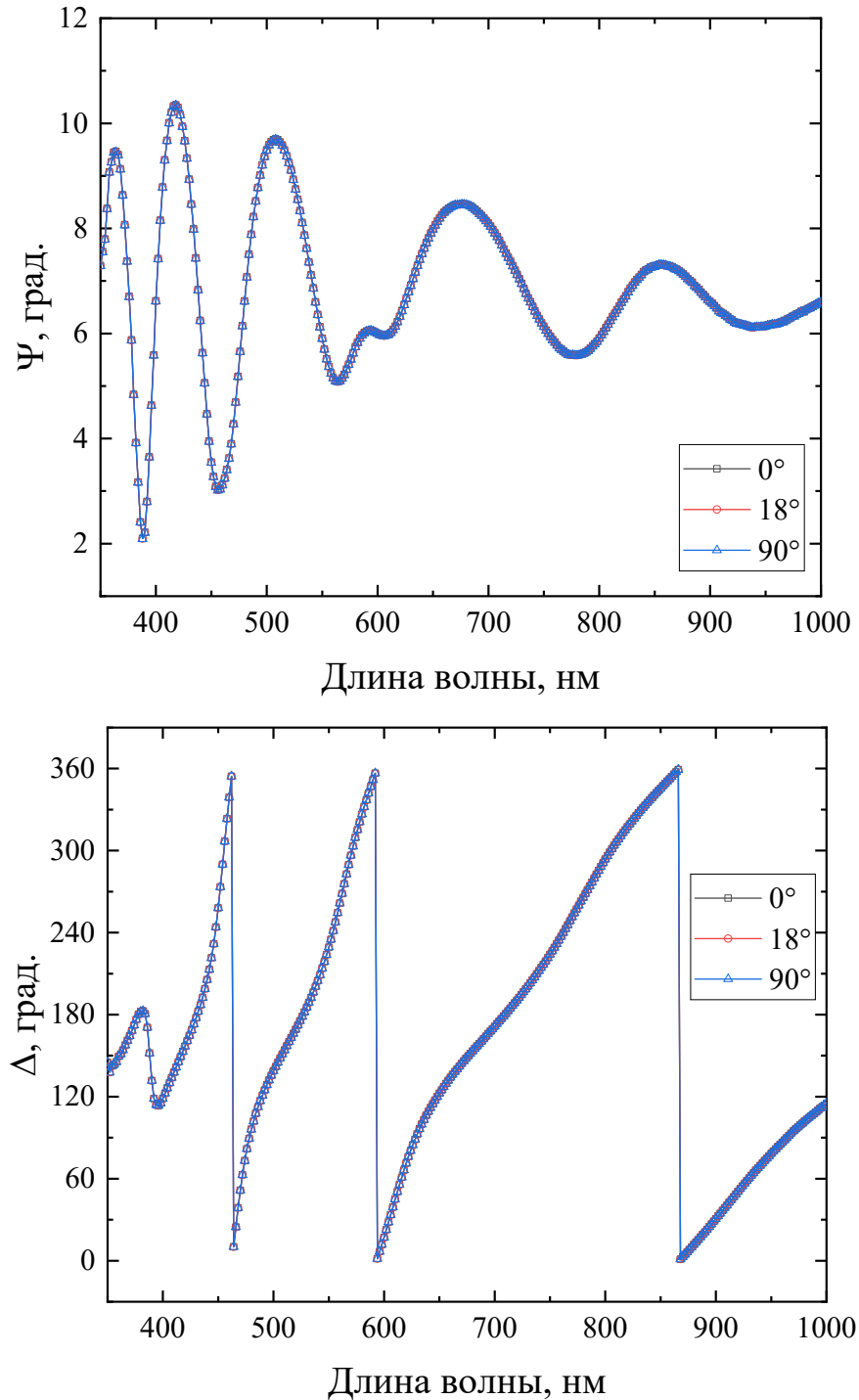


Рисунок 3.12 — Эллипсометрические спектры плёнки BNFN/MgO в зависимости от азимутального угла

Данный вывод основывается на инвариантности эллипсометрических параметров относительно азимутального угла, что является ключевым критерием для определения симметрии оптических свойств плёнки. В контексте изотропных плёнок, оптические характеристики должны оставаться неизменными независимо от угла падения света. В рамках нашего

исследования было установлено, что показатель преломления и коэффициент экстинкции плёнок BNFN демонстрируют полную инвариантность к углу падения излучения. Можно резюмировать, что изотропная модель обладает достаточной физической релевантностью для воспроизведения эллипсометрических данных.

Полученные результаты могут быть объяснены спецификой ориентированного роста, который осуществляется не только по нормали к поверхности подложки, но и в плоскости сопряжения плёнка-подложка. Кроме того, высокое качество поверхности плёнки также вносит значительный вклад в наблюдаемые характеристики.

Последующая интерпретация эллипсометрических спектров, полученных для различных углов падения светового луча на исследуемый образец, позволила провести детальный анализ оптических характеристик материала и определить толщину плёнки.

На рисунке 3.13 представлены результаты исследования спектральных зависимостей эллипсометрических параметров Ψ и Δ , полученные для образца BNFN/MgO. Символьные кривые иллюстрируют экспериментальные данные, тогда как сплошные линии демонстрируют теоретические зависимости, рассчитанные на основе оптической модели, визуализированной на рисунке 3.14.

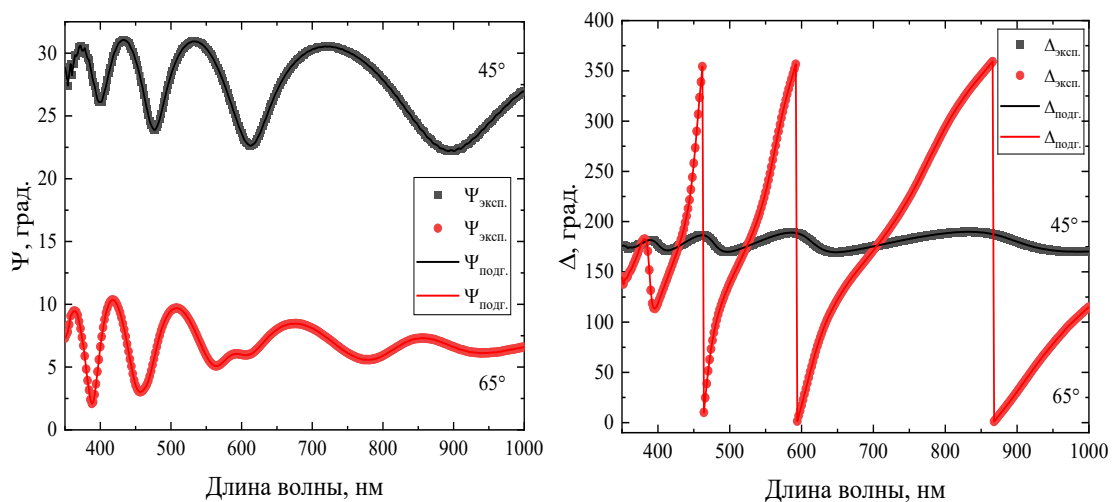


Рисунок 3.13 — Эллипсометрические спектры плёнки BNFN/MgO

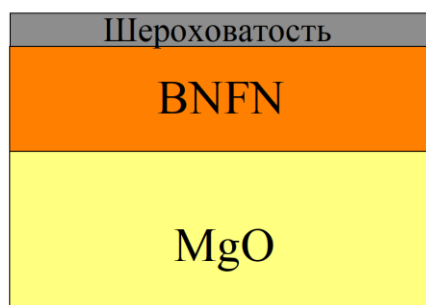


Рисунок 3.14 — Схематическое представление используемой оптической модели экспериментального образца

Как можно наблюдать, выраженные осцилляционные явления, проявляющиеся в эллипсометрических спектрах, являются результатом оптической интерференции, интенсивность которой значительно усиливается вследствие низкого или незначительного поглощения света плёнками в спектральном диапазоне, подлежащем исследованию. На зависимости $\Delta(\lambda)$ для BNFN/MgO были идентифицированы три чётко выраженных модуляционных пика, что свидетельствует о значительной толщине плёнки, превышающей 300 нм.

Оптические параметры подложки MgO считаются известными [94]. Для процедуры аппроксимации модели и обработки экспериментальных данных был использован алгоритм Нелдера–Мида, который демонстрирует высокую эффективность в задачах оптимизации и минимизации функций многих переменных. Характер корреляции между расчётными и экспериментальными зависимостями, полученными для модели полубесконечной среды с резкими границами раздела (см. рисунок 3.13), свидетельствует об отсутствии интерфейсного слоя между плёнкой и подложкой. В рамках моделирования слой шероховатости был описан в контексте приближения эффективной среды Бруггемана [77].

Подгонка вариаций параметров пустот (пористости) в материале BNFN с последующим сравнением экспериментальных и теоретических эллипсометрических спектров, полученных на основе используемой оптической модели, продемонстрировало значительное улучшение сходимости данных. Достижение оптимальной согласованности спектров

наблюдается для слоя BNFN толщиной 377 нм с поверхностной шероховатостью 5 нм при объёмном соотношении компонентов BNFN к пустотам, составляющем 57 % и 43 % соответственно.

Значение параметра шероховатости, определённое посредством спектральной эллипсометрии, демонстрирует значительную корреляцию с результатами, полученными методом АСМ. Рассчитанные зависимости оптических параметров как функции длины волны представлены на рисунке 3.15.

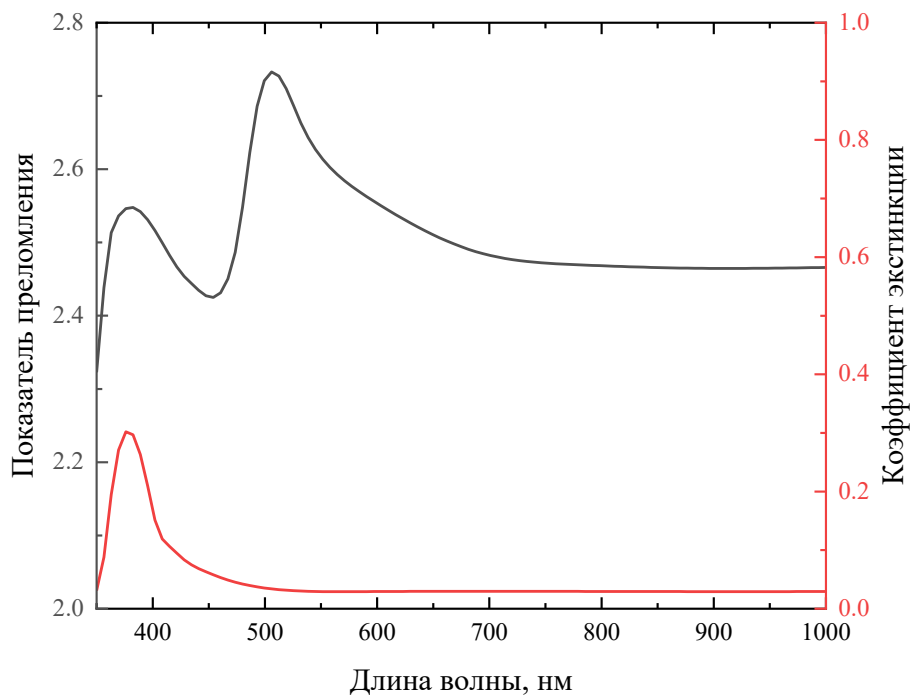


Рисунок 3.15 — Дисперсия оптических параметров плёнки BNFN/MgO

На основании данных, полученных методом спектральной эллипсометрии, осуществим анализ результатов, полученных для плёнок BNFN/MgO, с применением спектрофотометрического подхода. Прежде всего, мы исследовали подложки, на которые непосредственно напылялись плёнки, поскольку реальные значения оптических параметров (показателя преломления n и коэффициента экстинкции k) подложек могут отличаться от справочных значений.

Спектр пропускания гетероструктуры BNFN/MgO представлен на рисунке 3.16. Видны периодические пики и впадины, обусловленные

интерференционными явлениями, что также свидетельствует о высоком структурном совершенстве тонких плёнок BNFN [A30]. Кроме того, выраженные осцилляции в спектре пропускания указывают на то, что тонкая плёнка BNFN имеет плоскую поверхность и хорошую однородность. Дисперсию оптических параметров тонких плёнок, таких как показателя преломления $n(\lambda)$, коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$, коэффициента экстинкции $k(\lambda)$ можно определить методом огибающих кривых [95; 96].

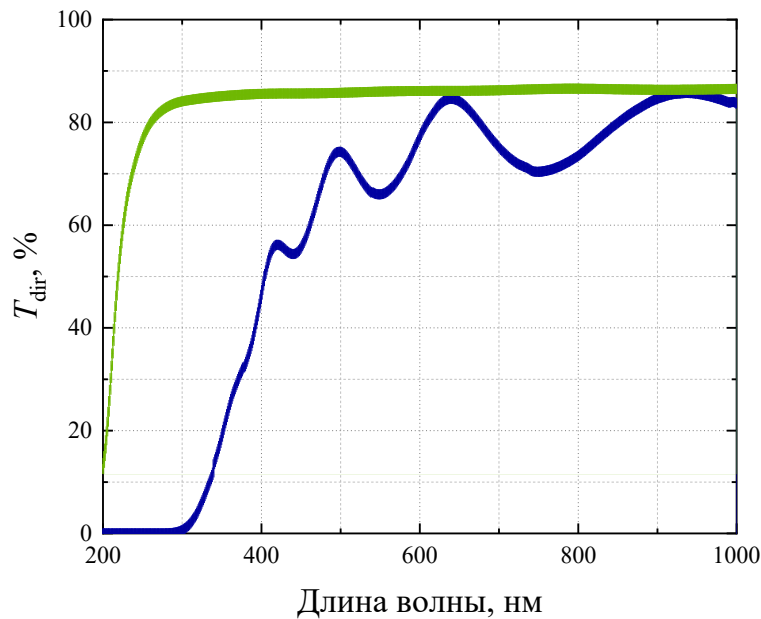


Рисунок 3.16 — Спектр пропускания гетероструктуры BNFN/MgO

Дисперсию $n(\lambda)$ плёнок BNFN/MgO можно определить по следующей формуле:

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - s^2}}, \quad N = 2s \left(\frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}} \right) + \frac{s^2 + 1}{2}, \quad (3.2)$$

где $T_{\max}(\lambda)$ и $T_{\min}(\lambda)$ — огибающие кривые как функции λ , а s — показатель преломления подложки, который определяется как:

$$s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1}, \quad (3.3)$$

где T_s — пропускание подложки.

Необходимо подчеркнуть, что применение формулы (3.2) допустимо исключительно в области интерференции, за её границами определение $n(\lambda)$ требует использования методов экстраполяции.

Следует отметить, что формулу (3.2) можно использовать только в пределах зоны интерференции. За пределами этой области показатель преломления можно определять путём экстраполяции рассчитанных данных. Как видно из рисунка 3.17, дисперсионная зависимость $n(\lambda)$ плёнок BNFN имеет нормальный ход [A37], а в области длин волн в интервале (700...1000) нм значение n практически постоянно и составляет 2.44, что сопоставимо с литературными данными для соединений кислородно-октаэдрического типа.

Данные $n(\lambda)$ были интерпретированы в рамках модели одного электронного осциллятора. Так, показатель преломления в области малого поглощения должен подчиняться уравнению $n^2(\lambda)-1 = S_0\lambda_0^2/[1-(\lambda/\lambda_0)^2]$, где λ_0 — средняя длина волны, а S_0 — средняя сила осциллятора. Данное уравнение известно также как дисперсионная формула Зельмейера, которая используется для различных аппроксимаций в длинноволновой области спектра. Обычно предполагается, что один осциллятор преобладает, и тогда действие других осцилляторов обозначается постоянной величиной. Формула Зельмейера предполагает, что осциллятор с самой низкой энергией вносит наибольший вклад в показатель преломления. Таким образом, зависимость $n(\lambda)$ плёнок BNFN/MgO хорошо описывается соотношением Зельмейера [93] при следующих параметрах $\lambda_0 = 217$ нм и $S_0 = 1.36 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$.

Рассчитать толщину плёнки BNFN можно по формуле (3.4):

$$d = \frac{A\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1n_2 - \lambda_2n_1)}, \quad (3.4)$$

где λ_1 и λ_2 — длины волн, соответствующие соседним экстремумам, а коэффициент A равен 1 или 0.5 в зависимости от типа двух соседних экстремумов. Так, толщина плёнки BNFN составила 358 ± 14 нм.

Зависимость $\alpha(\lambda)$ можно рассчитать, как:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(n-1)(n-s)\left(\sqrt{T_{\max}/T_{\min}} + 1\right)}{(n+1)(n+s)\left(\sqrt{T_{\max}/T_{\min}} - 1\right)} \right]. \quad (3.5)$$

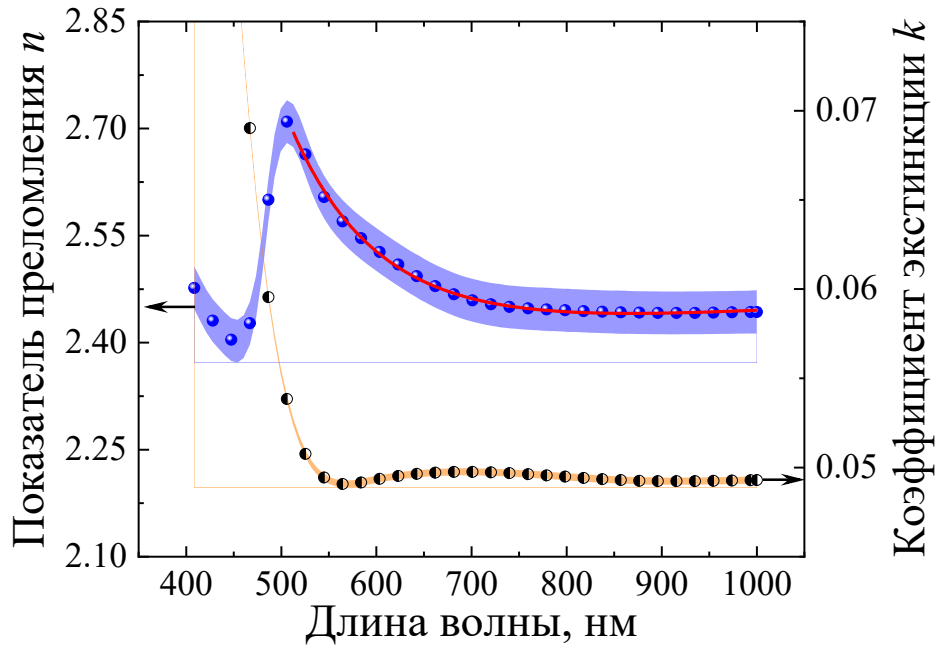


Рисунок 3.17 — Дисперсия оптических параметров плёнок BNFN/MgO при КТ: линия – результаты аппроксимации по формуле Зельмейера, точки – экспериментальные данные (величины приведены с учётом абсолютных погрешностей)

Определено, что вблизи области края собственного поглощения наблюдается резкое увеличение значения α , а в длинноволновой области — его плавное уменьшение. Дисперсию $k(\lambda)$ можно рассчитать, как $k(\lambda) = \lambda\alpha(\lambda)/4\pi$. В области длин волн (550...1000) нм дисперсия $k(\lambda)$ практически отсутствует, а значение k составляет 0.04, что говорит о достаточно низких потерях в данном диапазоне.

Оптическую ширину запрещенной зоны E_g плёнки можно оценить по формулам Тауца:

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = \text{Const} (h\nu - E_g), \quad (3.6)$$

где $h\nu$ — энергия фотонов падающего света, γ определяется характеристиками электронных переходов в материале [97].

Из данных, представленных на рисунке 3.18, при $\gamma = 1/2$ (прямой разрешённый переход) определена E_g плёнок BNFN/MgO, которая составила 3.03 эВ, что указывает на то, что плёнка BNFN/MgO имеет прямую запрещённую зону на длине волны 409 нм.

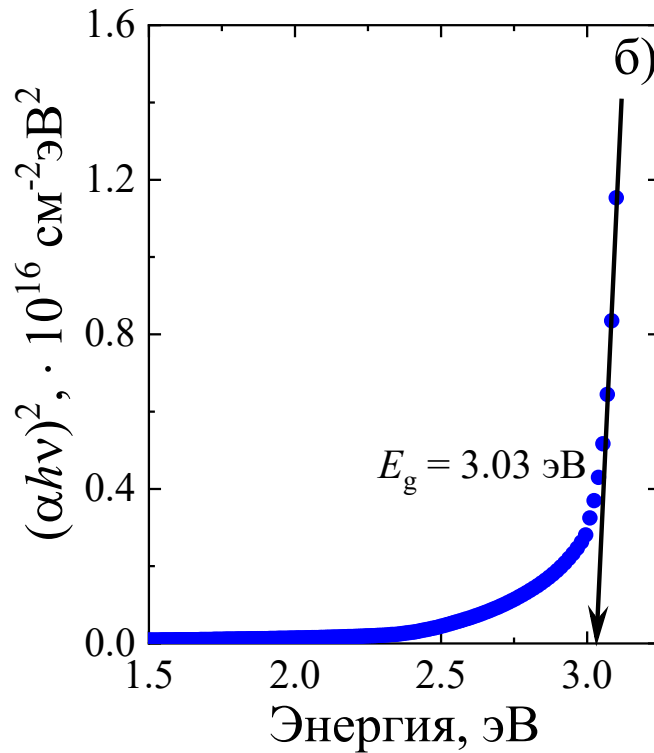


Рисунок 3.18 — Зависимость $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для тонких плёнок BNFN

Спектры оптического пропускания $T_{\text{dir}}(\lambda)$ гетероструктуры BNFN/MgO и подложки MgO, измеренные при фиксированных температурах (КТ и 453 К) [A25] представлены на рисунке 3.19. Плёнки BNFN/MgO демонстрируют оптическую прозрачность в видимом и ближнем инфракрасном (ИК) диапазонах спектра, варьируя от 55 % до 85 % в зависимости от длины волны. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при повышении температуры уровень оптического пропускания как самих плёнок BNFN/MgO, так и подложки MgO претерпевает лишь незначительные изменения. Это указывает на стабильность оптических характеристик материалов при заданном температурном режиме, что является важным аспектом при их практическом применении в оптике и фотонике.

В ходе анализа спектров пропускания, представленных на рисунке 3.19 б, не было выявлено значимого сдвига края оптического поглощения при увеличении температуры [A28]. Все наблюдаемые изменения (рисунок 3.20) находятся в пределах допустимых абсолютных погрешностей измерений.

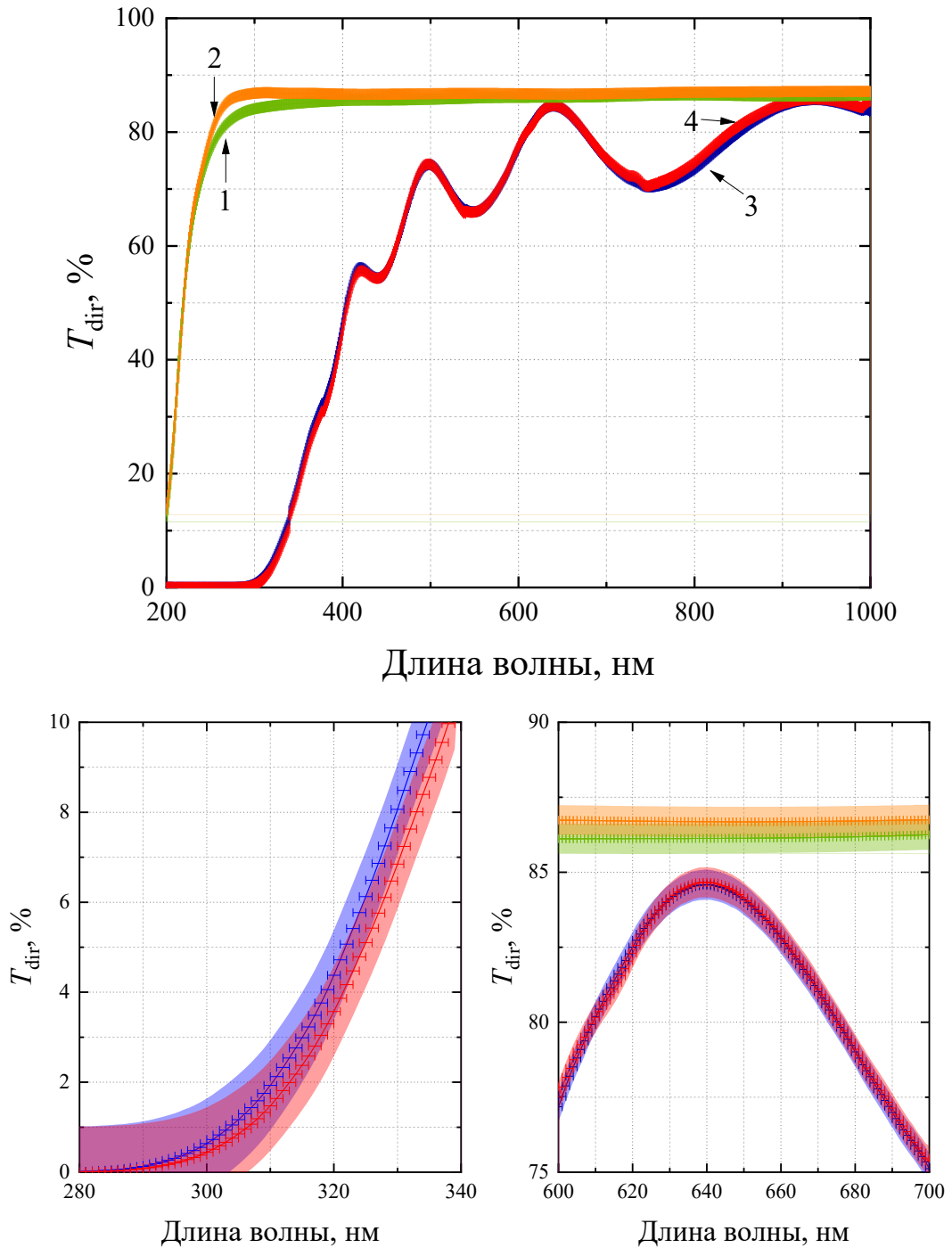


Рисунок 3.19 — Спектры пропускания $T_{dir}(\lambda)$: а) 1,2 — подложка MgO, 3,4 — гетероструктура BNFN/MgO при $T = 299$ К и 453 К, соответственно; б) область края поглощения BNFN/MgO; в) увеличенный масштаб области спектра [A25]

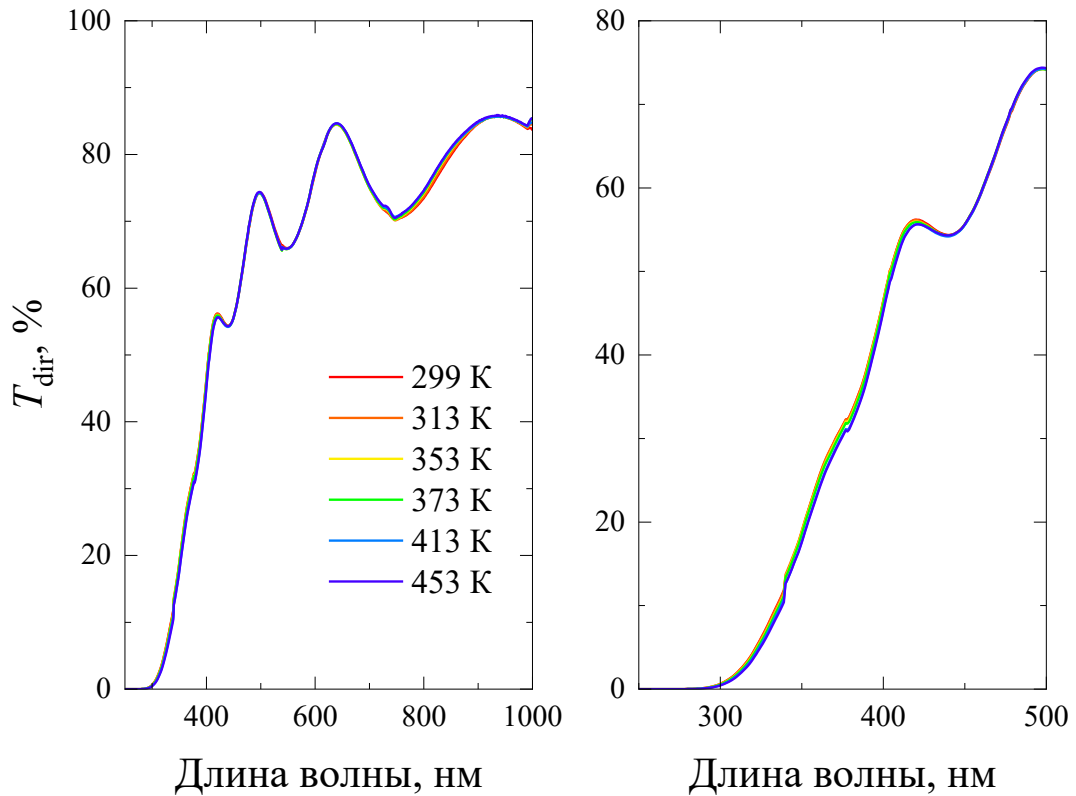


Рисунок 3.20 — Спектры пропускания $T_{\text{dir}}(\lambda)$ гетероструктуры BNFN/MgO при $T = 299 \text{ K}$, 313 K , 353 K , 373 K , 413 K и 453 K

Это свидетельствует о сохранении значений оптических параметров, таких как показатель преломления и коэффициент экстинкции, а также о неизменности ширины запрещённой зоны при повышении температуры. Таким образом, можно сделать вывод о стабильности оптических свойств исследуемого материала в широком диапазоне температур.

Результаты исследований позволили сформулировать **первое научное положение**, выносимое на защиту:

1. Гетероэпитаксиальные плёнки состава $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ толщиной 370 нм со структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы на подложках MgO(001) характеризуются в температурном интервале от 299 К до 453 К и в спектральном диапазоне от 300 до 1000 нм стабильными оптическими параметрами — показателем преломления $n(\lambda = 633 \text{ нм}) = 2.49 \pm 0.03$ и коэффициентом экстинкции

$k(\lambda = 633 \text{ нм}) = 0.0490 \pm 0.0002$, при этом дисперсионная зависимость $n(\lambda)$ описывается формулой Зельмейера.

3.5 Структура, диэлектрические, сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства плёнок $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}/\text{Pt}/\text{MgO}$

Представляется весьма интересным исследовать электрофизические свойства плёнок феррониобата бария-неодима. Принимая во внимание отсутствие примесей магнитных фракций, которые, согласно литературным данным, часто негативно влияют на СЭ свойства, а также учитывая выявленную деформацию ячейки, можно ожидать значительных изменений в характеристиках тонких плёнок BNFN. Для изучения диэлектрических, СЭ и пьезоэлектрических свойств были выращены плёнки BNFN на подложках MgO с подслоем Pt. Анализ результатов рентгеновских исследований гетероструктуры BNFN/Pt/MgO(001) (рисунок 3.21) показал отсутствие примесей, характерных для исследуемого материала, к примеру, гексаферрита бария [89], максимумы интенсивности которого обнаруживаются при углах $2\theta \sim 32.09^\circ$.

В ходе ϕ -сканирования, представленного на рисунке 3.22 в, установлено, что слой платины был выращен на подложке MgO(001) эпитаксиально в соотношении «куб-на-кубе» [A2]. Для слоя BNFN обнаружены лишь слабые следы рефлексов семейства (311) с ориентационными доменами, соответствующими $\pm 18.4^\circ$. Низкое значение интенсивности и выраженная размытость рефлексов (311) на рентгенограмме указывают на значительную разориентировку кристаллографических осей в плоскости сопряжения [A2]. При этом для оси [001] значение величины разориентировки кривой качания рефлекса (002) составляет менее 3.5° . Это позволяет сделать вывод о том, что с использованием технологических режимов, представленных в подразделе 2.2, в данном случае формируется c -ориентированная плёнка BNFN.

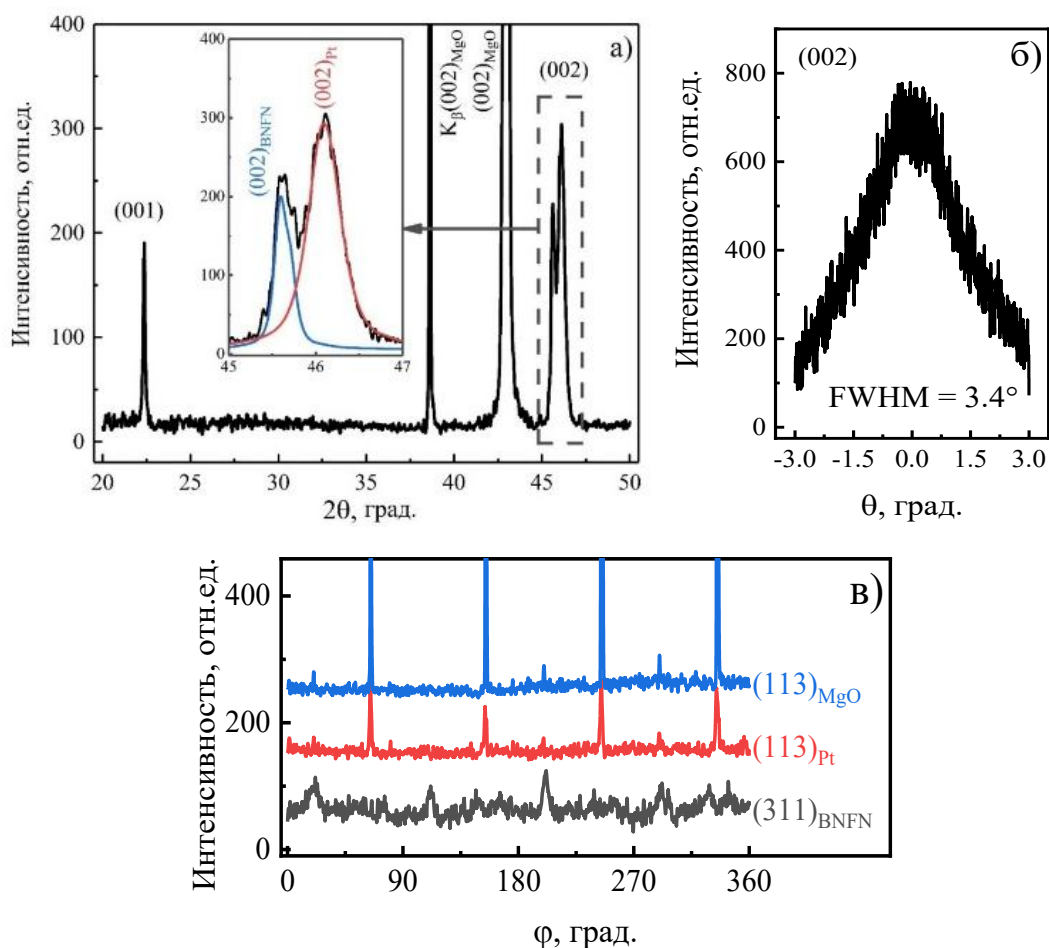


Рисунок 3.21 — Рентгенограмма гетероструктуры BNFN/Pt/MgO (а), на вставке изображена увеличенная область рефлексов (002) слоёв BNFN и Pt; кривая качания рефлекса (002) (б); ϕ -сканы рефлексов (113) слоя Pt и подложки MgO (в) [A2]

Следует отметить, что параметр c элементарной ячейки представленной тонкой плёнки BNFN составил 0.3976(1) нм, превысив значение объёмного материала на 1.35 %, а слоя Pt — 0.3938(1) нм. Указанное говорит о наличии существенной деформации растяжения в отличие от [90], где при напылении тонких плёнок $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ на Pt/MgO(100) методом ИЛО авторам не удалось достичь эпитаксиального роста «куб-на-кубе», а элементарная ячейка плёнки была повернута в плоскости на $\pm 18.5^\circ$ относительно подложки, что привело к деформации сжатия. Другим выводом, который можно сделать по результатам симметричного анализа, является совпадение направления поляризации с нормалью к поверхности. Об этом свидетельствуют смещения катионов Fe^{3+} и Nb^{5+} вдоль оси четвертого порядка в $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ [80; 82],

которые ответственны за поляризацию. Подобным образом происходит поляризация и в тонких плёнках BNFN.

Для детального изучения диэлектрических и СЭ характеристик плёнок BNFN в направлении поляризации были сформированы конденсаторные структуры Pt/BNFN/Pt. Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ плёнки BNFN, полученные в режиме охлаждения со скоростью 5 К/мин [A2], приведены на рисунке 3.22 а. При $T = (83-473)$ К значения $\varepsilon/\varepsilon_0$ плёнки BNFN приближаются к значениям $\varepsilon_{\parallel}/\varepsilon_0$ монокристаллов $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$, варьирующимся в пределах от 300 до 550 [98], и превосходят таковые для керамики, варьирующиеся в пределах от 80 до 220 [80]. Принимая во внимание, что измерения проводились вдоль полярной оси, которая в мультиферроиках $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ соответствует направлению [001] [83; 87], различия в значениях $\varepsilon/\varepsilon_0$ обусловлены анизотропией диэлектрических свойств в СЭ со структурой ТВБ [A2]. В $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, например, при КТ $\varepsilon_{\parallel}/\varepsilon_{\perp} = 2.6$ [99], а в $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ – $\varepsilon_{\parallel}/\varepsilon_{\perp} = 4.74$ [93].

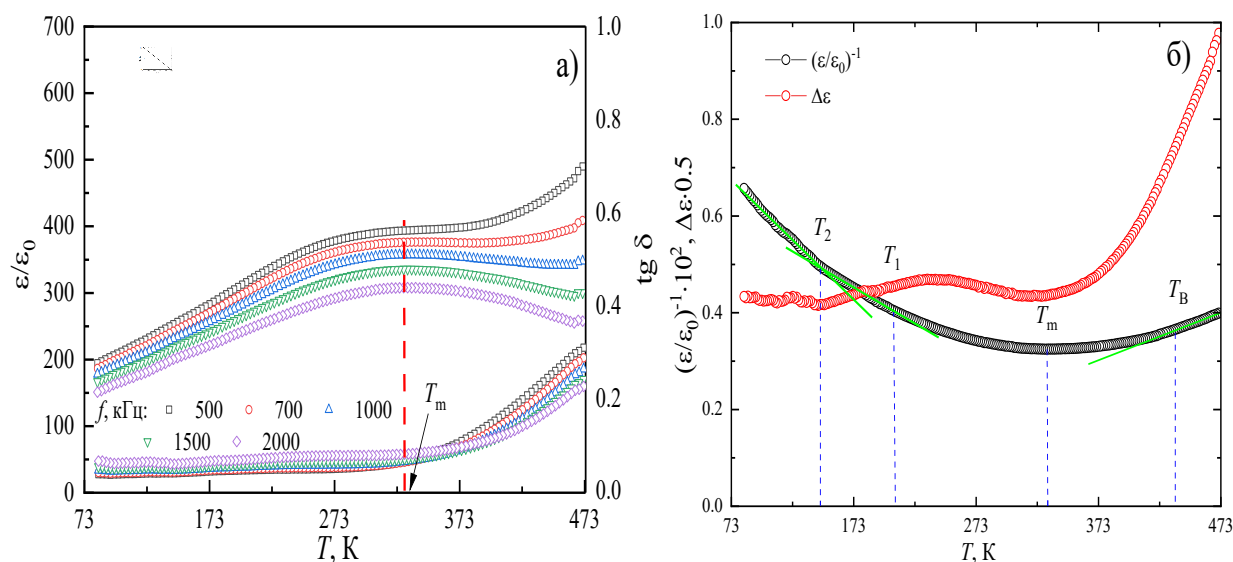


Рисунок 3.22 — Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ (а), на вставке $T(t)$; $(\varepsilon/\varepsilon_0)^{-1}(T, f = 2 \text{ МГц})$ и $\Delta\varepsilon(T)$ (б) гетероструктуры BNFN/Pt/MgO при $T = (83-473)$ К

В плёнках BNFN, подобно керамике и монокристаллам, наблюдается дисперсия $\varepsilon/\varepsilon_0$ и $\text{tg } \delta$, которая в материалах данного типа обусловлена как спецификой СЭ фазы [100], так и поляризацией Максвелла–Вагнера [86],

возникающей вследствие накопления зарядов на границах раздела. Максимальные значения $\Delta\varepsilon/\varepsilon_0$ составляют порядка 200, а $\operatorname{tg} \delta$ — около 0.35. Эти значения достигаются при температуре 473 К. По мере снижения температуры на графиках зависимостей $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ вне зависимости от f формируются размытые максимумы при 329 К и слабо выраженные изломы при 148 К [A2]. На рисунке 3.22 б зависимости $(\varepsilon/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ можно выделить четыре температурных диапазона. Только в одном из них ($T_1 < T < T_B$) зависимость $(\varepsilon/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ отличается от линейной. Учитывая, что данные аномалии не связаны с изменениями условий охлаждения образца (см. вставку к рисунку 3.22 а), можно сделать вывод о фазовых превращениях в феррониобате бария-неодима как в окрестности максимума на зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$, так и при $T = 148$ К, где наблюдается излом на кривой $(\varepsilon/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ [A2].

Исследование диэлектрических свойств плёнок BNFN при КТ в диапазоне частот $f = (200-1 \cdot 10^5)$ Гц показало наличие дисперсии относительной диэлектрической проницаемости. Наивысшее значение $\varepsilon/\varepsilon_0$ наблюдается на частоте 200 Гц и составляет 1620. С ростом частоты величина $\varepsilon/\varepsilon_0$ снижается до значения 255. В диапазоне частот $(10^5 \dots 10^6)$ Гц зависимость $\varepsilon/\varepsilon_0(f)$ выходит на плато, что связано с диэлектрической релаксацией. Максимум на зависимостях $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ (рисунок 3.23 а) и $\operatorname{tg} \delta(f)$ (рисунок 3.23 б), по-видимому, состоит из двух компонент, обусловленных различными механизмами поляризации. О протекании диэлектрической релаксации в исследуемом диапазоне частот также свидетельствует наличие дисперсии, характеризующееся дугой полуокружности на диаграмме Коула–Коула (рисунок 3.23 г). Влияние сквозной проводимости γ_{st} на измеренные значения $\varepsilon''/\varepsilon_0$ и $\operatorname{tg} \delta$ в исследуемом диапазоне частот незначительно и может быть не учтено (рисунок 3.23 в).

Для количественной оценки диэлектрических параметров и уточнения поляризационных механизмов, экспериментальные данные были аппроксимированы формулой (3.1). Теоретические параметры (таблица 3.2), рассчитанные при помощи указанного соотношения, хорошо согласуются с

экспериментальными результатами (см. рисунок 3.23 а–г). Используемая модель учитывает вклад двух релаксационных процессов с различными временами релаксации. Поэтому, вероятно, в диэлектрический отклик плёнки BNFN вклад дают два процесса недебаевского типа.

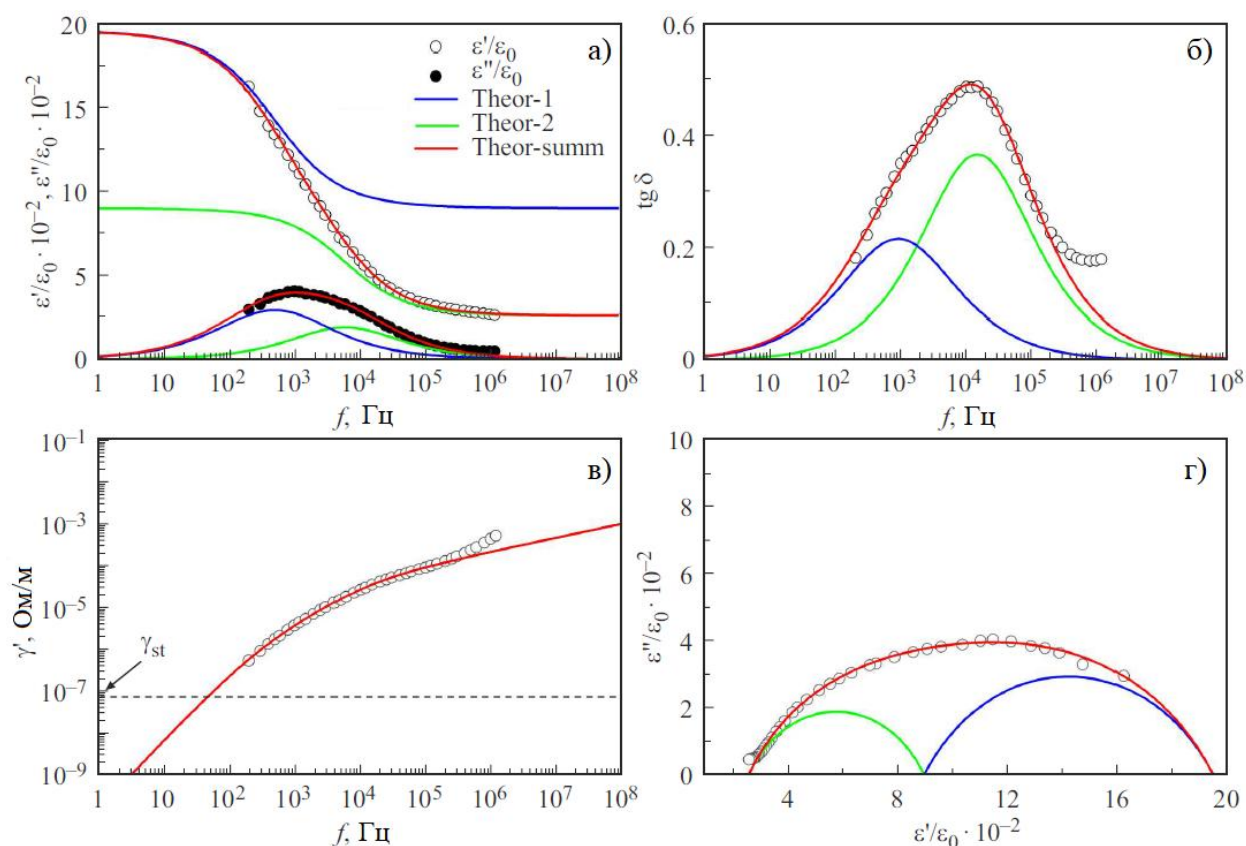


Рисунок 3.23 — Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ (а), $\operatorname{tg} \delta(f)$ (б), $\gamma'(f)$ (в) и $\varepsilon''/\varepsilon_0(\varepsilon'/\varepsilon_0)$ (г) гетероструктуры Pt/BNFN/Pt(001)/MgO(001) при КТ в интервале $f = (2 \cdot 10^2 - 1.2 \cdot 10^6)$ Гц

Таблица 3.2 — Величины параметров ε_{s1} , ε_{s2} , $\varepsilon_{\infty 1}$, $\varepsilon_{\infty 2}$, τ_1 , τ_2 , α_1 , и α_2 , полученные при аппроксимации зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(\varepsilon'/\varepsilon_0)$ гетероструктуры Pt/BNFN/Pt(001)/MgO(001) для КТ в интервале $f = (2 \cdot 10^2 - 1.2 \cdot 10^6)$ Гц, с использованием формулы (3.1)

Линия	$\varepsilon_{\infty 1}$	ε_{s1}	α_1	τ_1 , с	$\varepsilon_{\infty 2}$	ε_{s2}	α_2	τ_2 , с
теор-1	900	1950	0.35	0.002	—	—	—	—
теор-2	—	—	—	—	255	900	0.32	0.00016

Диэлектрическая релаксация тонких плёнок структуры типа ТВБ подобного состава в исследуемом диапазоне частот может быть связана как с откликом СЭ подсистемы, так и с поляризацией Максвелла–Вагнера.

Так, в работе [92] в интервале температур (80...420) К выявлены две аномалии при исследовании диэлектрических характеристик плёнок $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ ($Ln = La, Nd, Eu$). Первая возникает при высоких температурах и исчезает при отжиге плёнок в атмосфере кислорода. Авторы связывают этот эффект с поляризацией Максвелла–Вагнера. Вторая аномалия возникает при КТ и претерпевает изменения с ростом температуры, что обусловлено ФП из СЭ фазы в ПЭ. Поэтому, как было отмечено [92], данная аномалия обусловлена откликом СЭ подсистемы. Гетероструктура, исследуемая в настоящей работе, после синтеза охлаждалась до КТ в атмосфере чистого кислорода. Это позволило избежать дополнительного отжига образцов. Более того, ниже будет продемонстрировано, что СЭ фаза в плёнках BNFN реализуется именно при КТ, что позволяет установить корреляцию между наблюдаемой диэлектрической релаксацией и откликом СЭ подсистемы плёнки BNFN.

Анализируя внешний вид зависимостей $P(U)$ при КТ, следует отметить, что петли СЭ гистерезиса гетероструктуры Pt/BNFN/Pt(001)/MgO(001) демонстрируют форму, характерную для СЭ материалов, и асимметричное смещение в область отрицательных значений электрического поля (рисунок 3.24).

Указанное смещение связано с наличием внутреннего поля в плёнке BNFN, которое обуславливает её спонтанную поляризацию, направленную перпендикулярно плоскости плёнки от подложки. На основе полученных результатов определены значения параметров P_r и E_c , которые составили 4.08 мкКл/см^2 и 17 кВ/см соответственно (таблица 3.3). Представленные значения демонстрируют соответствие аналогичным параметрам для c -ориентированных гетероструктур BNFN/Pt(111)/Si(001) [87], превосходя таковые в случае гетероструктур BNFN/Pt(001)/MgO(001) [90].

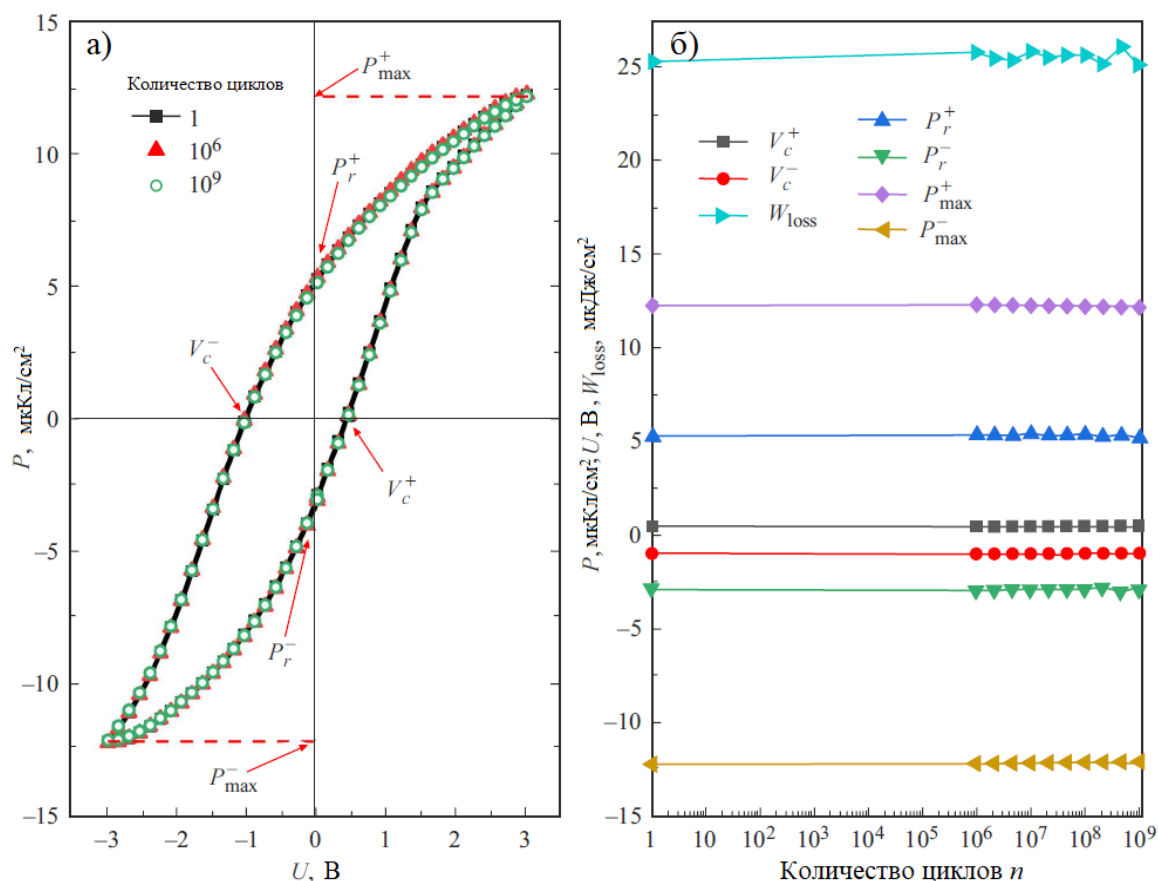


Рисунок 3.24 — Зависимости $P(U)$ при $f = 180$ Гц (а) и поляризационных характеристик гетероструктуры Pt/BNFN/Pt(001)/MgO(001) как функции количества циклов переключения (б)

Таблица 3.3 — СЭ параметры плёнки BNFN при КТ

Номер цикла	1	10^6	10^9
V_c^+ , В	0.42	0.43	0.43
V_c^- , В	-1.03	-1.04	-1.02
P_r^+ , мкКл/см^2	5.26	5.34	5.14
P_r^- , мкКл/см^2	-2.90	-2.97	-2.91
P_{max}^+ , мкКл/см^2	12.24	12.23	12.22
P_{max}^- , мкКл/см^2	-12.24	-12.23	-12.22
W_{loss} , мкДж/см^2	25.27	25.8	25.28

Кроме того, было обнаружено, что многократные циклы переполаризации исследуемой плёнки вплоть до 10^9 циклов при частоте

электрического поля 10^6 Гц (рисунок 3.24 б) не приводят к существенной деградации её СЭ свойств [A2], чего нельзя сказать о плёнке BNFN, представленной в работе [90].

Результаты исследования зависимостей $P(U)$ плёнки BNFN в интервале $T = (83\text{--}373)$ К (рисунок 3.25) свидетельствуют о том, что отмеченные фазовые превращения связаны с двумя ФП: ПЭ→СЭ и СЭ→СЭ. При температуре, превышающей 313 К, зависимости $P(U)$ в малых полях имели форму, близкую к линейной. Однако, при увеличении приложенного напряжения проведение измерений становилось затруднительным из-за возрастания электропроводности плёнки. При $T = 313$ К зависимость $P(U)$ имела форму вытянутой пели с параметрами $P_{\max} = 31$ мкКл/см², $P_r = 3.768$ мкКл/см², $U_c = 0.68$ В. С понижением температуры происходило расширение петель $P(U)$, при этом значения U_c возрастали с 0.68 до 20.20 В, а P_r — с 3.768 до 32.58 мкКл/см² [A2]. Значение P_{\max} достигало своего пика при $T = 173$ К, после чего начинало снижаться (таблица 3.4).

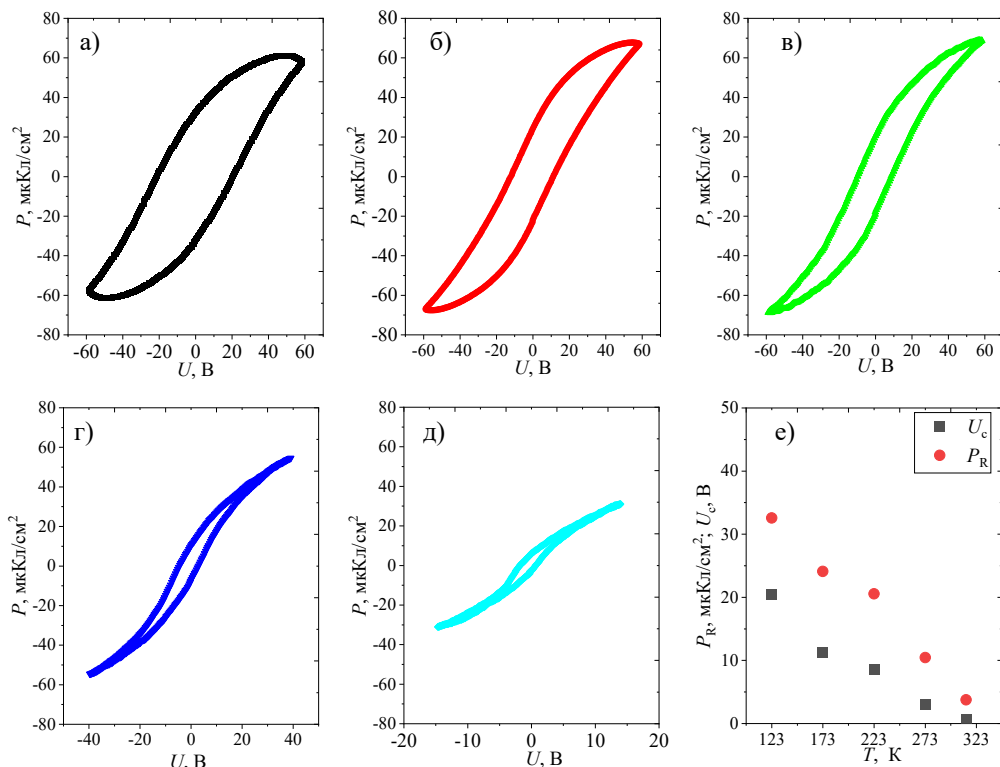


Рисунок 3.25 — Зависимости $P(U)$ для $f = 1$ кГц при температурах 123 К (а), 173 К (б), 223 К (в), 273 К (г), 313 К (д); $P_r(T)$ и $U_c(T)$ (е) гетероструктуры Pt/BNFN/Pt(001)/MgO(001) [A2]

Таблица 3.4 — СЭ параметры плёнки BNFN в зависимости от температуры [A2]

T, K	V_c^+, B	V_c^-, B	$P_r^+, \text{мкКл/см}^2$	$P_r^-, \text{мкКл/см}^2$	$P_{\text{max}}^+, \text{мкКл/см}^2$	$P_{\text{max}}^-, \text{мкКл/см}^2$
123	20.45	-21.39	32.58	-31.73	57.97	-57.97
173	11.24	-12.07	24.11	-22.10	67.06	-67.06
223	8.57	-9.95	20.53	-17.86	68.73	-68.73
273	2.97	-4.59	10.44	-7.57	54.58	-54.58
313	0.67	-1.81	3.77	-3.53	31.05	-31.05

Результаты исследования [A2], с одной стороны, демонстрируют, что при растяжении плёнок BNFN в направлении $00l$ происходит деформация элементарной ячейки, приводящая к возникновению СЭ фазы даже при КТ. С другой стороны, исследование показывает, что для фазового состава и СЭ свойств плёнок BNFN значимым является как способ их получения, так и технологические условия.

Таким образом, представленные выше результаты указывают на то, что при понижении температуры в плёнке BNFN в диапазоне от 206 К до 433 К происходит отклонение от закона Кюри–Вейса и начинается размытый ФП ПЭ→СЭ. Это согласуется с результатами наших предыдущих исследований плёнок BNFN толщиной около 300 нм [101]. Вследствие того, что T_m не зависит от f , можно заключить, что наноразмерные плёнки BNFN относятся к обычным СЭ. Однако, из-за деформации элементарной ячейки и проявления размерных эффектов, размытие ФП в таких плёнках было более выраженным, чем в объёмной керамике [102]. Ранее упоминалось, что за полярную фазу в $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ отвечает смещение катионов Fe^{3+} и Nb^{5+} .

В ПЭ фазе материалам присуща пространственная группа $P4/mbm$. Температура упорядочения, СЭ характеристики и особенности их проявления определяются типом и концентрацией редкоземельного катиона в четырёхугольных каналах. Например, в $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ по мере

увеличения концентрации Pr происходит переход СЭ→СЭР [83]. По данным диэлектрической спектроскопии все монокристаллы $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ ($Ln = Eu^{3+}, Sm^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}, La^{3+}$) являются СЭР [82]. В ряду керамических материалов лишь $Ba_2PrFeNb_4O_{15}$ и $Ba_2LaFeNb_4O_{15}$ обладают свойствами релаксоров [82]. Керамика BNFN, не содержащая вакансий в четырёхугольных каналах, обладает температурой Кюри, равной примерно 333 К [82; 83]. Монокристаллы BNFN, содержащие вакансии в количестве около 24 %, представляют собой СЭР с $T_m = 190$ К при $f = 10^6$ Гц [82]. Эти результаты косвенно свидетельствуют в пользу того, что в полученных нами плёнках BNFN отсутствуют вакансии в четырёхугольных каналах [A2]. При дальнейшем понижении температуры в окрестности 148 К происходит ФП между различными СЭ фазами. В монокристаллах и керамиках BNFN при данных температурах фазовые превращения не зарегистрированы.

В результате размытия области ФП СЭ→ПЭ в плёнках BNFN были зафиксированы достаточно узкие петли диэлектрического гистерезиса при КТ. При приложении внешнего поля к мультиферроику энергия системы накапливается и в дальнейшем выделяется в виде полезной энергии во время разрядки, при этом часть энергии рассеивается и выделяется в виде тепла в процессе переключения. В этом случае используется характеристика [103]:

$$W_{st} = \int_{P_R}^{P_{max}} EdP, \quad W_{re} = \int_{P_{max}}^{P_R} EdP, \quad (3.7)$$

где W_{st} — энергия, накопленная во время зарядки;

W_{re} — восстановленная полезная энергия;

P_R — остаточная поляризация;

P_{max} — максимальная поляризация при пиковом значении эклектического поля;

E — приложенное электрическое поле.

Гистерезисные потери энергии рассчитываются как $W_{loss} = W_{st} - W_{re}$, а энергоэффективность как $\eta = (W_{re}/W_{st}) \cdot 100\%$ [103]. Результаты

выполненных расчётов показали, что для исследуемой плёнки BNFN характерны следующие параметры [A2]:

при $T = 273$ К: $W_{\text{loss}} = 3.401$ Дж/см³, $W_{\text{st}} = 14.122$ Дж/см³, $\eta = 76$ %;

при $T = 313$ К: $W_{\text{loss}} = 0.540$ Дж/см³, $W_{\text{st}} = 2.843$ Дж/см³, $\eta = 81$ %.

Явно, что в плёнках BNFN получение достаточно высоких значений поляризации и низких коэрцитивных полей приводит к достижению высоких показателей энергоэффективности [A2], сравнимых с таковыми для антисегнетоэлектриков и СЭР со структурой типа перовскита [103].

Принимая во внимание всё вышесказанное, было проведено дополнительное исследование топографии поверхности плёнок BNFN методом АСМ в режиме СМП (рисунок 3.26 а). Поверхность плёнки BNFN демонстрирует высокую степень однородности, что подтверждается наличием чётко различимых кристаллитов, характеризующихся разнообразием морфологических форм, варьирующихся от округлых до трапециевидных. В исследуемых плёнках BNFN не было обнаружено инородных включений. Шероховатость поверхности в среднем составила 5.7 нм. Количественная оценка латерального размера зёрен осуществлялась методом автокорреляционной функции [104], аналогичным предложенному в [105]. На основании анализа двумерного представления автокорреляционной функции (рисунок 3.26 б), можно сделать вывод о том, что средний латеральный размер кристаллитов — около 145 нм.

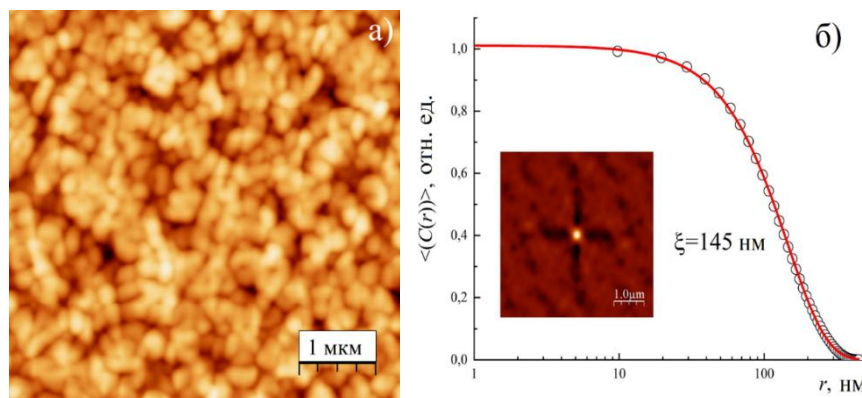


Рисунок 3.26 — Топография поверхности плёнки BNFN (а); двумерное представление автокорреляционной функции топографии плёнки BNFN и её зависимость от значений среднего размера кристаллитов (б)

Для образцов плёнок BNFN наблюдается отрицательный вертикальный пьезоотклик (рисунок 3.27). Такая направленность вектора поляризации от подложки к плёнке коррелирует с результатами исследования зависимостей $P(U)$.

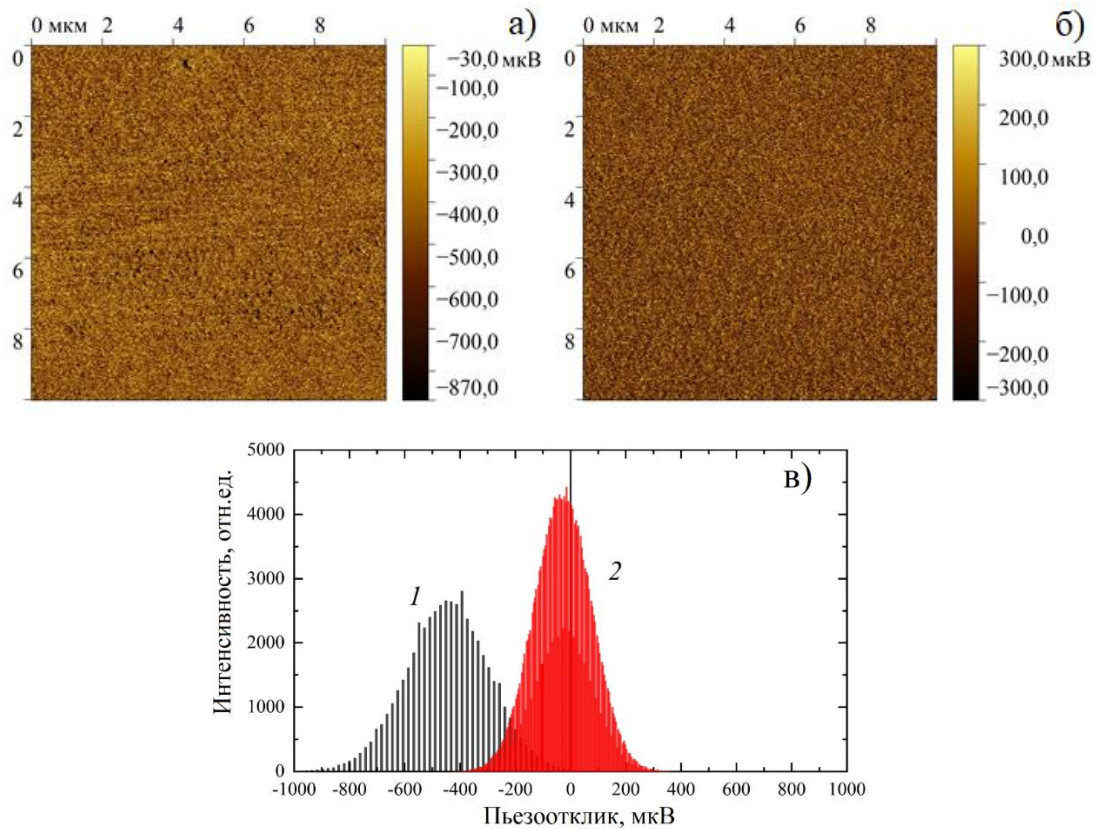


Рисунок 3.27 — Карты распределения вертикальной (а) и латеральной (б) компоненты пьезоотклика и их распределение интенсивности (в), где 1 — вертикальная, 2 — латеральная компоненты

Гистограмма распределения латерального сигнала пьезоотклика плёнки BNFN демонстрирует явную симметрию относительно значения 0 мкВ. Более того, значительная доля пикселей на гистограмме сосредоточена именно в области нулевого значения, указывая на доминирующую ориентацию поляризации, соответствующую c -направлению плёнки BNFN. В латеральной плоскости наблюдается лишь незначительное отклонение вектора поляризации от этого преимущественного направления. Таким образом, возникновение внутреннего электрического поля и поляризации в тонких плёнках BNFN обусловлено комплексным взаимодействием двумерных механических напряжений, индуцированных подложкой [106], в процессе их

роста. В результате комплексного исследования изображений рельефа, а также вертикального и латерального пьезооткликов, было установлено отсутствие признаков наличия включений несегнетоэлектрических фаз, о которых упоминалось в работах [92; 104; 107], что согласуется с результатами РДА.

Детально была изучена релаксация поляризованных областей плёнки BNFN, предварительно сформированных в режиме СМП при напряжении ± 10 В (рисунок 3.28). В плёнках BNFN наблюдается влияние внутреннего поля, проявляющееся в ускоренной релаксации отрицательно заряженной области по сравнению с положительно заряженной. Время релаксации отрицательно заряженной области составляет 780 с, а положительно заряженной — 1140 с. В обоих случаях наблюдается устойчивое сохранение остаточной наполяризованности на протяжении продолжительного временного интервала.

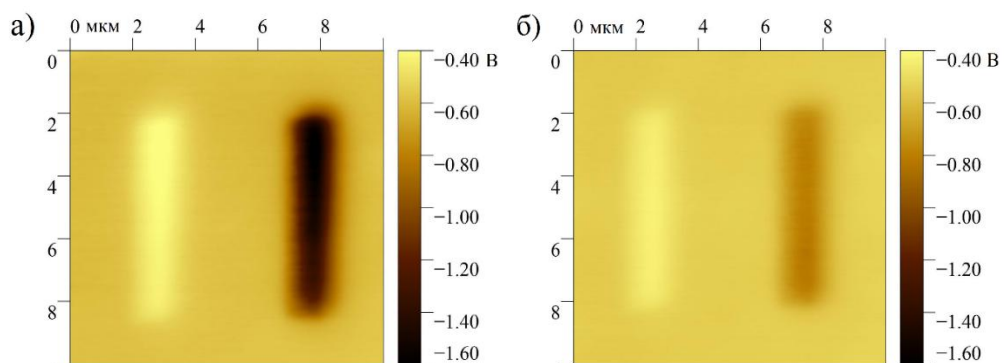


Рисунок 3.28 — Карта распределения поверхностного потенциала плёнки BNFN после поляризации при ± 10 В через 1380 с (а) и 8160 с (б)

Таким образом, можно обозначить некоторые промежуточные выводы. Гетероструктуры BNFN/Pt(001)/MgO(001) *c*-ориентированны, однофазны и беспримесны согласно результатам РДА и СЗМ. Поверхность плёнок BNFN отличается высокой однородностью и низкой шероховатостью. Размер кристаллитов составляет около 145 нм. В плёнке BNFN было зафиксировано изменение элементарной ячейки вдоль полярной оси относительно объёмного материала, которое составило 1.35 %. Это привело к проявлению СЭ свойств при КТ ($P_r = 4.08$ мкКл/см² и $E_c = 17$ кВ/см). Примечательно, что даже после 10^9 циклов переключения СЭ параметры плёнки практически не ухудшились.

В процессе исследования диэлектрических и СЭ характеристик плёнок BNFN в диапазоне температур от 83 К до 473 К было обнаружено, что при снижении температуры в материале происходят два ФП [A2]. Первый переход, ПЭ→СЭ, происходит в интервале температур от 206 К до 433 К, а второй, СЭ→СЭ, — при температуре 148 К.

В области температур, близких к 148 К, наблюдается уменьшение величины P_{\max} . Это позволяет предположить, что в этой области температур происходит ФП в СЭ фазу с компонентой поляризации, ориентированной в плоскости сопряжения плёнка–подложка. Исследование изменений величины ϵ'/ϵ_0 плёнки BNFN в диапазоне частот от 200 до $1.2 \cdot 10^6$ Гц при комнатной температуре позволило выявить два релаксационных процесса, обуславливающих диэлектрическую дисперсию материала.

Исследования пьезоотклика плёнки BNFN в вертикальном и латеральном направлениях выявили, что поляризация в ней преимущественно ориентирована вдоль оси c , а разориентация вектора поляризации в латеральной плоскости незначительна.

Исследование зависимостей $P(U)$ выявило, что при температурах от 273 К до 313 К плёнки BNFN демонстрируют высокую энергоэффективность, превышающую 76 %. Это указывает на их потенциал для применения в устройствах аккумулирования энергии [A2].

Результаты исследования керамик и тонкоплёночных гетероструктур на основе феррониобата бария-неодима позволили сформулировать **второе научное положение:**

2. Тонкие плёнки состава $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ со структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы на подложках Pt(001)/MgO(001) в сопоставлении с керамикой и монокристаллом исходного состава при температурах выше комнатной обладают сегнетоэлектрической поляризацией и высокой энергоэффективностью, что обусловлено смещением температуры фазового перехода сегнетоэлектрик → параэлектрик в область высоких

температур и отсутствием в плёнках примесных фаз $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и различных модификаций оксида железа.

4 Тонкие плёнки сегнетоэлектрика-релаксора ниобата бария-стронция $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$: структура и свойства

В данном разделе представлены результаты РДА, исследования наноструктуры и морфологии поверхности, а также диэлектрических, сегнетоэлектрических и оптических свойств тонких плёнок ниобата бария-стронция конгруэнтного состава SBN61, нанесённых на подложки MgO и Pt/MgO.

4.1 Структура и морфология поверхности плёнок $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{MgO}$

В научной литературе практически не представлены данные о влиянии толщины плёнок $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ на структурные характеристики. Однако, это представляет интерес как в теоретическом, так и в практическом плане, поскольку позволяет глубже понять, как размерные эффекты воздействуют на свойства структур ТВБ, и определить оптимальную толщину плёнки в зависимости от области применения. Далее будут приведены результаты исследования структуры и особенностей роста тонких плёнок SBN61 на подложках MgO(001) при КТ. Толщина плёнок варьировалась от 30 до 630 нм.

На рисунке 4.1 представлены результаты РДА гетероструктуры SBN61/MgO(001). Во всех изученных гетероструктурах не было обнаружено никаких признаков присутствия примесных фаз [A21, A45], о которых сообщалось в [108]. При помощи ϕ -сканирования отражений (221) и (311) плёнок SBN61 (рисунок 4.2) установлено, что они выросли эпитаксиально. На ϕ -скане рефлекса (221) плёнки наблюдаются восемь линий, в то время как на (311) присутствуют 12 линий, из которых четыре рефлекса характеризуются высокой интенсивностью, а восемь — низкой. Подобное распределение интенсивностей рефлексов (221) и (311) плёнки SBN61 можно интерпретировать как следствие существования двух ориентационных доменов в структуре плёнки (рисунок 4.3) [A3].

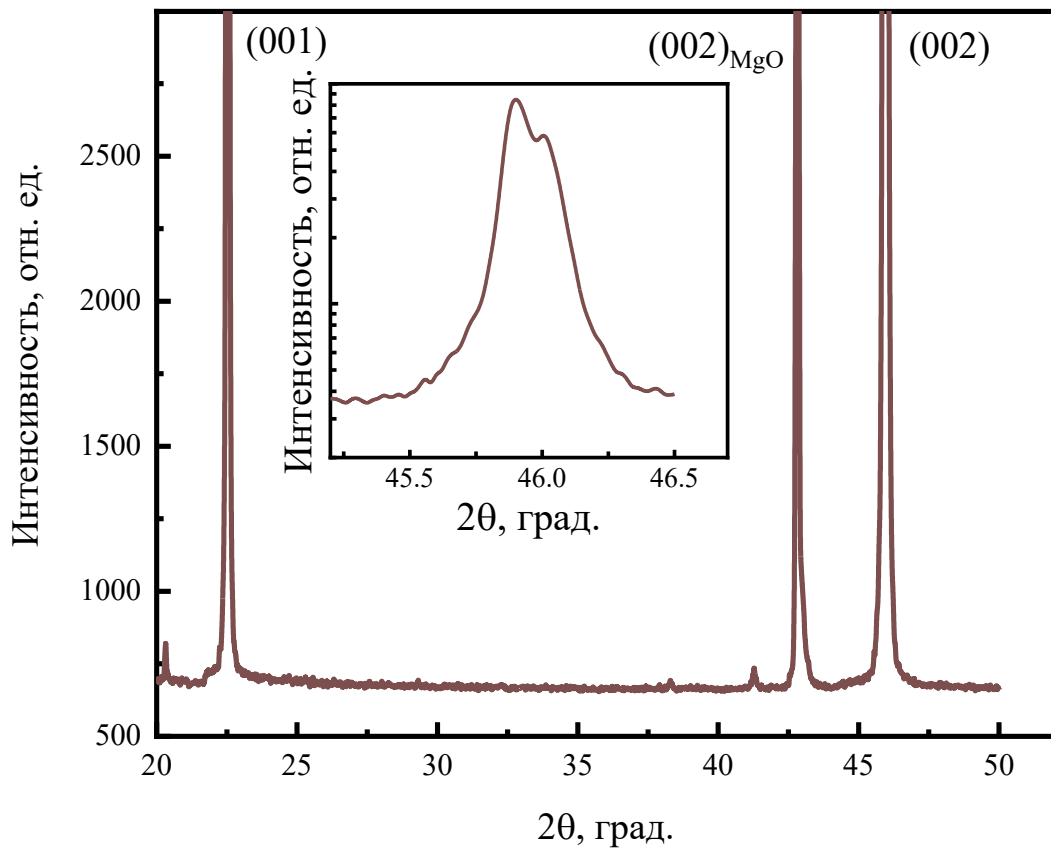


Рисунок 4.1 — Рентгенограмма плёнки SBN61/MgO толщиной 630 нм; на вставке — рефлекс (002)

При сопоставлении угловых положений рефлексов ϕ -сканов плёнки SBN61 с угловыми положениями рефлексов (113) подложки MgO было выявлено, что кристаллографические оси [001] данных ориентационных доменов плёнок развёрнуты симметрично относительно оси [001] подложки на углы $+18.4^\circ$ и -18.4° [A3], как и в случае плёнок BNFN. Исследование величин интенсивности линий, соответствующих каждому из двух типов ростовых доменов, указывает на то, что их количество в полученных плёнках SBN61 сопоставимо.

Для обоих ориентационных доменов $\pm 18.4^\circ$ параметры кристаллической решётки c идентичны, а параметры решётки a и b в плоскости сопряжения равны между собой. Для всех плёнок SBN61 величина вертикальной разориентировки не превышает 1° , а азимутальной — менее 3° .

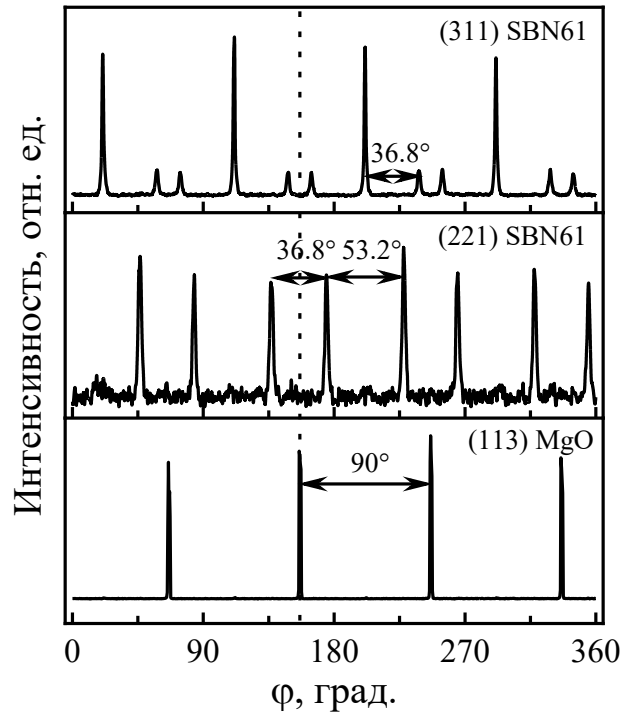


Рисунок 4.2 — Рентгенограммы ϕ -сканирования рефлексов (221), (311) плёнки SBN61 и (113) подложки MgO

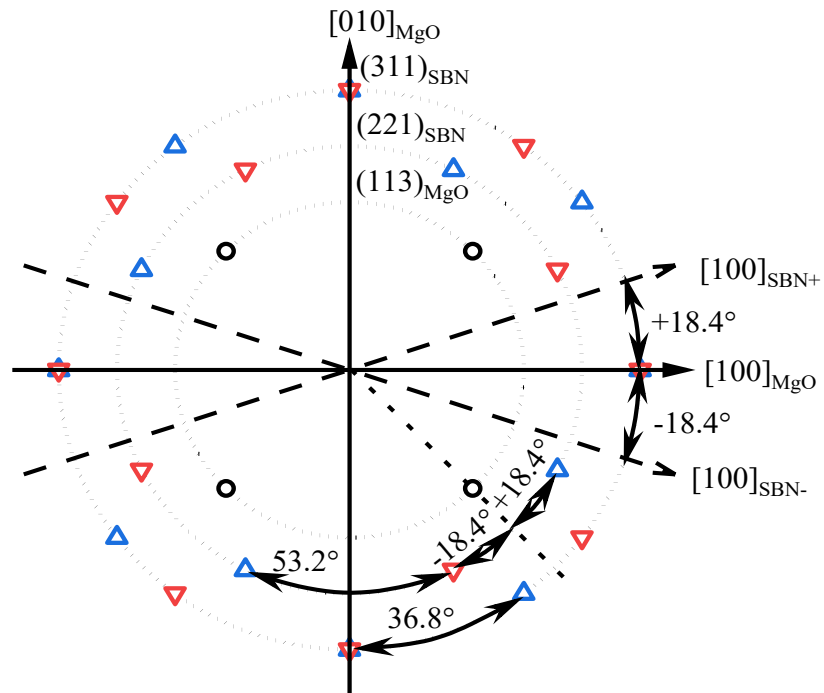


Рисунок 4.3 — Схема относительной ориентации рефлексов (211) плёнки SBN61 (треугольники) и (113) подложки MgO (кружки): SBN+ (\blacktriangle) соответствует ориентационным доменам с разориентировкой $+18.43^\circ$, SBN- (\blacktriangledown) соответствует -18.43°

Явление возникновения разнообразных ориентационных доменов, находящее своё объяснение в специфике согласования кристаллических решёток плёнки и подложки [108], отражено в большинстве научных трудов, которые посвящены характеристикам плёнок $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ на подложках MgO [109]. В работах [99; 108; 110–112] были приведены некоторые варианты ориентаций кристаллографической оси [100]SBN относительно оси [100]MgO: 0° , $\pm 18.43^\circ$, $\pm 30.96^\circ$ в плоскости сопряжения при условии эпитаксиального роста плёнок $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ на MgO(001) с ориентацией вдоль полярной оси [001] в направлении перпендикуляра к плоскости подложки (ось [001] MgO). В целом, эти закономерности подтверждаются экспериментальными результатами различных научных групп, в том числе и в ходе данного исследования. Однако, в рамках применяемых нами регламентов и методологии получения плёнок SBN61 их истинная структура характеризуется наличием ориентационных доменов, которые повёрнуты относительно осей подложки только на $\pm 18.4^\circ$.

Анализ (00 l) рефлексов плёнок выявил зависимость сдвига положения максимумов от толщины плёнки [A3], что указывает на уменьшение параметра c с увеличением толщины плёнки. Этот факт наглядно представлен на рисунке 4.4.

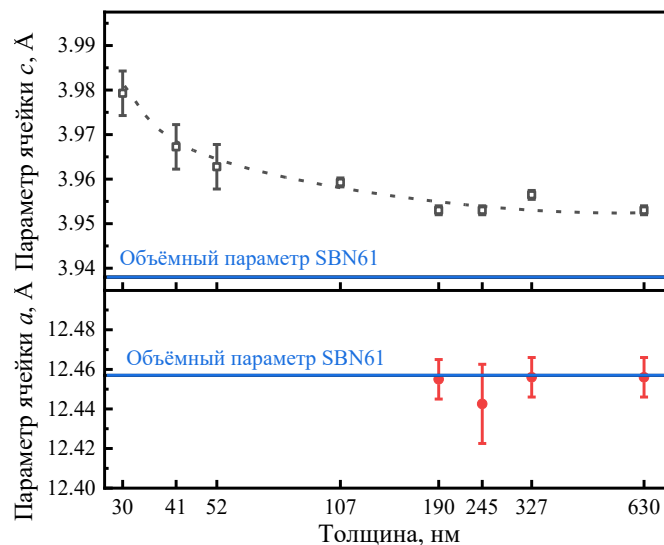


Рисунок 4.4 — Зависимость параметров элементарных ячеек c и a плёнок SBN61 от их толщины [113]

При толщине плёнки, равной 190 нм, достигается минимальное значение параметра c . Увеличение же толщины до 630 нм не влечёт за собой значительных изменений параметра c . Параметр a в плоскости сопряжения подложка–плёнка был измерен исключительно для плёнок, толщина которых превышала 190 нм, с применением асимметричной геометрии съёмки. Выявлено, что при варьировании толщины плёнки в диапазоне от 190 до 630 нм значение параметра a остаётся неизменным и составляет 12.45 Å. Из сопоставления полученных параметров элементарной ячейки с параметрами объёмного образца ($a = 12.456$ Å; $c = 3.936$ Å) [114] становится очевидным, что элементарная ячейка плёнки SBN61 практически не деформирована в плоскости сопряжения и вытянута вдоль оси c [A3].

В плёнках, имеющих толщину более 190 нм, кристаллическая структура практически не претерпевает деформаций в плоскости сопряжения и растягивается вдоль полярной оси c . При этом деформация элементарной ячейки не превышает 0.4 %. По мере уменьшения толщины плёнки деформация в направлении, перпендикулярном плоскости подложки, возрастает и приближается к значению близкому к 1 % для плёнки толщиной 30 нм [A3]. В ходе обработки экспериментальных данных с применением уравнения Стокса–Уилсона [115] было установлено, что микродеформация слоя SBN61 имеет тенденцию к увеличению при уменьшении толщины плёнки. Так, для плёнки толщиной 630 нм микродеформация равна 0.001, а для плёнки 30 нм — 0.007. Это свидетельствует о повышении степени дефектности плёнки SBN61. Принимая во внимание результаты исследований c -ориентированных плёнок $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, а также работ, посвящённых монокристаллам [116], можно ожидать, что в гетероструктурах SBN61/MgO произойдут изменения свойств. В частности, можно ожидать увеличения оптической анизотропии [116] и повышения температуры СЭ ФП.

Поверхность плёнок SBN61 характеризуется низкой шероховатостью, которая по мере увеличения толщины плёнки возрастает [117]. Для плёнки

толщиной 630 нм на рисунках 4.5 и 4.6 приведены результаты исследования морфологии поверхности [A12].

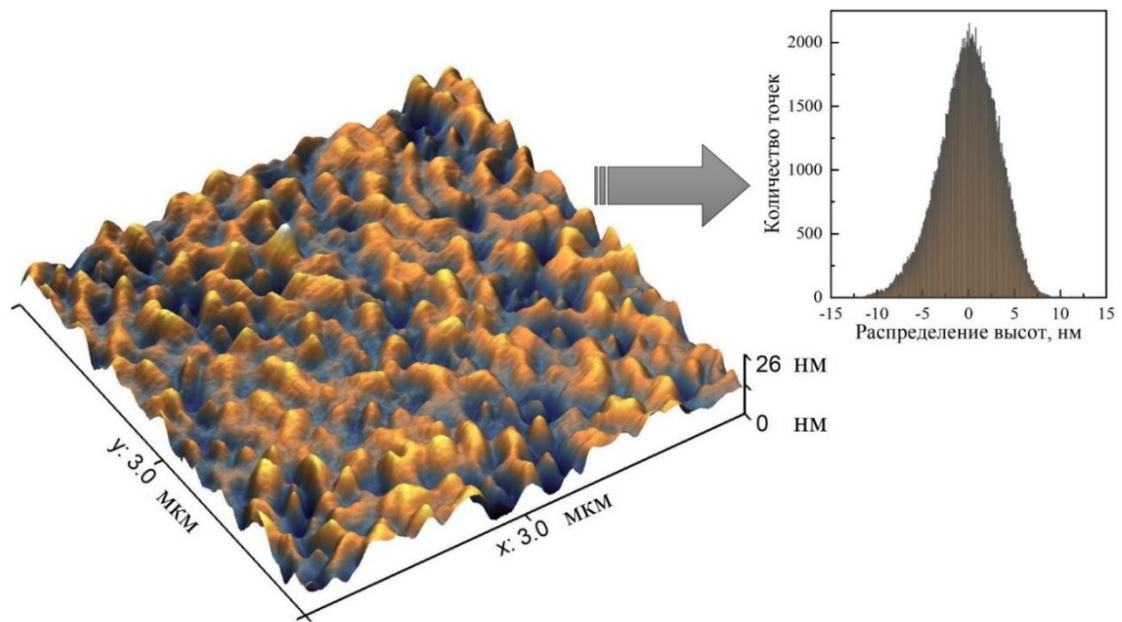


Рисунок 4.5 — Трёхмерное изображение фрагмента поверхности гетероструктуры SBN61/MgO размером 3×3 мкм², на вставке — гистограмма распределения высот на анализируемом участке

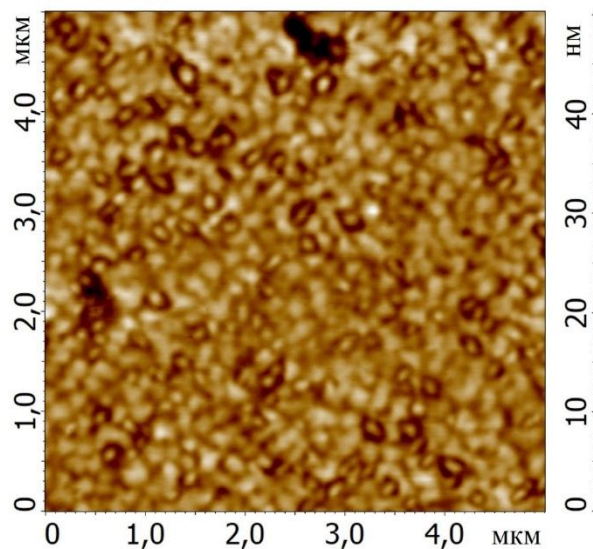


Рисунок 4.6 — Топография поверхности гетероструктуры SBN61/MgO размером 5×5 мкм²

Визуальный анализ свидетельствует об отсутствии в плёнке каких-либо посторонних включений, каверн или пор, а также иных дефектов поверхности. Её поверхности свойственен зернистый рельеф с перепадом высот, составляющим около 26 нм, и средним размером ростовых блоков, равным

ориентировочно 130 нм. Значение среднеквадратичной шероховатости поверхности составляет 3.2 нм, что соответствует менее 0.5 % от общей толщины образца. Признаков, указывающих на наличие именно блочной структуры, сформированной выявленными ориентационными доменами, не было обнаружено [A12].

Результаты исследования поверхности плёнки SBN61 свидетельствуют о реализации островкового механизма роста Фольмера–Вебера [118], при котором на поверхности подложки MgO(001) происходит кристаллизация трёхмерных зародышей, которые впоследствии разрастаются, образуя сплошную плёнку [102]. Этот процесс приводит к формированию ростовых доменов, что было подтверждено результатами РДА.

Таким образом, можно сделать некоторые предварительные заключения. Обнаружено, что тонкие монокристаллические плёнки SBN61/MgO, обладают ориентационными доменами, кристаллографические оси которых располагаются симметрично относительно оси [001] подложки под углами $+18.4^\circ$ и -18.4° . Толщина плёнок варьировалась в диапазоне от 30 до 630 нм. Исследование корреляции характеристик плёночных структур от их толщины позволило выявить критическую толщину, равную 190 нм. Эта особенность, по-видимому, обусловлена спецификой строения ниобатов бария-стронция, которая проявляется в наличии пустот и вероятностном заполнении катионами бария и стронция структурных позиций. Деформация плёнки зависит от толщины ниже критической в направлении, перпендикулярном плоскости подложки, возрастая и достигая примерно 1 %. Зависимость же деформации плёнки от толщины выше критической не наблюдалась. Микродеформация плёнок SBN61 уменьшается с 0.007 до 0.001 с увеличением толщины слоя от 30 до 630 нм, что указывает на уменьшение их степени дефектности [A3].

Результаты АСМ в сочетании с данными РДА указывают на рост плёнок по механизму Фольмера–Вебера, их высокое структурное совершенство и зернистую структуру без посторонних включений, пустот или иных дефектов.

4.2 Диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства плёнок $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{Pt}/\text{MgO}$

Невзирая на обилие исследований, посвященных выявлению принципов формирования электрофизических свойств плёнок ниобатов бария-стронция, в научной литературе нередко встречаются разногласия относительно температур ФП в сравнении с объёмным материалом. В свете вышеизложенного, актуальным представляется установление закономерностей формирования диэлектрических и СЭ свойств, а также температур ФП в плёнках SBN61, для изучения которых были получены образцы плёнок SBN61 толщиной ~ 1 мкм на подложках Pt(001)/MgO(001).

В результате РДА гетероструктуры SBN61/Pt(001)/MgO(001) были идентифицированы исключительно линии (00 l), соответствующие плёнке SBN61, слою Pt и подложке MgO, что подтверждает отсутствие посторонних примесей. Анализ φ -сканов отражений (221) слоя SBN61 относительно положений максимумов отражений (113) MgO выявил формирование ориентационных доменов типа $\pm 18.4^\circ$, как это происходит и при непосредственном напылении SBN61 и BNFN на MgO(001).

В плёнке SBN61/Pt(001)/MgO(001) обнаружены СЭ свойства при КТ посредством измерения $P(E)$ зависимостей (рисунок 4.7). Зависимости $P(E)$ демонстрировали форму петли гистерезиса типичную для СЭ материалов. В области слабых электрических полей наблюдалась асимметрия петли, однако, при увеличении напряжённости электрического поля асимметрия постепенно нивелировалась, и петля приближалась к симметричной форме. По мере увеличения амплитуды электрического поля наблюдалась тенденция к росту значений величин P_R , P_{\max} и E_C . При значении E , равном 70 кВ/см, эти величины достигали значений 6.13 мкКл/см², 19.36 мкКл/см² и 23.06 кВ/см соответственно.

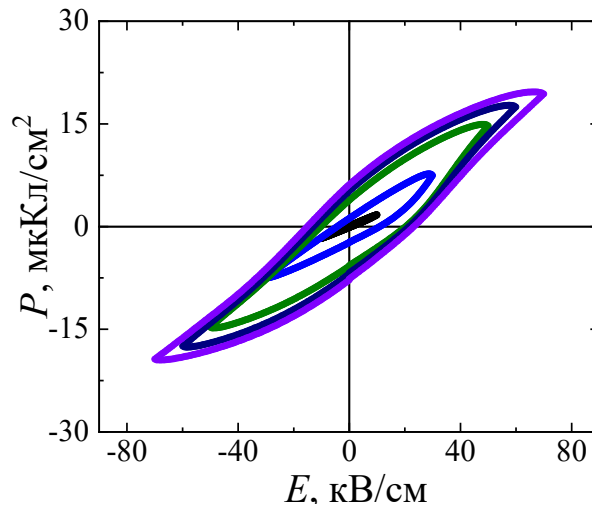


Рисунок 4.7 — Зависимости $P(E)$ гетероструктуры SBN61/Pt(001)/MgO(001)

В условиях приложения электрического поля с напряжённостью, превышающей порог в 70 кВ/см, электропроводность стала значимым фактором, оказывающим влияние на процесс измерения. Данное явление привело к ряду нежелательных эффектов, таких как скругление концов петель гистерезиса, пробой и деградация электродов, усложнившим проведение эксперимента и корректную оценку параметров, включая P_R , P_{\max} и E_C . Вследствие этого, мы не смогли корректно определить вид зависимостей $P(E)$ при температуре выше 395 К. На рисунке 4.8 наглядно продемонстрирована зависимость параметра P_R от температуры T для плёнки SBN61. Становится очевидным, что ФП в ПЭ фазу происходит при температурах, превышающих 395 К.

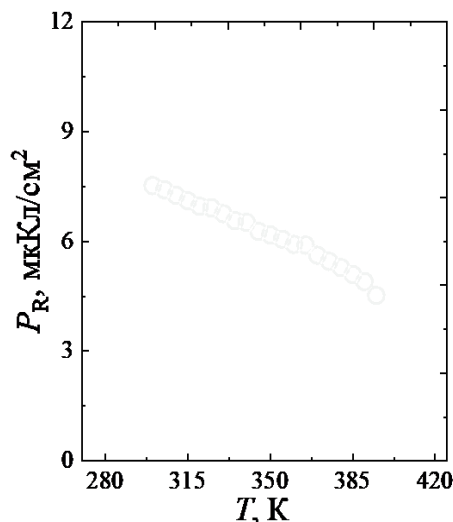


Рисунок 4.8 — Зависимость P_R плёнки SBN61 в интервале $T = (300-395)$ К

На рисунке 4.9 представлены результаты исследования диэлектрических свойств плёнки SBN61 при температурах в диапазоне от 100 К до 500 К.

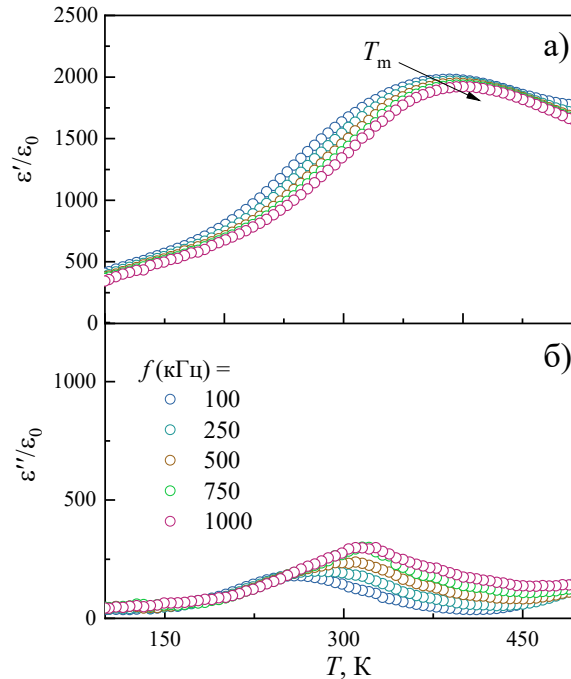


Рисунок 4.9 — Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(T, f)$ (а) и $\epsilon''/\epsilon_0(T, f)$ (б) плёнки SBN61

В образце фиксировались изменения величин ϵ'/ϵ_0 и ϵ''/ϵ_0 в зависимости от температуры и частоты, характерные для СЭР. На зависимостях $\epsilon'/\epsilon_0(T, f)$ плёнки SBN61 наблюдается проявление максимумов, демонстрирующих тенденцию к смещению в область более высоких температур с увеличением частоты, при температуре T_m в области размытого ФП из СЭ в ПЭ состояние.

Зависимость $T_m(f)$ успешно описывается законом Фогеля–Фулчера [119]:

$$f = f_0 \cdot \exp[E_a / (k \cdot (T_m - T_{VF}))], \quad (4.1)$$

где f_0 — частота попыток преодоления потенциального барьера E_a ;

k — постоянная Больцмана;

T_{VF} — температура Фогеля–Фулчера, трактуемая как температура «статического замораживания» электрических диполей или перехода в состояние дипольного стекла [A5].

Результаты аппроксимации по закону Фогеля–Фулчера приведены на рисунке 4.10, а рассчитанные значения параметров f_0 , E_a и T_{VF} — в таблице 4.1.

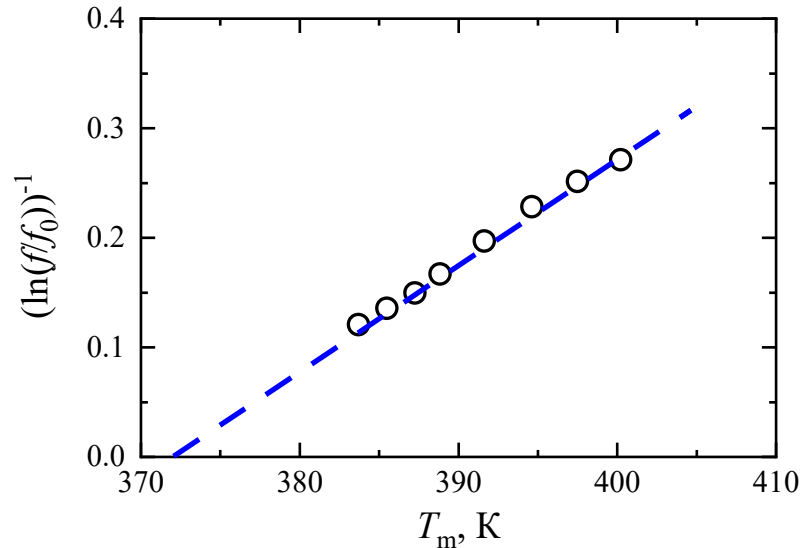


Рисунок 4.10 — Иллюстрация выполнения закона Фогеля–Фулчера в плёнке SBN61

Таблица 4.1 — Величины параметров при аппроксимации зависимости $T_m(f)$ плёнки SBN61 с использованием формулы (4.1) в сравнении с объёмными материалами

	f_0 , Гц	E_a , эВ	T_{VF} , К	T_B , К	Ссылка
Монокристалл	$14 \cdot 10^9$	0.023	330	388	[120]
Керамика	$2.4 \cdot 10^8$	0.009	326	378	[121]
Плёнка	$4 \cdot 10^7$	0.009	372	455	Данная работа

Наши результаты демонстрируют, что значения T_{VF} , полученные для исследуемого состава $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, превышают аналогичные показатели для монокристалла [120] и керамики [121]. Это указывает на доминирующую роль механизма, связанного с динамикой полярных нанобластей [120], в формировании диэлектрического отклика в области размытого ФП (СЭ→ПЭ) данного материала, независимо от его твердотельного состояния. Из зависимости $(\epsilon'/\epsilon_0)^{-1}(T)$, представленной на рисунке 4.11, можно сделать заключение, что температура Бёрнса, T_B , которая представляет собой температуру, ниже которой в СЭР возникают полярные области, в плёнке

SBN61 принимает значение 455 К, что превышает T_B монокристалла SBN61 примерно на 67 К, а T_B керамики SBN61 — на 77 К.

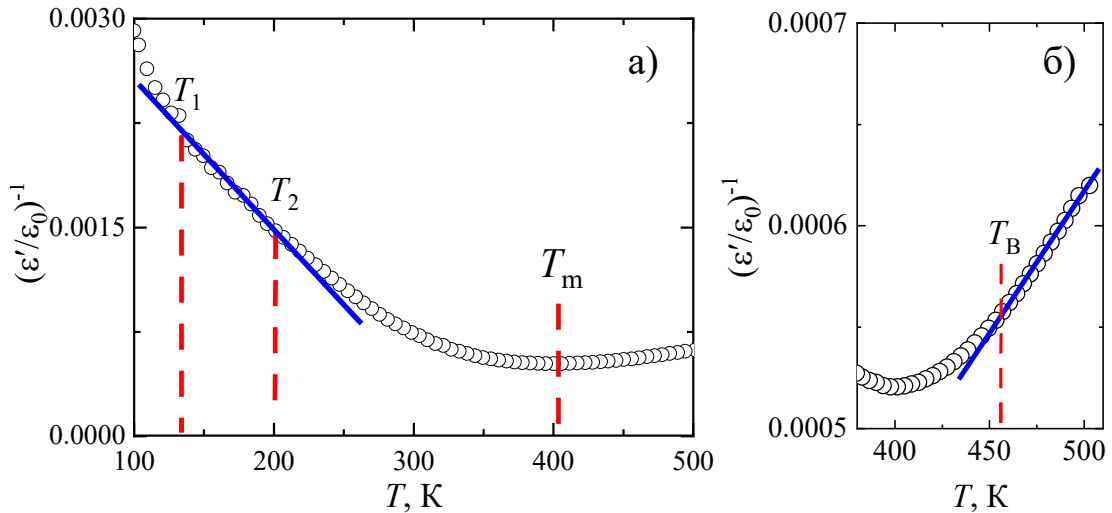


Рисунок 4.11 — Зависимости $(\epsilon'/\epsilon_0)^{-1}(T)$ при $f = 10^6$ Гц плёнки SBN61

Релаксорные свойства в ниобатах бария-стронция обусловлены неупорядоченной конфигурацией атомов Sr и Ba в каналах A1 и A2 [93; 120–122]. Этот структурный беспорядок вызывает флуктуации химического состава по объёму материала, градиенты концентрации, а также локальное понижение симметрии и формирование внутреннего электрического поля. Последнее, вероятно, является ключевым фактором, обуславливающим асимметрию зависимостей $P(E)$ плёнок SBN61, наблюдаемую в малых электрических полях. Исследования, представленные в работе [123], демонстрируют, что описанные выше особенности в монокристаллах SBN61 приводят к возникновению различных метастабильных и стабильных состояний, времена жизни которых варьируются в широком диапазоне, что обуславливает аномальный вид петель гистерезиса, а также проявление гистерезисных явлений на зависимостях $\epsilon'/\epsilon_0(T)$. В наших образцах плёнок SBN61 были обнаружены гистерезисные эффекты на зависимостях $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ и $\epsilon''/\epsilon_0(T)$ в области, близкой к T_m . В области температур ниже 300 К, на графике зависимости $(\epsilon'/\epsilon_0)^{-1}(T)$ можно выделить линейный сегмент, который наблюдается при температуре от T_1 до T_2 (см. рисунок 4.11 а). Аномалия при T_2 связана с макроскопическим ФП образца в СЭ состоянии. Природа

аномалии при T_1 остаётся предметом дискуссии, как и в случае монокристаллов SBN61 [120]. При имеющихся экспериментальных данных затруднительно сделать вывод о характере ФП при температуре T_1 в плёнках SBN61. Наличие же резкого излома на зависимости $(\epsilon'/\epsilon_0)^{-1}(T)$ свидетельствует о незначительном температурном размытии перехода. Полученные результаты косвенно свидетельствуют о том, что в исследуемых плёнках SBN61, в силу их деформации, происходит смещение ФП в область более высоких температур. Это позволяет сделать вывод, что в данных плёнках, в сравнении с керамическими и монокристаллическими материалами, область перехода становится более размытой и смещается в сторону более высоких температур.

Таким образом, в результате РДА гетероструктуры SBN61/Pt(001)/MgO(001) установлено, что плёнка SBN61 является беспримесной и монокристаллической. Исследования диэлектрических свойств плёнок выявили, что ниобат бария-стронция состава $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ в виде тонких монокристаллических плёнок проявляет свойства СЭР подобно монокристаллам и керамикам. Это указывает на то, что флуктуации химического состава, характерные для данных материалов со структурой ТВБ, присутствуют и в плёночных структурах. При этом диэлектрический отклик при ФП (СЭ→ПЭ) в значительной мере определяется динамикой полярных нанобластей.

4.3 Оптические свойства плёнок $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{MgO}$

Исследование оптических свойств однослойных гетероструктур SBN61 на подложках MgO (001) проводилось в два этапа, каждый из которых включал комплексные измерения и анализ оптических характеристик материалов. На первом этапе были проведены измерения зависимостей эллипсометрических параметров Ψ и Δ при КТ с применением метода спектральной эллипсометрии. На втором этапе были изучены спектральные зависимости коэффициента пропускания в температурном диапазоне от 299 К

до 453 К с использованием метода спектрофотометрии [A1]. Рассмотрим детально каждый из этапов.

Сегнетоэлектрические ТР ниобата бария-стронция представляют собой оптически отрицательные одноосные кристаллы [93], однако, эффекты деформационной инженерии при изготовлении гетероструктур на основе тонких плёнок могут приводить к реализации в них других свойств, в том числе анизотропии [116], которую необходимо учитывать при разработке элементов устройств на их основе. Фактор анизотропии может приводить к дополнительным изменениям в измерениях и трактовке результатов эллипсометрических данных в эпитаксиальных прозрачных плёнках. Поэтому для исследования оптической анизотропии на макроуровне, наряду с другими методами, используется спектральная эллипсометрия.

В случае выращивания тонкой плёнки на изотропной подложке, наличие анизотропии оптических характеристик может быть обусловлено рядом ключевых факторов. Если материал плёнки изначально обладает анизотропными свойствами, то даже на изотропной подложке анизотропия может сохраняться при соблюдении определенных условий. Эти условия включают эпитаксиальный рост, часто осуществляемый через буферные слои, наличие преимущественной ориентации кристаллитов (текстуры), анизотропную морфологию, например, столбчатую структуру или вытянутые нанозёрна, а также различия в коэффициентах термического расширения материалов плёнки и подложки, что может приводить к анизотропным деформациям, влияющим на оптические свойства. Кроме того, анизотропия может быть индуцирована внешними воздействиями, что также следует учитывать при анализе оптических характеристик таких структур. В работе [124] утверждается, что в макроскопически изотропных плёнках имеется «пачечная», или доменная, скрытая анизотропия. Для проверки существования какой-либо возможной анизотропии в плоскости плёнки, мы измеряли эллипсометрические спектры по методике, приведенной в подразделе 2.3 Выбор углов поворота основан на установлении существования

ростовых доменов в гетероструктуре SBN61/MgO, связанных со спецификой стыковки структур плёнки и подложки [A26].

На рисунке 4.12 представлены экспериментальные спектры эллипсометрических параметров Ψ и Δ . Спектры построены для угла падения 65° и ориентациях в плоскости для положения условного нуля азимутального угла и поворота на 18° и 90° . Анализируя экспериментальные данные, можно констатировать, что образцы SBN61/MgO не демонстрируют анизотропного оптического поведения [A12], о чём свидетельствуют совпадающие экспериментальные кривые при вращении образцов в горизонтальной плоскости. Между азимутальными ориентациями не наблюдается различий, что свидетельствует об изотропии в плоскости и может быть обусловлено структурными особенностями и однородным зернистым рельефом плёнки SBN61. Таким образом, эллипсометрические измерения показали, что поворот плоскости падения зондирующего луча не приводит к изменению значений Ψ и Δ , и, следовательно, плёнки SBN61 можно рассматривать в рамках изотропной модели, а наличие ориентационных доменов, обусловленное спецификой согласования кристаллических решёток плёнки и подложки, не оказывает влияния на оптический отклик.

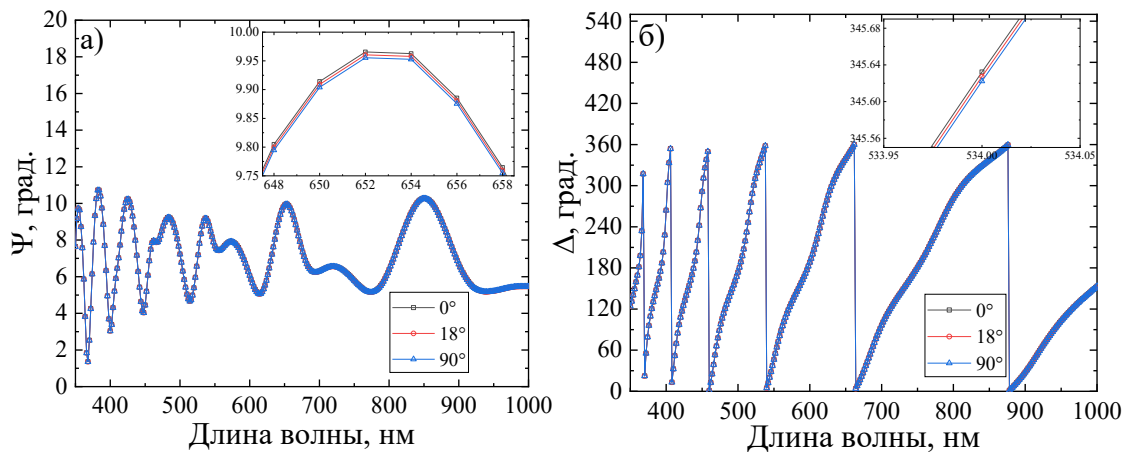


Рисунок 4.12 — Эллипсометрические спектры плёнки SBN61/MgO в зависимости от азимутального угла

Далее была проведена интерпретация эллипсометрических спектров, снятых для разных углов падения светового луча на образец. На рисунке 4.13 символическими кривыми показаны измеренные спектры эллипсометрических

параметров $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ для образца SBN61/MgO. Сплошными кривыми изображены расчётные зависимости, полученные по оптической модели, представленной на рисунке 4.14.

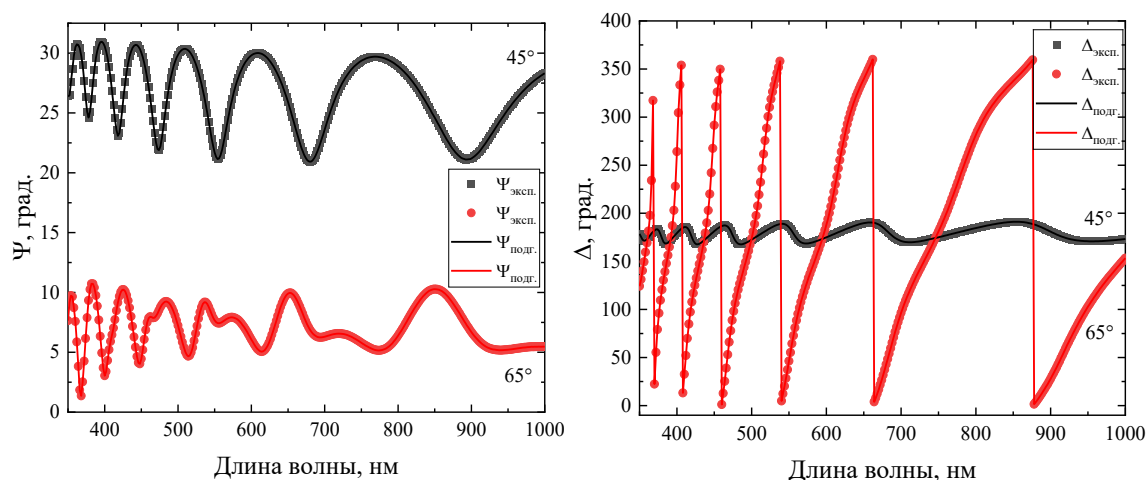


Рисунок 4.13 — Эллипсометрические спектры плёнки SBN61/MgO

Как видно, в диапазоне длин волн, где плёнка прозрачна, эффект интерференции приводит к появлению хорошо выраженных осцилляционных особенностей в эллипсометрических углах Ψ и Δ . Эти колебания различаются для каждого угла падения и, следовательно, обеспечивают более высокую информативность измерений. Также на зависимости $\Delta(\lambda)$ для SBN61/MgO наблюдаются шесть модуляционных пиков, что косвенно свидетельствует о том, что исследуемая структура имеет толщину, составляющую больше 600 нм.

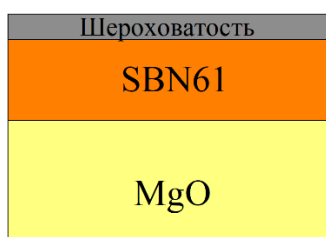


Рисунок 4.14 — Схематическое представление используемой оптической модели экспериментального образца

Для процедур аппроксимации модели и экспериментальных данных был применён алгоритм Нелдера–Мида, Характер согласования между расчётными и экспериментальными зависимостями по модели полубесконечной среды с резкими границами раздела свидетельствовал об

отсутствии интерфейсного слоя между плёнкой и подложкой. Толщина слоя шероховатости была представлена в рамках приближения эффективной среды Бруггемана. Анализ варьирования значений компонент пустот в объёме материала SBN61 и последующее сравнение экспериментальных и расчётных эллипсометрических спектров, полученных с использованием данной модели, продемонстрировали значительно улучшенную сходимость данных [A33]. Оптимальное соответствие достигается для слоя SBN61 с толщиной 643 нм и шероховатостью поверхности 4 нм при соотношении компонентов SBN61 и пустот в пропорции 60 % и 40 % соответственно. Величина толщины слоя шероховатости, установленная посредством спектральной эллипсометрии, демонстрирует высокую степень корреляции с результатами, полученными методом АСМ. Дисперсионные зависимости оптических параметров, представленные на рисунке 4.15, демонстрируют незначительное отклонение значений показателя преломления n от характеристик объёмного материала SBN61 [A13]. Это отклонение можно объяснить совокупным влиянием структурных и морфологических особенностей поверхности плёнки.

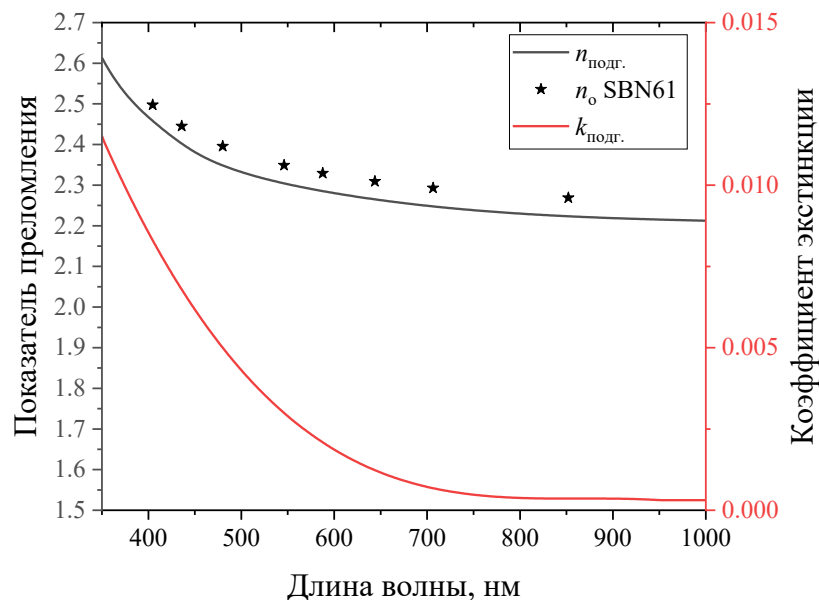


Рисунок 4.15 — Дисперсия оптических параметров плёнки SBN61/MgO

Основываясь на данных, полученных методом спектральной эллипсометрии, перейдем к детальному анализу результатов, полученных для плёнок SBN61/MgO с использованием спектрофотометрии [A1].

Спектры оптического пропускания $T_{\text{dir}}(\lambda)$ гетероструктуры SBN61/MgO и подложки MgO для фиксированных температур (КТ и 453 К) представлены на рисунке 4.16.

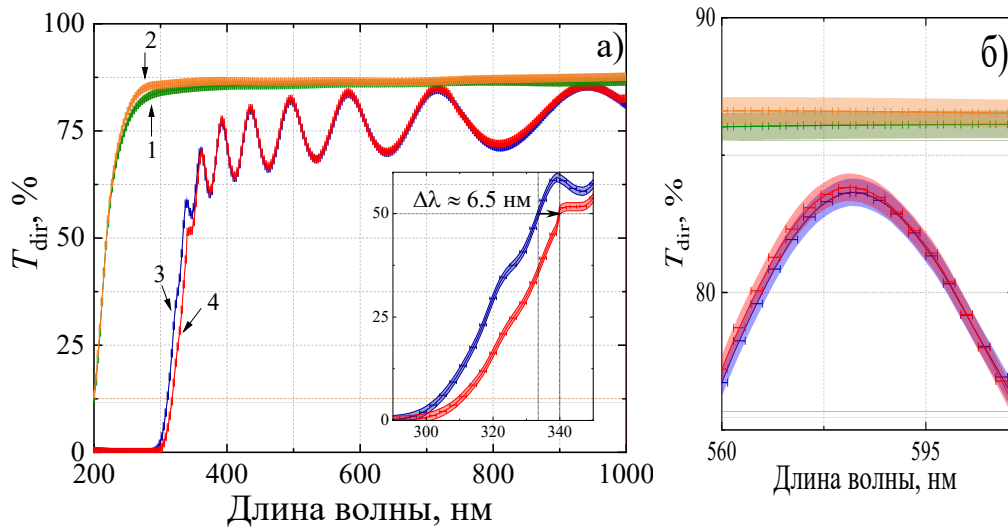


Рисунок 4.16 — Спектры пропускания $T_{\text{dir}}(\lambda)$: а) 1,2 — подложка MgO, 3,4 — гетероструктура SBN61/MgO при $T = 299$ К и 453 К, соответственно, на вставке — область края поглощения; б) увеличенный масштаб области спектра [A1]

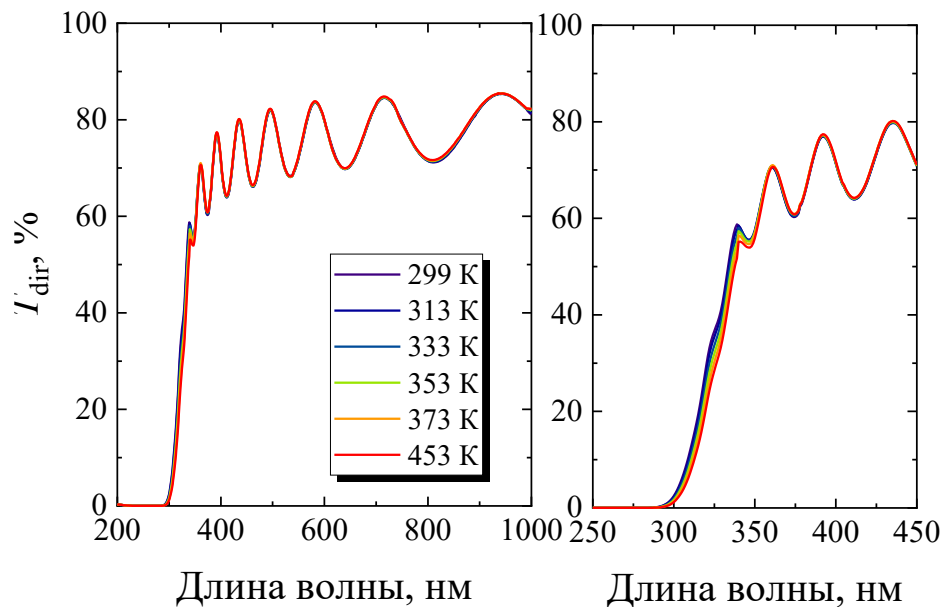


Рисунок 4.17 — Спектры пропускания $T_{\text{dir}}(\lambda)$ гетероструктуры SBN61/MgO при $T = 299$ К, 313 К, 333 К, 353 К, 373 К и 453 К [A24]

Плёнки SBN61 на подложках MgO демонстрируют высокую прозрачность (64 %–85 %) в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра.

Оптическое пропускание SBN61/MgO в сравнении с уровнем пропускания подложки MgO, которое при КТ составляет 86 %, свидетельствует о гладкой поверхности и хорошей однородности плёнки. Также на зависимостях $T_{\text{dir}}(\lambda)$ SBN61/MgO наблюдаются интерференционные эффекты. Видно, что с увеличением температуры уровень оптического пропускания SBN61/MgO и самой подложки незначительно изменяется [A29]. Причём в спектрах пропускания SBN61/MgO наблюдается заметное смещение края оптического поглощения (рисунок 4.16, вставка) с ростом температуры в длинноволновую область. Указанное свидетельствует о соответствующем изменении оптических параметров и ширины запрещённой зоны. Следует отметить, что спектры пропускания на рисунках приведены с учётом допусаемых абсолютных погрешностей — измерения величины T_{dir} в заданном спектральном диапазоне и установки длин волн λ . Смещение края оптического поглощения ($\Delta\lambda$) оценивалось на уровне пропускания материала в 50 %. Как видно из рисунка, нами были получены значения $\Delta\lambda \sim 6.5$ нм (0.07 эВ).

Для обработки спектров пропускания использовалась модель оптической системы «плёнка/прозрачная толстая подложка» при падении излучения по нормали к плоскости плёнки. Оптические параметры рассчитывали методом огибающих кривых [95; 96] в области прозрачности [A1].

На рисунке 4.18 представлены дисперсионные зависимости $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ плёнки SBN61. Видно, что кривые демонстрируют нормальное дисперсионное поведение. Экспериментальные данные $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ близко соответствуют соотношениям Коши вида [A1]:

$$n(\lambda) = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4 + D/\lambda^6, \quad k(\lambda) = E + F/\lambda^2 + G/\lambda^4 + H/\lambda^6, \quad (4.2)$$

где λ — длина волны; A, B, C, D, E, F, G, H — эмпирические константы.

Результаты аппроксимации [A1] по соотношениям Коши представлены на рисунке 4.18. Коэффициенты Коши [A1] приведены в таблице 4.2.

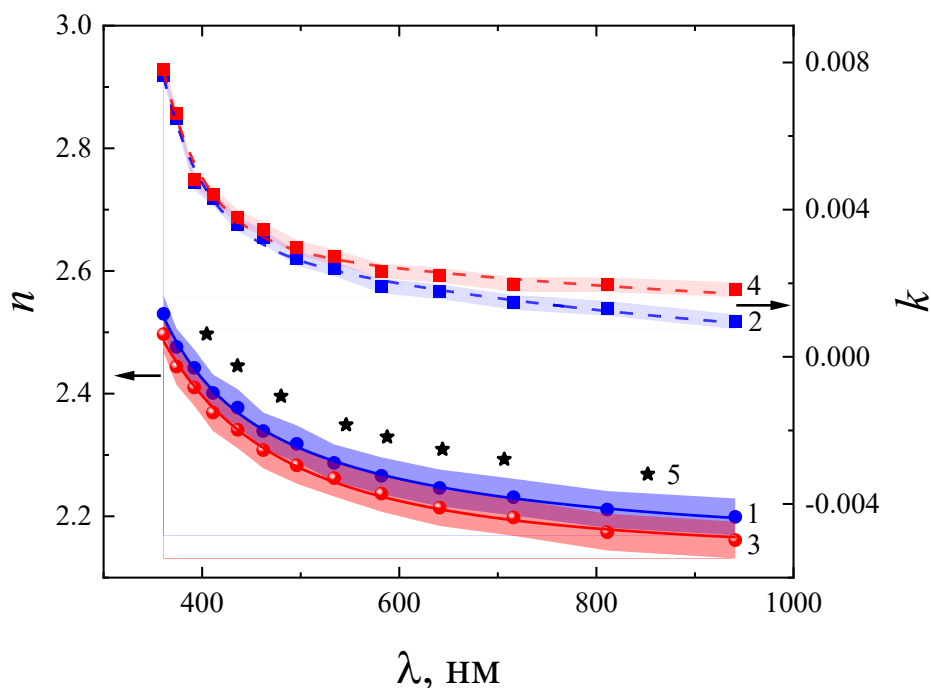


Рисунок 4.18 — Зависимости $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ плёнки SBN61 при фиксированных температурах. Линиями обозначены результаты аппроксимации по формуле Коши: сплошная (1,3) — $n(\lambda)$, штриховая (2,4) — $k(\lambda)$; 5 — n_0 монокристалла SBN61 [125]

Таблица 4.2 — Коэффициенты Коши для $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ плёнки SBN61

A	$B \cdot 10^4$, нм ²	$C \cdot 10^9$, нм ⁴	$D \cdot 10^{14}$, нм ⁶	$E \cdot 10^{-4}$	$F \cdot 10^3$, нм ²	$G \cdot 10^8$, нм ⁴	$H \cdot 10^{13}$, нм ⁶
2.1496	4.5136	-3.096	4.6645	-3.9757	1.490	-3.2182	3.434

Сравнение полученных данных при КТ со значениями обыкновенного показателя преломления (n_0) монокристалла SBN61 [125] при 297.65 К на рисунке 4.18 говорит о том, что плёнки обладают немного более низким показателем преломления в исследуемом диапазоне длин волн [A1]. Следует отметить, что с ростом температуры наблюдается дальнейшее снижение n , которое, однако находится в пределах допускаемой абсолютной погрешности.

Уменьшение показателя преломления, возможно, связано с пористостью и/или напряжением, деформацией в плёнках.

Используя модель Лоренца–Лоренца, плотность упаковки плёнки, P , определяется как

$$P = [(n_f^2 - 1) \cdot (n_f^2 + 2)^{-1}] / [(n_b^2 - 1) \cdot (n_b^2 + 2)^{-1}], \quad (4.3)$$

где n_f — показатель преломления плёнки, n_b — показатель преломления монокристалла.

Принимая $n_o = n_b = 2.4443$ (при 435.83 нм), можно получить, что $P = 97.4\%$ для плёнки SBN61 [A1]. Этот результат показывает преимущество используемого метода получения плёнок на их оптические свойства.

С другой стороны, данные дисперсии показателя преломления были интерпретированы в рамках модели индивидуального дипольного осциллятора [A1]. Согласно Дидоменико и Уэмплу [126], данные, полученные в этой работе, смоделированы с помощью модели одного электронного осциллятора. Следовательно, показатель преломления в области малого поглощения должен подчиняться соотношению

$$n^2(E) = 1 + E_d E_0 / (E_0^2 - E^2), \quad (4.4)$$

где E_d — энергия дисперсии, E_0 — энергия осциллятора.

Из зависимостей $1/(n^2-1)$ от E^2 ($1/\lambda^2$) (рисунок 4.19) были рассчитаны величины E_d и E_0 . Так, энергии осциллятора составили для КТ — $E_0 = 6.129$ эВ; для 453 К — $E_0 = 6.034$ эВ и сопоставимы с литературными данными для других материалов [93]. Величины энергий дисперсии — 22.33 эВ и 21.04 эВ, соответственно.

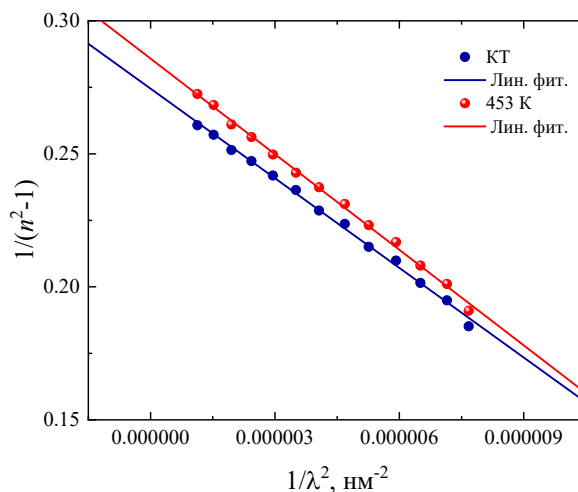


Рисунок 4.19 — Зависимость $1/(n^2-1)$ от $1/\lambda^2$ плёнки SBN61 при фиксированных температурах. Линиями обозначены результаты аппроксимации [A1]

Анализ спектров поглощения был проведён с целью определения величины и характера ширины запрещённой зоны [A1]. Коэффициент поглощения α в области сильного поглощения материалом плёнок рассчитывали из спектров пропускания по формуле [127]:

$$\alpha(\lambda) = 1/d \cdot \ln[(1-R_1)(1-R_2)(1-R_{12})/T], \quad (4.5)$$

где d — толщина плёнки,

R_1, R_2, R_{12} — коэффициенты отражения от границ воздух/плёнка, плёнка/подложка и подложка/воздух соответственно.

Как известно, край экспоненциального поглощения можно интерпретировать как результат экспоненциального распределения локальных состояний в запрещённой зоне, связанного со структурой материалов [A1]. В области $E < E_g$ выполняется правило Урбаха [128]:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp[E_U \cdot (E - E_0)], \quad (4.6)$$

где E_U — ширина хвоста локализованного состояния;

α_0 — константа, соответствующая коэффициенту поглощения в энергетической щели.

Энергия Урбаха E_U даёт информацию о существовании локализованных состояний в области запрещённой зоны [A1]. Их наличие связано с ненасыщенными связями и/или дефектами в плёнках, степенью электрон-фононного взаимодействия. Таким образом, энергия Урбаха E_U является мерой присутствующего в системе беспорядка [128].

Значение E_U оценивается по наклону линейной части кривой зависимости $\ln \alpha$ от E , как показано на рисунке 4.20. Рассчитанные значения энергии Урбаха представлены в таблице 4.3. Энергия Урбаха при КТ плёнок SBN61 составляет ~ 0.216 эВ и увеличивается с ростом температуры (~ 0.249 эВ), что говорит о снижении упорядоченности структуры [A1].

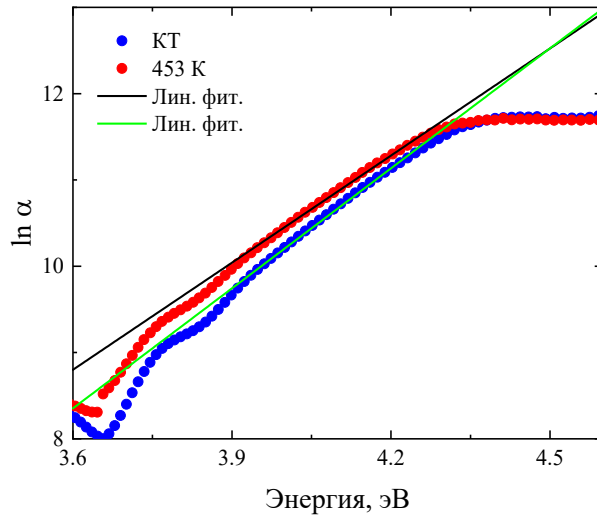


Рисунок 4.20 — Зависимость $\ln \alpha(E)$ плёнок SBN61 при фиксированных температурах. Линиями обозначены результаты аппроксимации [A1]

Согласно модели Тауца [97] прямой или непрямой тип перехода можно определить построением зависимостей $(ah\nu)^m$ от E [A1]. Показатель степени $m = 2$ соответствует разрешенному прямому типу перехода, а $m = 1/2$ — разрешенному непрямоу. Прямой переход дает один линейный участок, а его экстраполяция на ось E — величину прямой запрещенной зоны (E_g^{dir}). Непрямой переход дает два линейных участка, приводящих к двум экстраполяциям $(E_{g1} + E_{\text{ph}})$ и $(E_{g2} - E_{\text{ph}})$, где E_{ph} — энергия фонона, способствующая переходу; E_{g1} — порог поглощения, соответствующий процессу поглощения фононов; E_{g2} — порог поглощения, соответствующий процессу испускания фононов [129].

Нами установлено, что коэффициент поглощения плёнки в области собственного поглощения хорошо описывается зависимостями $(ah\nu)^2(E)$ и $(ah\nu)^{1/2}(E)$, это показывает природу запрещенной зоны плёнок SBN61 как прямого типа в области более высоких энергий и непрямого типа в области низких энергий [A10]. Результаты фитинга [A1] представлены в таблице 4.3 и на рисунке 4.21. Коэффициент согласования R^2 достигнут 0.99 для всех фитингов. Для наглядности график $(ah\nu)^{1/2}(E)$ приведен только для КТ [A1].

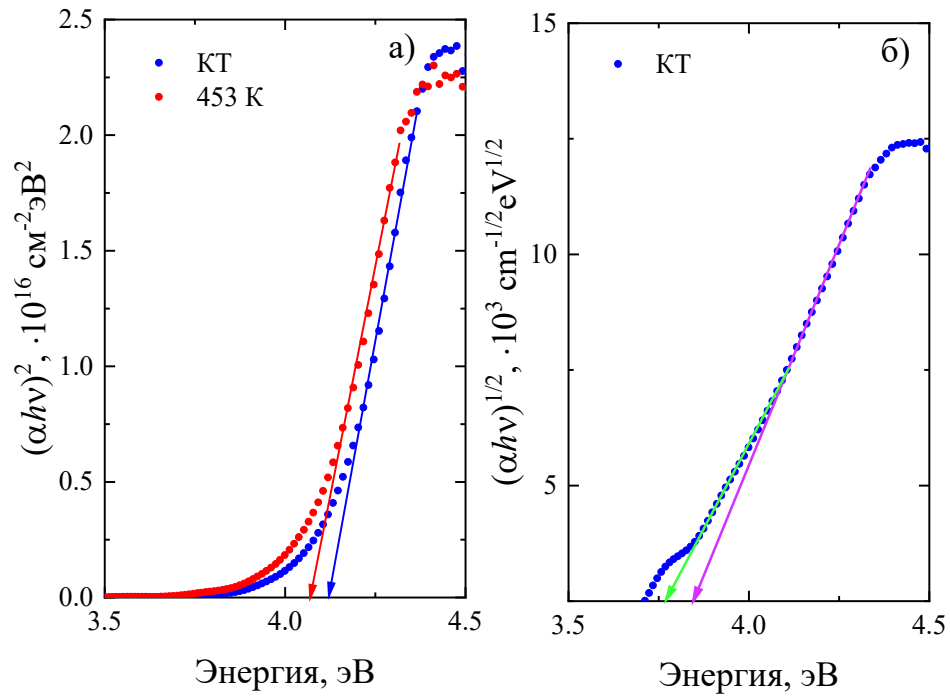


Рисунок 4.21 — Зависимости $(\alpha h\nu)^2(E)$ и $(\alpha h\nu)^{1/2}(E)$ плёнки SBN61, демонстрирующие прямой и непрямой типы перехода через запрещённую зону [A1]

Из результатов, представленных в таблице 4.3, видно соответствующее уменьшение вклада E_{ph} с ростом температуры. Очевидно, что плёнки характеризуются более низкой энергией фононов E_{ph} в отличие от монокристалла. Для наших плёнок SBN61 (таблица 4.3) E_{ph} находится в пределах 42–47 мэВ, что соответствует характерным частотам фононов [A1].

Таблица 4.3 — Оптические характеристики плёнки SBN61 [A1]

d , нм	E_g^{dir} , эВ			E_g^{ind} , эВ			E_{ph} , мэВ			E_U , мэВ		
	КТ	295 К [130]	453 К	КТ	295 К [130]	453 К	КТ	295 К [130]	453 К	КТ	295 К [130]	453 К
646 ±30	4.121± 0.004	4.28	4.05 6±0. 005	3.628± 0.003	3.67	3.570 ±0.0 03	47	105	42	216	250	249

Эти величины согласно экспериментальным температурным исследованиям методом КРС керамик [131] и монокристаллов [132–135], а также тонких плёнок ниобата бария-стронция [136], близки к частотам фоновых мод, которые авторы связывают с растяжением Nb–O и

деформацией O–Nb–O из-за внутренних колебаний октаэдров NbO₆. Как отмечено в [131], резкий скачок частот линий в спектрах КРС в низкочастотную область при температуре выше 380 К указывает на ФП [A1].

Сравнение наших результатов с данными для монокристалла SBN61 [130] позволяет утверждать, что полученные плёнки SBN61 обладают достаточно близкими по величине шириной запрещённой зоны в предположении прямого и непрямого типов перехода при КТ [A1]. С ростом температуры для плёнок SBN61 наблюдается уменьшение величин E_g^{dir} и E_g^{ind} . Как сообщалось в работах [137; 138], существует обнаруживаемое влияние давления и температуры на E_g материала, поскольку эти эффекты влияют на параметры кристаллической решётки. Соотношение (4.7) количественно определяет эффект в целом:

$$\frac{dE_g}{dT} = \left(\frac{dE_g}{dT} \right)_v + \frac{\beta}{\gamma} \left(\frac{dE_g}{dp} \right)_T, \quad (4.7)$$

где β — коэффициент объёмного расширения;

γ — сжимаемость;

p — давление.

Обычно изменение E_g на 1 К составляет $\approx -4 \cdot 10^{-4}$ эВ. Поскольку в нашей работе все измерения проводились в условиях вакуума, то есть при одинаковом давлении, изменение E_g в зависимости от давления проигнорировано. Наши предварительные оценки дают изменение $dE_g/dT \approx -0.0005$ эВ/К⁻¹ в области от КТ до 453 К.

К уменьшению E_g может приводить рост амплитуды тепловых колебаний атомов кристаллической решётки и изменение расстояний между атомами при термическом расширении кристалла. Согласно [139], где описано поведение параметров решётки монокристалла Sr_{0.61}Va_{0.39}Nb₂O₆, результатом теплового движения атомов Nb перпендикулярно связи O–Nb–O является уменьшение расстояния O–O вдоль оси c , которое, в свою очередь, приводит к отрицательному тепловому расширению. Значения параметра c начинают

уменьшаться при T от 200 до 400 К, а затем снова возрастают выше 400 К. Также показано, что структурные изменения, связанные с ФП ($T_c \approx 350$ К) в параэлектрическую фазу, берут свое начало уже при $T = 200$ К. Учесть строго упомянутые выше факторы достаточно сложно [A1].

Таким образом, исследования методом спектральной эллипсометрии плёнок SBN61/MgO позволили нам установить корреляцию между оптическими свойствами плёнок и их наноструктурными характеристиками. Продемонстрировано, что плёнки SBN61 обладают изотропными оптическими свойствами в плоскости сопряжения плёнка–подложка.

Исследования методом спектрофотометрии оптических свойств плёнок SBN61/MgO при температурах от КТ до 453 К выявили смещение в длинноволновую область с ростом температуры края поглощения плёнок. Результаты подтверждают, что оптические параметры плёнок достаточно стабильны в заданном диапазоне длин волн и температур.

Результаты исследования, представленные выше, позволили сформулировать **третье научное положение**, выносимое на защиту:

3. В гетероэпитаксиальных плёнках состава $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ толщиной 640 нм со структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы на подложках MgO(001), несмотря на наличие в плоскости сопряжения плёнка–подложка ростовых доменов, анизотропные свойства отсутствуют, а величины показателя преломления n и коэффициента экстинкции k в температурном интервале от 299 К до 453 К и в спектральном диапазоне от 300 до 1000 нм сохраняются стабильными.

5 Мультиферроик $0.5\text{BiFeO}_3\text{--}0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ в виде керамики и тонких плёнок

Данный раздел посвящен изучению мультиферроика на основе твёрдого раствора состава $0.5\text{BiFeO}_3\text{--}0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$. В первую очередь, приведены результаты комплекса исследований, нацеленных на изучение керамики $0.5\text{BF--}0.5\text{PFN}$, ставшей впоследствии основой для создания тонких плёнок. Учитывая сведения, изложенные в научных публикациях, в рамках настоящего исследования мы акцентируем внимание на малоизученных аспектах, касающихся структурных, микроструктурных, сегнетоэлектрических, диэлектрических и магнитодиэлектрических свойств, а также на анализе валентного состояния ионов железа и выявлении взаимосвязи структуры керамики с электрической и магнитной подсистемами. Результаты этих работ представлены в подразделах 5.1–5.3. Далее в рамках раздела представлены результаты рентгенодифракционного анализа, исследования морфологии поверхности, а также оптических свойств тонких плёнок $0.5\text{BF--}0.5\text{PFN}$, нанесённых на подложки SrTiO_3/Si . Итоги этих исследований приведены в подразделе 5.4.

5.1 Структура и зёрненное строение керамики $0.5\text{BiFeO}_3\text{--}0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

Формирование беспримесных керамических материалов состава $0.5\text{BF--}0.5\text{PFN}$ было обнаружено в ходе рентгеновского исследования (рисунок 5.1 а). При КТ эти ТР обладают структурой [A5], близкой к кубической, с параметром элементарной ячейки a равным 3.9995 \AA [A5, A42]. Дифракционные пики не расщеплены, однако, несколько уширены. Это может свидетельствовать о наличии локальных незначительных отклонений от кубической симметрии, которые, всё же, не поддаются идентификации из-за кооперативного эффекта рентгеновского излучения [A8]. В диапазоне температур от 293 К до 873 К ТР системы $0.5\text{BF--}0.5\text{PFN}$ сохраняют

кубическую симметрию, при этом на графике зависимости объема элементарной ячейки V от температуры T (рисунок 5.1 б) наблюдаются аномалии, такие как изменение наклона, точки перегиба и области постоянства.

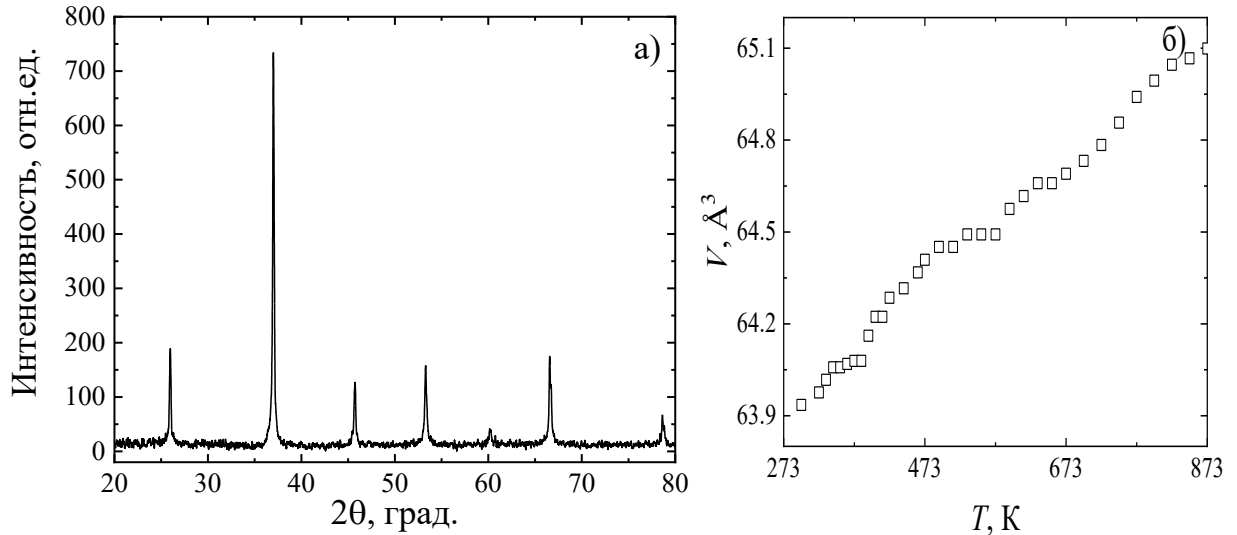


Рисунок 5.1 — Рентгенограмма керамики (а) и зависимость $V(T)$ элементарной ячейки (б) ТР системы $0.5\text{BF}-0.5\text{PFN}$ [A5, A8]

Большинство этих аномалий сосредоточено в интервале от 373 К до 673 К [A5]. Необходимо подчеркнуть, что в BiFeO_3 и $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, которые являются крайними компонентами исследуемой квазибинарной системы, изменение реальной (дефектной) структуры приводит к возникновению инварного эффекта [140; 141] и высоким значениям диэлектрических проницаемостей, обусловленным проявлением поляризации Максвелла–Вагнера [85].

В пользу того, что в керамике отсутствуют примесные фазы Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Pb}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ и некоторые другие [142–146], которые часто присутствуют в керамиках крайних компонент, свидетельствуют результаты анализа микроструктуры керамики ТР системы $0.5\text{BF}-0.5\text{PFN}$, представленные на рисунке 5.2. Эти данные получены при СЭМ-исследовании механических сколов керамических блоков.

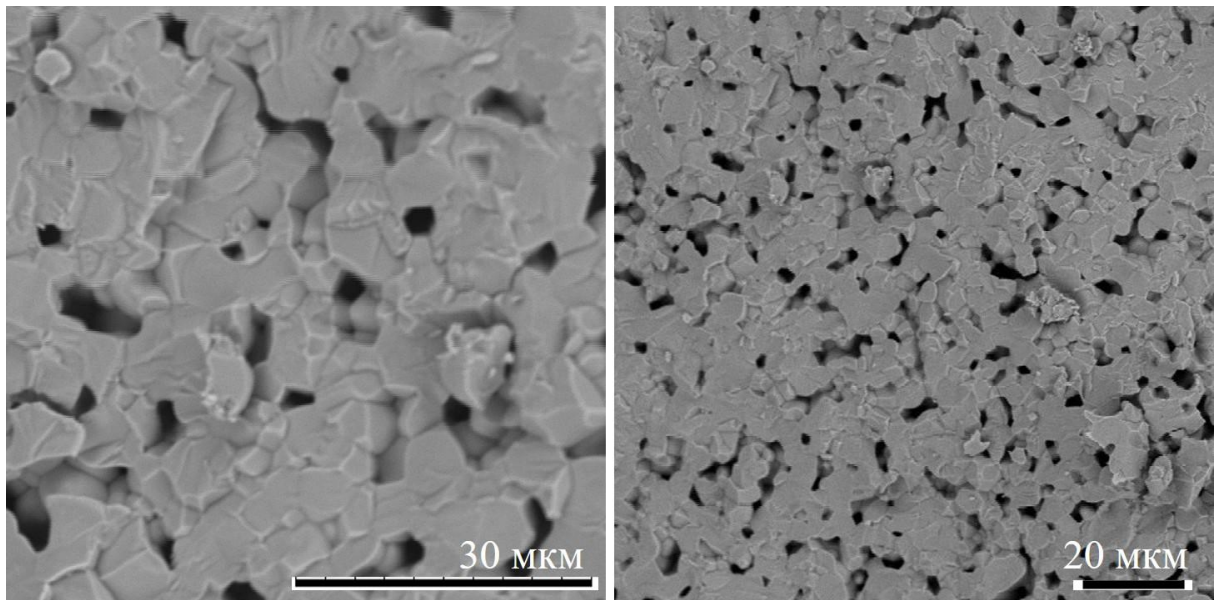


Рисунок 5.2 — Фрагменты микроструктуры сколов керамики TP состава 0.5BF–0.5PFN при разных увеличениях

Зёрненная структура керамики, как можно заметить, обладает высокой плотностью и формируется из кристаллитов неправильной многоугольной формы, границы которых могут быть как скруглёнными, так и острыми. Размеры кристаллитов варьируются в широком диапазоне от 1–2 до 16 мкм. Разрушение при скалывании происходит преимущественно по самим зёрнам, что указывает на более высокую прочность межзёрненных границ по сравнению с самими зёрнами, в отличие от PFN [147]. Это служит подтверждением хорошей внутренней однородности кристаллитов и отсутствию пор внутри.

Стоит отметить, что по сравнению с результатами, представленными в работе [148], зёрненная структура приготовленной нами керамики является более плотной [A11]. Это обусловлено, прежде всего, различиями в технологии синтеза и его двухстадийностью.

В результате аналитических исследований химического состава объектов керамики TP 0.5BF–0.5PFN было установлено, что состав соответствует стехиометрическому [149]. Это подтверждает изначальный стехиометрический состав, заложенный при синтезе.

Таким образом, можно сделать некоторые предварительные заключения. В процессе РДА было выявлено, что в интервале температур (293...873) К ТР 0.5BF–0.5PFN обладает кубической симметрией. При этом на графике, отражающем зависимость объёма элементарной ячейки от температуры $V(T)$, наблюдаются аномалии, которые, как правило, возникают при изменении реальной (дефектной) структуры исследуемых объектов [A5].

Исследования микроструктуры керамики 0.5BF–0.5PFN выявили её однородную зёрнистую структуру, отсутствие примесных фаз и наличие кристаллитов, представленных в форме неправильных многоугольников со средним размером $\sim (6-9)$ мкм.

5.2 Сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства керамики 0.5BiFeO₃–0.5PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃

Зависимость поляризованности керамики 0.5BF–0.5PFN от напряжённости электрического поля при температуре 293 К, представленная на рисунке 5.3 [A5, A46], характеризуется наличием вытянутой петли с незначительным гистерезисом. Значения параметров P_R и P_P составляют 0.1 Кл/м², а E_C — $5 \cdot 10^5$ В/м.

С ростом температуры петли гистерезиса керамики 0.5BF–0.5PFN сужаются, а значения P_R и E_C уменьшаются до 0.02 Кл/м² и $9 \cdot 10^4$ В/м соответственно при $T = (383-393)$ К [A48].

Величины остаточной поляризации и коэрцитивного поля оставались практически неизменными в диапазоне E от $2.5 \cdot 10^6$ В/м до $3.5 \cdot 10^6$ В/м. Однако, при превышении значения напряжённости более $3.5 \cdot 10^6$ В/м происходил электрический пробой образца по всему объёму.

В условиях температур, превышающих 393 К, из-за возрастания проводимости образцов, мы не смогли осуществить корректные измерения параметров P_R и E_C керамики 0.5BF–0.5PFN. Это произошло вследствие того, что при увеличении амплитуды внешнего поля первоначально наблюдалось скругление петель гистерезиса, а затем следовал электрический пробой

образца [A5].

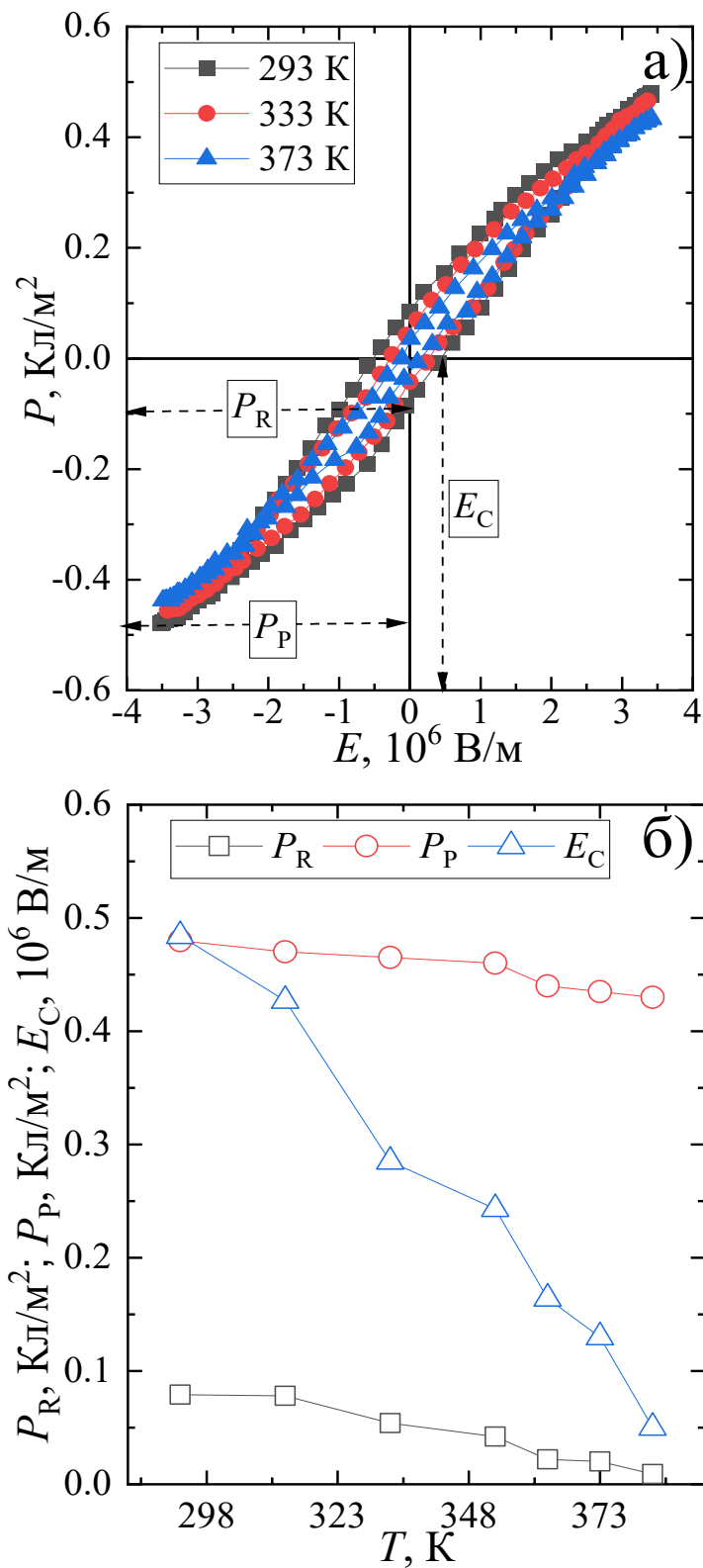


Рисунок 5.3 — Петли диэлектрического гистерезиса керамики 0.5BF–0.5PFN при $T = 293, 333$ и 373 К для $f = 50$ Гц (а) и зависимости P_R , P_P и E_C от температуры (б) [A5]

На рисунке 5.4 приведены зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, f)$ керамики 0.5BF–0.5PFN в диапазоне температур от 10 К до 300 К [A39].

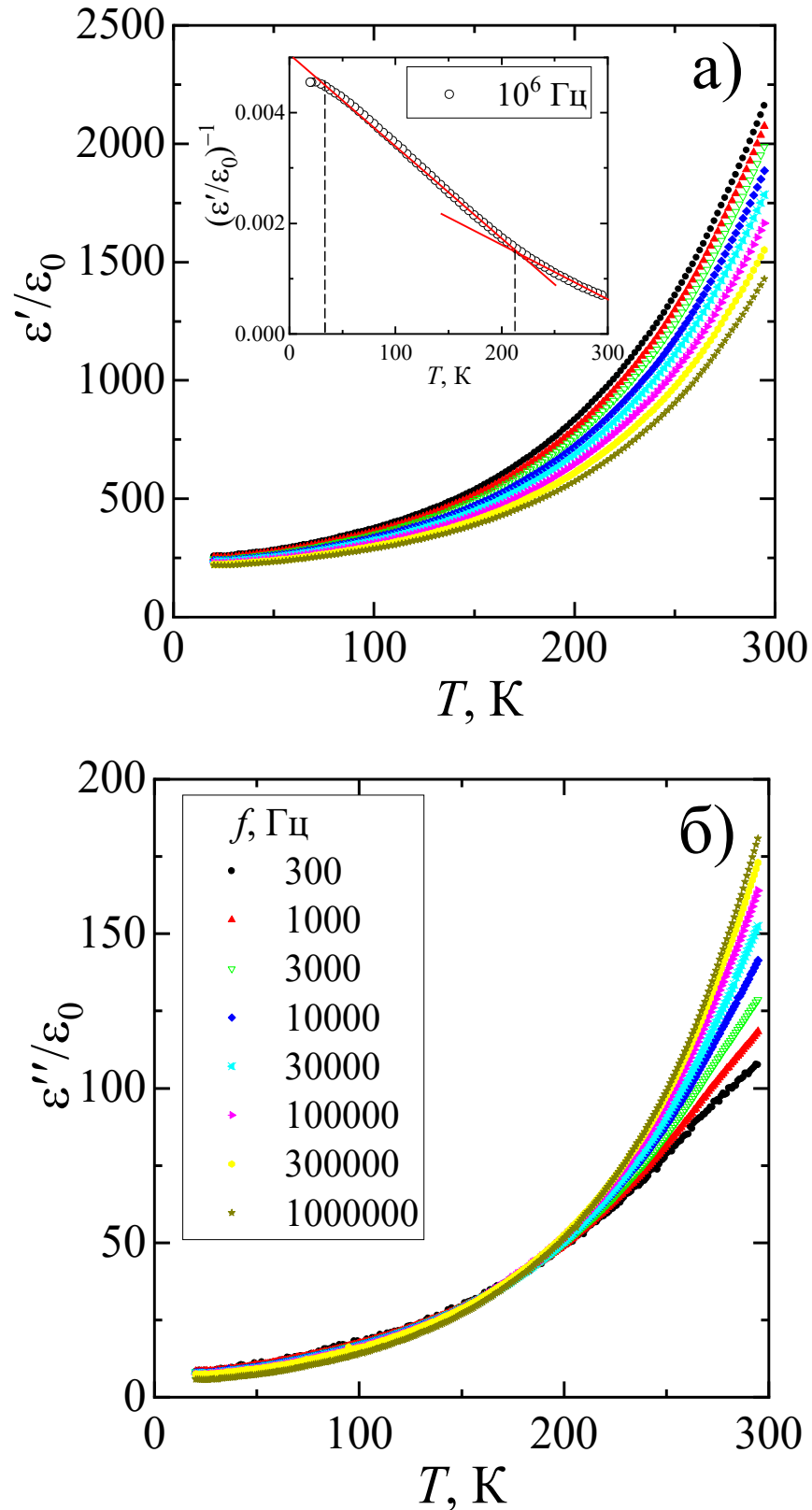


Рисунок 5.4 — Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ (а) и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$ (б) керамики 0.5BF–0.5PFN

В указанном интервале температур, по мере повышения температуры, наблюдается монотонное увеличение $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$, сопровождаемое постепенным нарастанием диэлектрической дисперсии. В окрестностях температуры 210 К было обнаружено аномальное поведение, которое проявляется в формировании точки перегиба на графике зависимости $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}(T)$, как показано на вставке к рисунку 5.4 а. Также было зафиксировано изменение характера дисперсии $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$. Причины этого явления пока остаются неясными, но, по-видимому, они связаны с фазовым превращением в исследуемом объекте. Однако, отклонение от линейной зависимости при температурах ниже 30 К может быть интерпретировано в контексте результатов мёссбауэровских исследований, свидетельствующих о формировании спин-стекольного состояния, как это наблюдалось в $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ [150].

Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, f)$ керамики 0.5BF–0.5PFN в области высоких температур от 300 К до 1000 К представлены на рисунке 5.5. На графике $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ можно наблюдать два частотно-зависимых максимума при T_{m1} и T_{m2} . Первый максимум $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ и предшествующий ему максимум $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, f)$ являются характерными для релаксоров [A27]. В частности, высота релаксирующих максимумов $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ уменьшается с увеличением частоты и температуры, в то время как максимумы $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, f)$ демонстрируют противоположную тенденцию — их высота растёт [A5].

Для зависимостей $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$ при $T > T_{m1}$ характерно резкое увеличение $\varepsilon''/\varepsilon_0$ с повышением температуры, которое интенсифицируется с увеличением частоты. Это, по аналогии с [85], обусловлено увеличением сквозной проводимости, которая вносит значительный вклад в величину $\varepsilon''/\varepsilon_0$. Как следствие роста проводимости, при низких частотах не наблюдаются максимумы $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$ при $T = T_{m1}$.

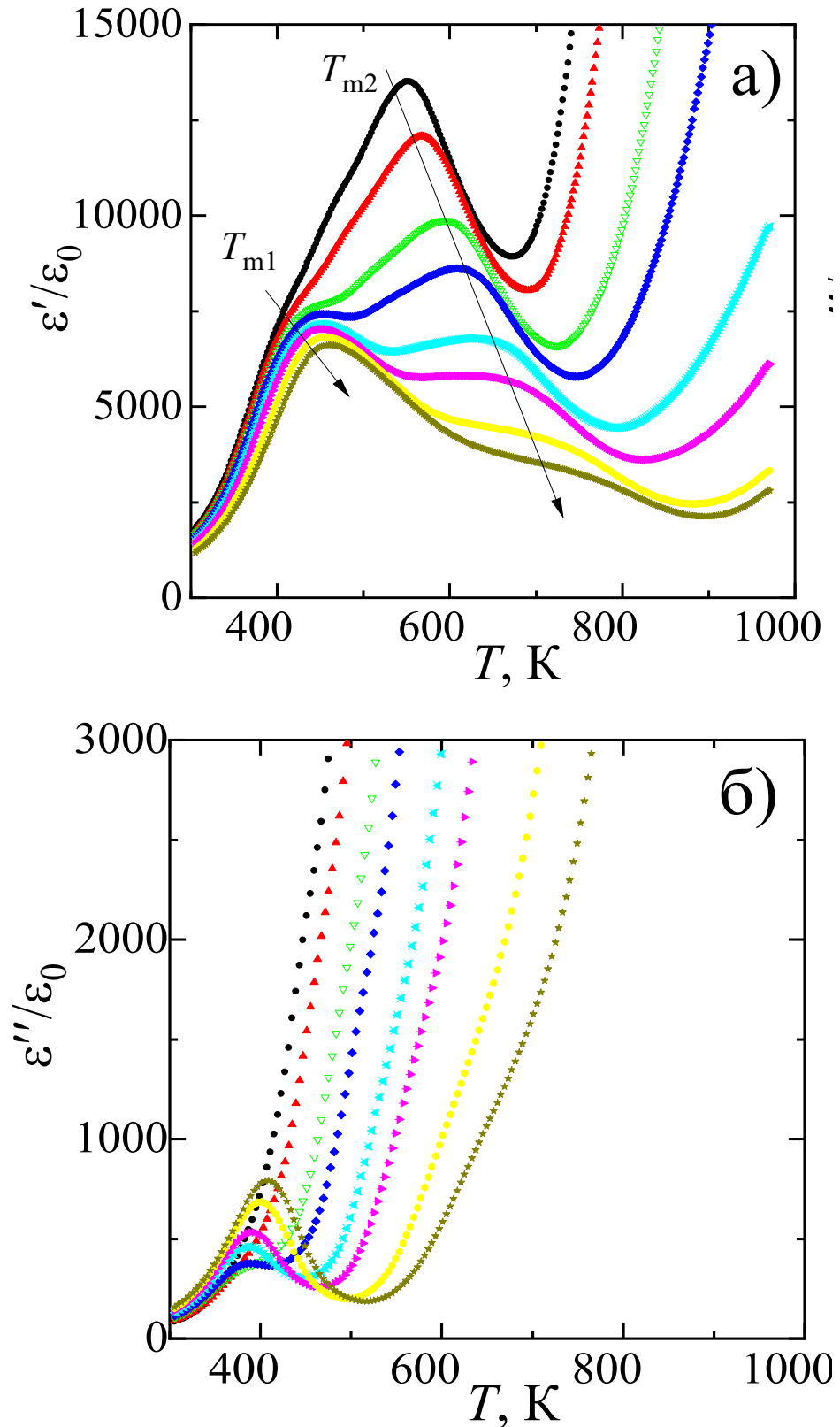


Рисунок 5.5 — Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ (а) и $\epsilon''/\epsilon_0(T)$ (б) керамики 0.5BF–0.5PFN

Результаты проведённых экспериментов, с учётом данных дилатометрических [151] и диэлектрических [152] измерений керамики $0.5\text{BiFeO}_3\text{--}0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ на частоте 58 МГц, позволяют установить связь

между аномалиями $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, f)$ при температурах от 373 К до 523 К с ФП СЭР→ПЭ [A5]. В пользу этого предположения свидетельствует анализ зависимости $T_{m1}(f)$, при этом наилучшие результаты были достигнуты, как показано на рисунке 5.6, при использовании закона Фогеля–Фулчера (см. формулу (4.1)). Рассчитанные значения параметров $f_0 = 5 \cdot 10^7$ Гц, $E_a = 0.006$ эВ и $T_{VF} = 460$ К являются характерными для СЭР.

Из зависимости $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}(T)$, представленной на рисунке 5.7, которая иллюстрирует выполнение закона Кюри–Вейса, было установлено, что величина температуры Бёрнса, представляющая собой температуру зарождения полярных нанообластей в СЭР, при частоте 1.2 МГц составила примерно 553 К.

В настоящее время существует множество подходов к описанию природы СЭР. Одни авторы рассматривают их как объекты с локальными температурами фазового перехода в областях, отличающихся химическим составом. Другие исследователи развивают подходы, основанные на воздействии случайных полей. Третьи предлагают двухмодовую модель для описания мягкой оптической моды. При этом проблема релаксорного поведения в сегнетоэлектриках со структурами типа перовскита, тетрагональной вольфрамовой бронзы и других групп материалов, изготовленных в различных твердотельных состояниях, таких как керамика, монокристаллы или тонкие плёнки, не нашла окончательного решения [153–155].

С нашей точки зрения, в ТР 0.5BF–0.5PFN релаксорные свойства обусловлены как разупорядочением их структуры, так и спецификой дефектной подсистемы. При рентгеновских исследованиях керамики анализируемого состава признаков упорядочения структуры в В-позициях не выявлено [A5, A8].

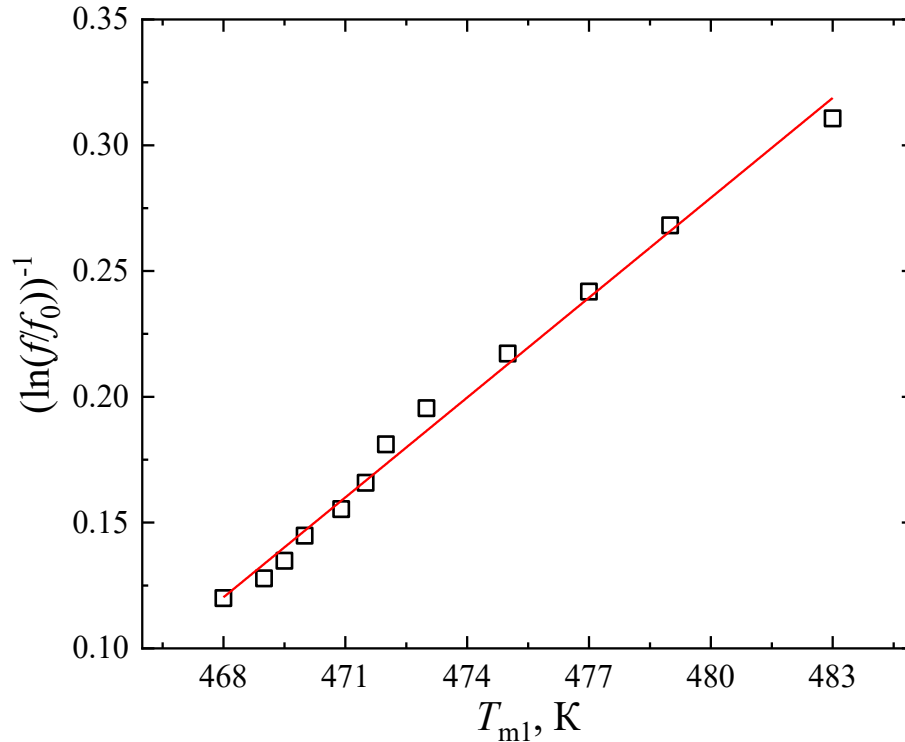


Рисунок 5.6 — Зависимость $(\ln(f/f_0))^{-1}(T)$, прямая линия — иллюстрация выполнения закона Фогеля–Фулчера в керамике 0.5BF–0.5PFN [A5, A27]

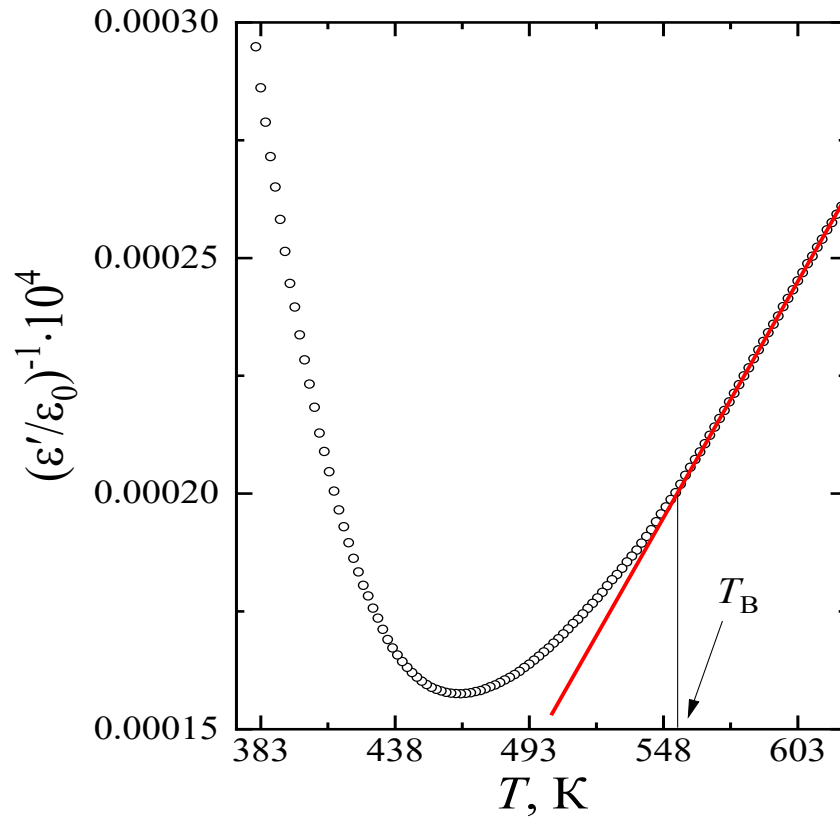


Рисунок 5.7 — Зависимость $(\epsilon'/\epsilon_0)^{-1}(T)$ для $f = 2$ МГц, прямая линия — иллюстрация выполнения закона Кюри–Вейса в керамике 0.5BF–0.5PFN [A5, A27]

Известно, что в $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ как в керамике, так и в монокристаллах, упорядочение катионов в B -позиции по типу 1 : 1 не происходит [156]. Вместо этого фиксируется наличие областей богатых Fe или Nb [141; 157]. Согласно данным, представленным авторами [156], анализирующих свойства соединений $AB'_{1/2}B''_{1/2}\text{O}_3$ с помощью статистической модели ненапряжённых упругих катион–анионных связей, температура фазового перехода порядок–беспорядок T_{od} в $\text{Pb}_2\text{FeNbO}_6$ составляет низкие 17 К из-за близости ионных радиусов Fe^{3+} и Nb^{5+} . В случае сложных перовскитов типа $A'_{1/2}A''_{1/2}B'_{1/2}B''_{1/2}\text{O}_3$ при отсутствии упорядочения в позициях B упорядочение катионов по типу 1 : 1 в A также произойти не может [157]. Скорее всего, это основная причина разупорядочения структуры TP 0.5BF–0.5PFN.

Максимум $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ при T_{m2} характеризуется большей степенью размытости по сравнению с T_{m1} . При этом соответствующий ему максимум $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, f)$ становится неразличимым, на высоких частотах наблюдаются «горбы», что обусловлено увеличением сквозной электропроводности керамики в данном диапазоне температур, в свою очередь, усиливающей свой вклад в диэлектрический отклик [A5–A6, A8]. В связи с этим, для более глубокого анализа диэлектрических спектров, нами были исследованы зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$, $\gamma'(f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(\varepsilon'/\varepsilon_0)$, которые представлены в виде диаграмм Коула–Коула (рисунок 5.8). В ходе анализа диаграмм Коула–Коула [A8] мы наблюдали следующую динамику: при температуре 298 К фиксируется одна дуга полуокружности, а при повышении T от 333 К до 473 К наблюдаются уже две разделённые по частоте дуги полуокружностей, при этом граничная частота возрастала с увеличением температуры. Однако, при температуре более 473 К, мы снова наблюдали только одну дугу полуокружности. Это указывает на существование двух релаксационных процессов, которые вносят свой вклад в диэлектрический отклик керамики 0.5BF–0.5PFN [A6, A8]. Первый процесс превалирует при температурах ниже 423 К, а второй — при температурах выше 573 К.

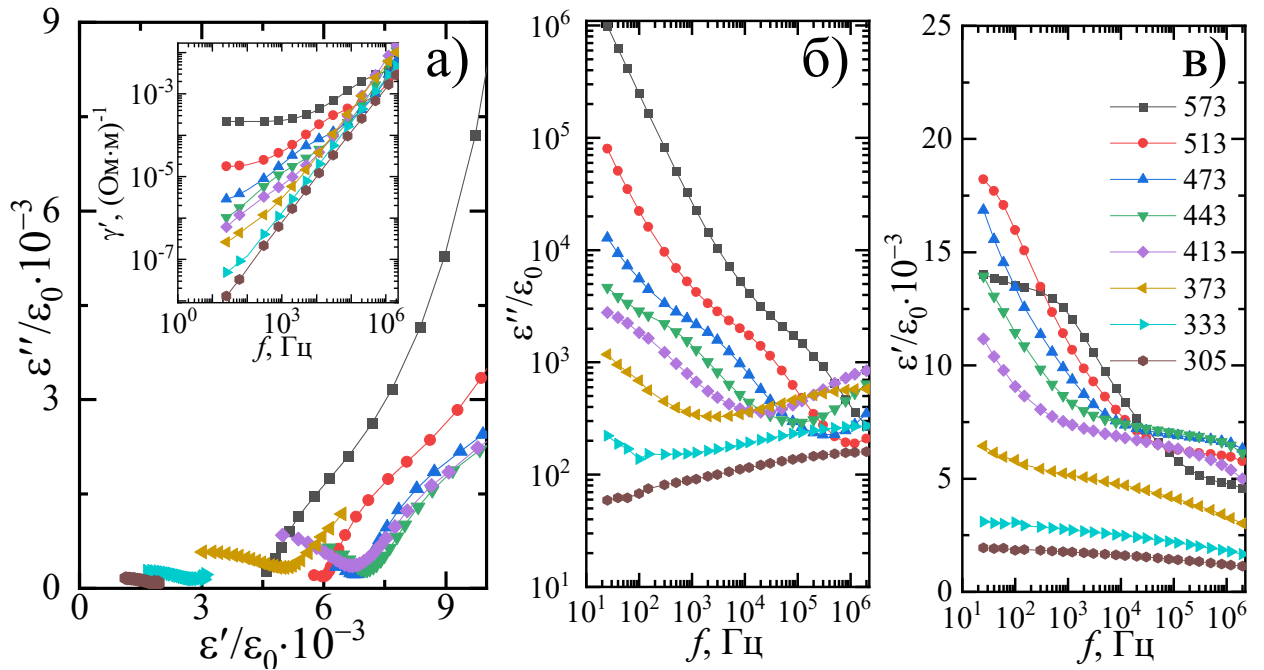


Рисунок 5.8 — Зависимости $\varepsilon''/\varepsilon_0(\varepsilon'/\varepsilon_0)$ (а), $\gamma'(f)$ (вставка), $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ (б) и $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ (в) керамики 0.5BF–0.5PFN при $T = 305, 333, 373, 413, 443, 473, 513$ и 573 К [А6]

Таблица 5.1 — Величины параметров $\varepsilon_{s1}, \varepsilon_{s2}, \varepsilon_{\infty 1}, 1/\tau_1, 1/\tau_2, \alpha_1, \alpha_2$ и γ_{st} , полученные при аппроксимации зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0(f), \varepsilon''/\varepsilon_0(f), \gamma'(f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(\varepsilon'/\varepsilon_0)$ для керамики 0.5BF–0.5PFN с использованием формулы (5.1) [А8]

Т, К	$\varepsilon_{\infty 1}$	ε_{s1}	α_1	$1/\tau_1, \text{Гц}$	ε_{s2}	α_2	$1/\tau_2, \text{Гц}$	$\gamma_{st}, (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$
303	170	2050	0.78	$2 \cdot 10^6$	4000	0.42	0.05	-
333	170	3150	0.77	$2.7 \cdot 10^6$	6000	0.42	0.3	-
373	170	5600	0.72	$3.5 \cdot 10^6$	14000	0.42	2	-
413	170	7100	0.63	$1.5 \cdot 10^7$	19500	0.43	8	-
443	170	7200	0.55	$9 \cdot 10^7$	16500	0.44	80	-
473	170	6800	0.55	$5 \cdot 10^8$	19500	0.46	130	-
513	170	5800	0.55	10^9	21000	0.50	300	0.000017
573	170	4400	0.56	$9 \cdot 10^9$	14500	0.47	6000	0.00022

Из температурной эволюции зависимостей нетрудно заметить, что процессы полностью частотно разделены и не проявляют признаков взаимодействия, что, по-видимому, свидетельствует о существенных различиях и в механизмах, ответственных за каждый из процессов.

Характер зависимости $\gamma'(f)$ при температуре выше 473 К, проявляющийся в виде выхода на плато в низкочастотной области, указывает на необходимость учёта при аппроксимации данных зависимостей вклада сингулярного члена $\gamma'_{\omega \rightarrow 0}/(\epsilon_0 \cdot f)$, который определяется вкладом сквозной проводимости объекта [86]. Форма же зависимостей $\epsilon''/\epsilon_0(\epsilon'/\epsilon_0)$ свидетельствует о том, что в керамике оба релаксационных процесса недебаевского типа. Принимая во внимание это обстоятельство, аппроксимация диэлектрических спектров была произведена с применением следующей формулы [86]:

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty 1} + \frac{\epsilon_{s1} - \epsilon_{\infty 1}}{1 + (i \cdot f \cdot \tau_1)^{1-\alpha_1}} + \frac{\epsilon_{s2} - \epsilon_{s1}}{1 + (i \cdot f \cdot \tau_2)^{1-\alpha_2}} + i \frac{\gamma_{st}}{f \cdot \epsilon_0}, \quad (5.1)$$

где ϵ_{s1} , ϵ_{s2} и $\epsilon_{\infty 1}$ — статические и высокочастотные проницаемости;

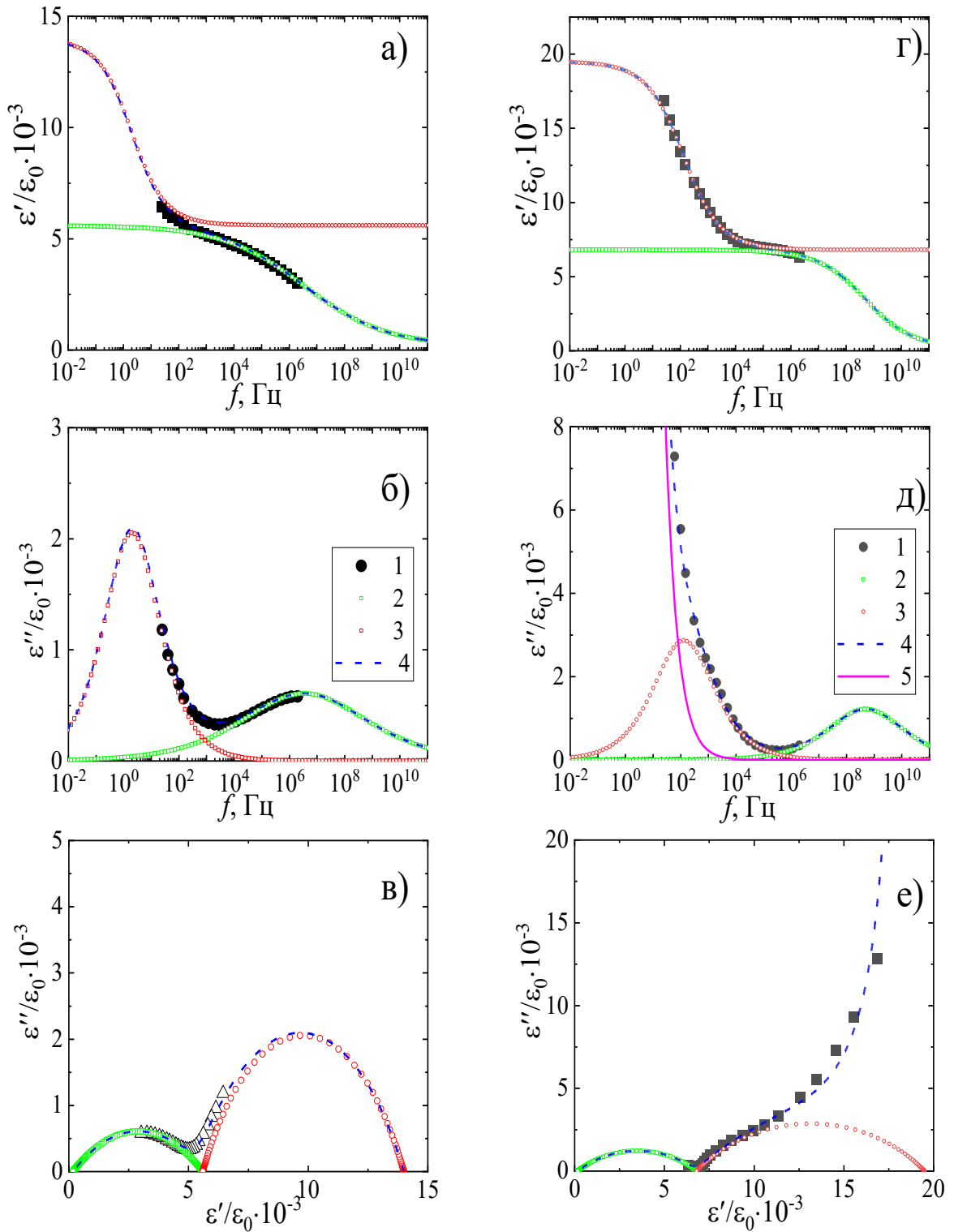
τ_1 и τ_2 — времена релаксации;

α_1 и α_2 — коэффициенты распределения времён релаксации (от 0 до 1);

γ_{st} — электропроводность керамики при $f \rightarrow 0$.

Результаты аппроксимации для отдельно взятых температур представлены в таблице 5.1 и на рисунке 5.9, где в качестве примера представлены результаты аппроксимации для температур 373 К и 473 К, из которых хорошо видно удобоваримость использования формулы (5.1).

На рисунке 5.10 представлены в комплексе зависимости, отражающие поведение диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств в керамике ГР состава 0.5BF–0.5PFN [A8]. Анализ полученных результатов позволяет сделать заключения, что отмеченные выше аномалии $\epsilon'/\epsilon_0(T, f)$ и $\epsilon''/\epsilon_0(T, f)$ при $T = (373–523)$ К связаны с фазовым переходом СЭР→ПЭ.



1 – экспериментальный результат; 2 – аппроксимация от вклада 1-го процесса в формулу (5.1); 3 – аппроксимация от вклада 2-го процесса в формулу (5.1); 4 – аппроксимация по формуле (5.1); 5 – вклад сингулярного члена в формулу (5.1)

Рисунок 5.9 — Экспериментальные и теоретические зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$, $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$, $\varepsilon''/\varepsilon_0(\varepsilon'/\varepsilon_0)$ керамики 0.5BF–0.5PFN для температур 373 К (а–в) и 473 К (г–е)

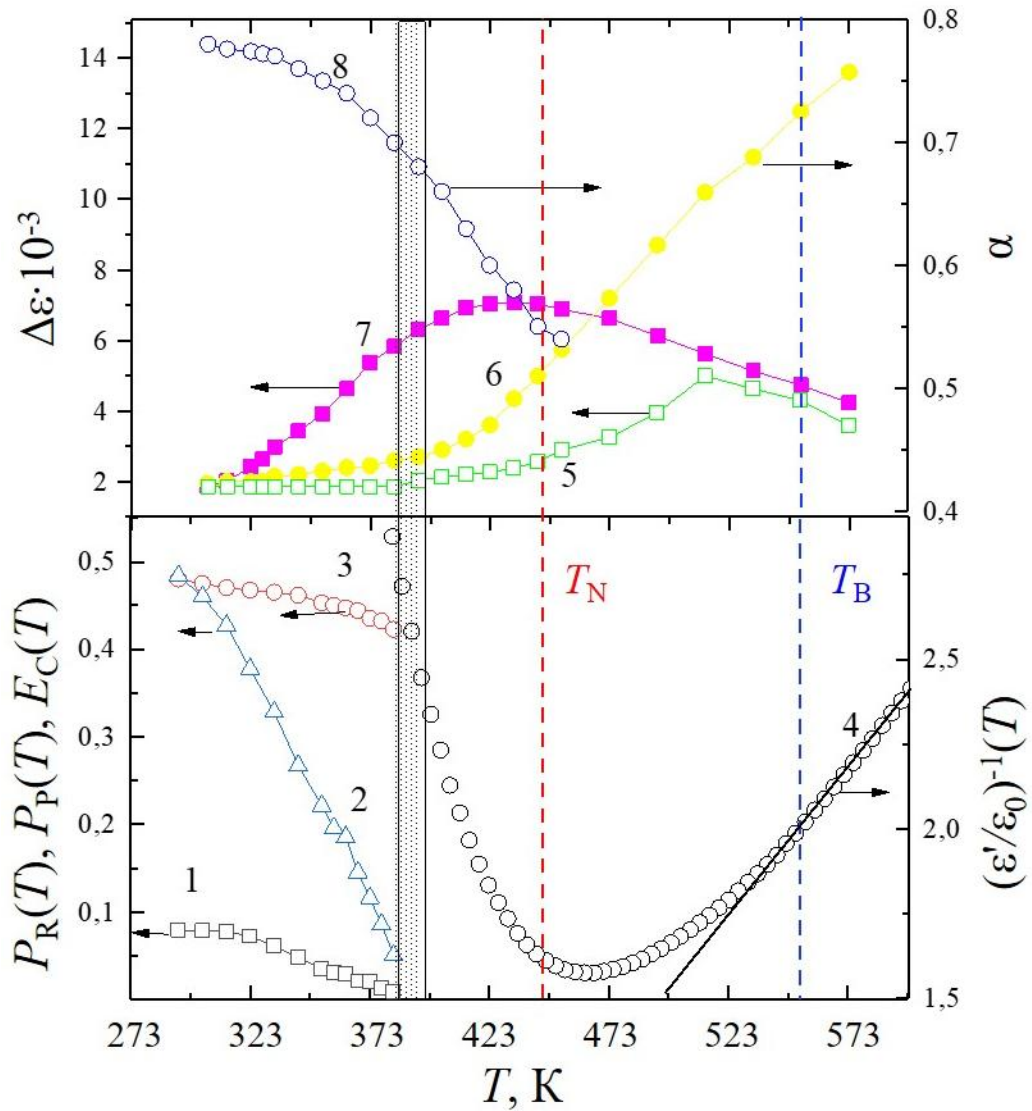


Рисунок 5.10 — Комплекс зависимостей, характеризующих диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамики 0.5BF–0.5PFN

Релаксорные свойства исследуемого объекта определяются как его структурным разупорядочением, так и спецификой дефектной подсистемы, что также находит своё подтверждение [A27] и в результатах анализа мёссбауэровских спектров, представленных в подразделе 5.3. Релаксация СЭ поляризации в таких областях ответственна за проявление в диэлектрических спектрах недебаевского релаксационного процесса, который является доминирующим в данном диапазоне температур [A44]. Достаточно большие значения коэффициента распределения времён релаксации α_1 указывают на наличие широкого диапазона времён релаксации.

С повышением температуры в объекте наблюдается увеличение электропроводности, что начинает оказывать значительное влияние при температурах свыше 383 К, препятствуя, в частности, проведению корректных измерений зависимостей $P(E)$ [А6]. Накопление свободных зарядов на границах раздела различных сред, обусловленное различиями в их диэлектрических характеристиках, таких как проводимость и проницаемость, особенно на границах зёрен, приводит к возникновению межслоевой поляризации, известной как поляризация Максвелла–Вагнера [86]. Этот эффект наблюдается, в том числе, и в ПЭ фазе. В исследовании [158] при анализе импеданса ТР $(1-x)\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-(x)\text{BiFeO}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) отмечено, что проводимость в основном определяется объёмом зёрен, а не межзёренными границами. Указанное наблюдение, по-видимому, применимо и к нашему материалу. Это, на наш взгляд, приводит к возникновению второго релаксационного процесса, который вносит существенный вклад в ПЭ фазе [А8]. Вариация проницаемостей, проводимостей и толщин зёрен и оболочек обуславливает широкий спектр распределения времён релаксации [А44]. Однако, в отличие от α_1 , значение α_2 увеличивается с ростом температуры, что подтверждает правильность высказанного предположения о механизме данного процесса диэлектрической релаксации.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что в керамике мультиферроика 0.5BF–0.5PFN при изменении температуры происходят значительные преобразования реальной структуры материала, включающие ФП как в СЭ, так и в магнитной подсистеме [А6, А8]. В ПЭ фазе, в результате увеличения электрической проводимости материала, начинают проявляться эффекты межслоевой поляризации и соответствующей ей диэлектрической релаксации, не относящейся к дебаевскому типу. Результатом этого процесса диэлектрической релаксации является значительное возрастание значений ϵ'/ϵ_0 в параэлектрической области, достигающих величин, превышающих 15000.

Из вышеизложенного можно заключить следующее. В ходе исследования диэлектрических свойств керамики 0.5BF–0.5PFN было обнаружено два релаксационных процесса, которые влияют на её диэлектрический отклик.

Аномалии на зависимостях $\epsilon'/\epsilon_0(T, f)$ и $\epsilon''/\epsilon_0(T, f)$ вызваны ФП СЭР \rightarrow ПЭ ($T_{VF} = 460$ К, $T_B = 553$ К) в диапазоне температур (373...523) К и проявлением максвелл–вагнеровской поляризации и соответствующей ей диэлектрической релаксации в диапазоне температур (523...873) К [A5]. При температуре ниже 473 К ТР сочетает в себе как СЭ, так и АФМ свойства [A8].

В диапазоне температур (10...300) К в керамике 0.5BF–0.5PFN было обнаружено аномальное поведение при температурах ниже 30 К, связанное с возникновением спин-стекольного состояния в материале. Также было зафиксировано аномальное поведение при температуре 210 К, причина которого пока не установлена.

5.3 Магнитодиэлектрические и магнитные свойства керамики 0.5BiFeO₃–0.5PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃

Результаты исследования диэлектрических характеристик керамики ТР 0.5BF–0.5PFN [A5, A20, A41] при температуре 298 К в диапазоне частот от 10² до 10⁶ Гц в отсутствие и при приложении магнитного поля с магнитной индукцией $B = 0.86$ Тл представлены на рисунке 5.11. Из полученных данных видно, что в отсутствие магнитного поля с увеличением частоты величина ϵ'/ϵ_0 монотонно убывает от 1150 до 750, а ϵ''/ϵ_0 — возрастает с 40 до 104 [A5]. Приложение к образцу постоянного магнитного поля вызывает уменьшение ϵ'/ϵ_0 на всех частотах измерительного электрического поля, что, в свою очередь, приводит к отрицательным значениям магнитодиэлектрического коэффициента $MD \sim -0.4\%$ [A5]. Для ϵ''/ϵ_0 свойственно более сложное поведение. При частоте f , равной 10² Гц, значение магнитодиэлектрического коэффициента диэлектрических потерь ML составляет примерно 0 %. Однако, с увеличением f величина ML по модулю возрастает и достигает значения

–0.5 %. Изменение полярности магнитного поля не вызвало трансформацию наблюдаемой экспериментальной картины [A5].

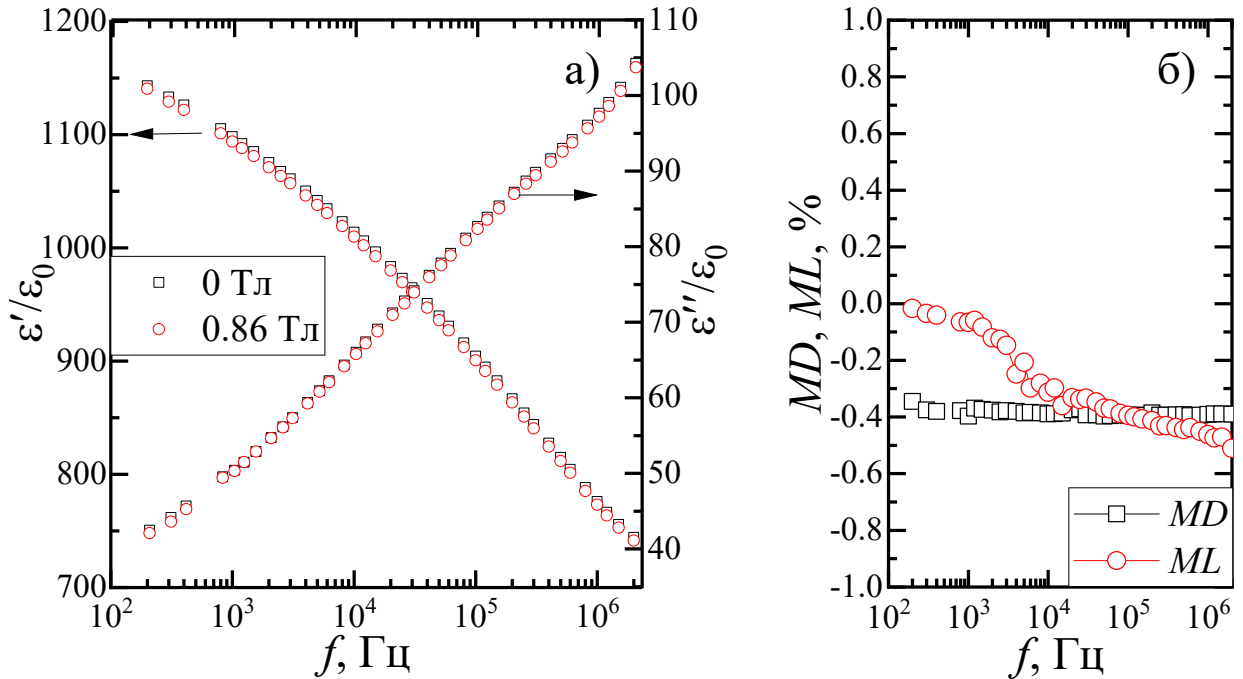


Рисунок 5.11 — Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(f)$ и $\epsilon''/\epsilon_0(f)$ (а), $MD(f)$ и $ML(f)$ (б) керамики 0.5BF–0.5PFN при $T = 300$ К в диапазонах $f = (10^3 - 2 \cdot 10^6)$ Гц и $B = (0 - 0.86)$ Тл [A5]

В высокоомной керамике феррониобата свинца при аналогичных экспериментальных условиях МДЭ не был обнаружен. В монокристаллах $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ близкие по модулю величины MD наблюдались только в сильных магнитных полях с магнитной индукцией, достигающей значений ~ 14 Тл. При $B = 0.86$ Тл, значение MD составляло примерно -0.025 % [159]. В керамике BiFeO_3 , согласно данным [160], МДЭ составляет ~ 0.2 %. Это указывает на усиление МДЭ в ТР 0.5BF–0.5PFN по отношению к крайним компонентам квазибинарной системы. Полученные в ходе эксперимента данные не позволяют судить о зависимостях $MD(H)$ и $ML(H)$ и однозначно интерпретировать природу выявленного МДЭ. Максимально возможным представляется, что эта связь является квадратичной и обусловлена взаимодействием P^2M^2 [160], которое реализуется в мультиферроиках в магнитоупорядоченной фазе и допускается симметрией [A5].

Из результатов исследования МДЭ в керамике 0.5BF–0.5PFN в широком

температурном интервале (рисунок 5.12) следует, что приложение к образцу постоянного магнитного поля приводит к незначительным изменениям $\varepsilon'/\varepsilon_0$ при $T = (473-523)$ К [A5], где материал находится в ПМ фазе [152].

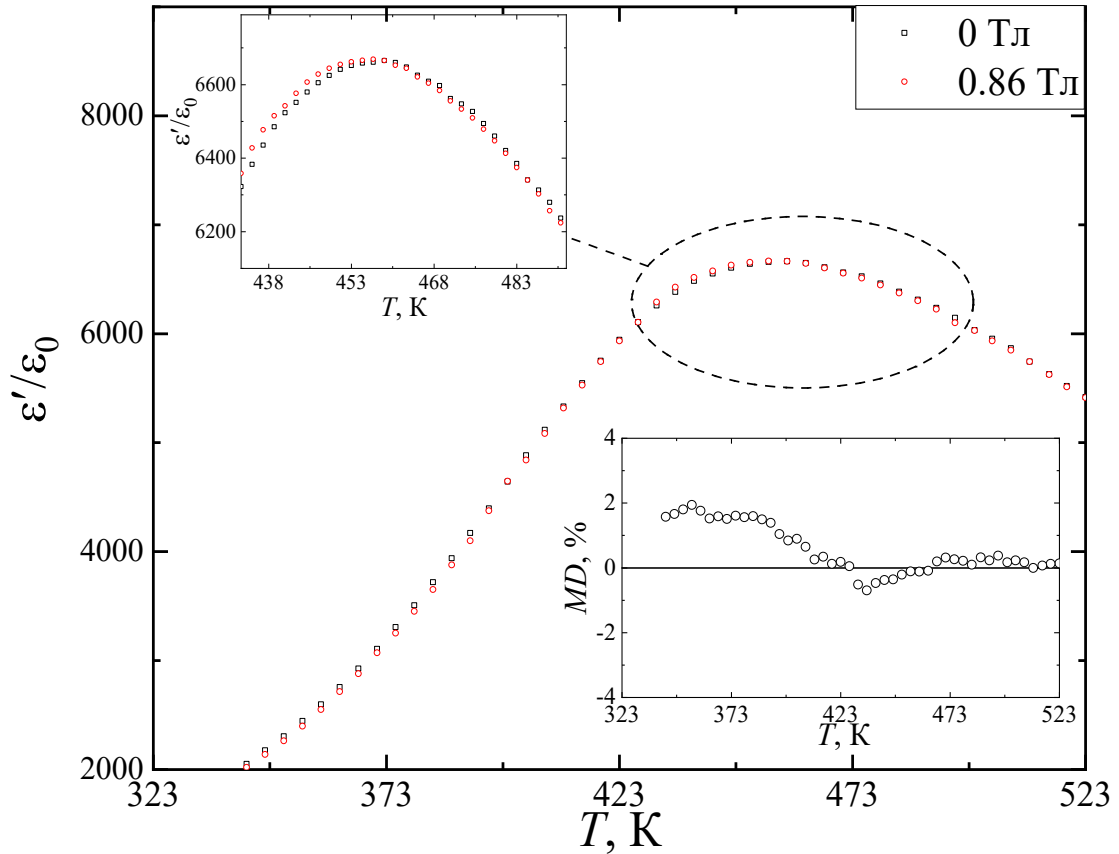


Рисунок 5.12 — Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ ($f = 1.2$ МГц) керамики 0.5BF–0.5PFN при взаимно параллельной ориентации измерительного электрического и постоянного магнитного полей от температуры; на вставке — зависимость коэффициента MD от температуры [A27]

Как следствие, MD стремится к нулю. В диапазоне температур ниже 473 К, от 423 К до 473 К, в магнитном поле значения $\varepsilon'/\varepsilon_0$ уменьшаются, что соответствует отрицательному МДЭ, $MD < 0$. В то же время, при температурах от 343 К до 423 К, значения $\varepsilon'/\varepsilon_0$ увеличиваются, что соответствует положительному МДЭ, $MD > 0$.

Предельное значение регистрируемого МДЭ достигает 1.64 %. Как и в случае с керамикой $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ [161], нам представляется наиболее вероятной модель, в которой МДЭ коррелирует со сдвигом в магнитном поле температуры СЭ–ПЭ ФП. Однако, в рассматриваемом случае объект

представляет собой СЭР, и данный эффект проявляется главным образом в смещении температуры максимума $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$, что наглядно иллюстрируется на вставке к рисунку 5.12.

Смещение ΔT_C связано с магнитоэлектрическим вкладом в свободную энергию системы, который выражается как $-1/2\lambda_{ij}P_i^2M_j^2$ [85], здесь $\lambda_{ij} = 2C_{kl}Q_{e,ki}Q_{m,lj}$ — коэффициенты связи, C — модули упругости, Q_e и Q_m — электрострикционные и магнестрикционные коэффициенты, P_i и M_j — электрическая поляризация и намагниченность. В керамике $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ [161], содержащей ферромагнитные включения магнетита, смещение ΔT_C составило 0.5–0.6 К при $B = 0.6$ Тл. Для BaTiO_3 этот показатель составил от 0.1 К до 0.3 К в магнитном поле с магнитной индукцией B , варьирующейся в пределах от 10 до 20 Тл [140; 149]. В полупроводниковых СЭ смещение температуры Кюри в магнитном поле на один-два порядка больше, чем в BaTiO_3 (например, в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ $\Delta T_C \cong 1$ К при $B = 3$ Тл) [162]. Выполненные оценки показали, что в нашем случае $\Delta T_m = (1.4\text{--}1.5)$ К.

Зависимости намагниченности керамики 0.5BF–0.5PFN от величины приложенного магнитного поля при 300 К приведены на рисунке 5.13.

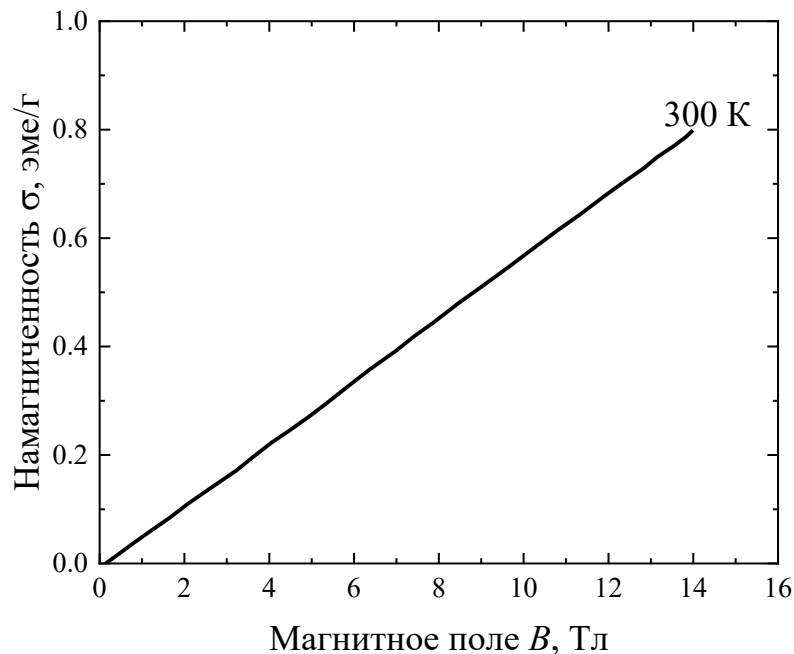


Рисунок 5.13 — Зависимость намагниченности керамики 0.5BF–0.5PFN от величины магнитного поля индукцией B [A9]

Проведя анализ полученных данных и опираясь на результаты работы [152], а также на предварительные изыскания в области эффекта Мёссбауэра, можно утверждать, что ТР 0.5BF–0.5PFN при КТ находится в магнитоупорядоченной фазе. Как следует из представленной кривой $\sigma(B)$, которая имеет линейный характер, материал при температуре ниже 300 К, по-видимому, пребывает в антиферромагнитной фазе [A9].

В рамках исследования валентного состояния железа и структуры магнитной подсистемы керамики ТР 0.5BF–0.5PFN были проведены эксперименты, направленные на изучение эффекта Мёссбауэра [A8]. Мёссбауэровский спектр образца керамики 0.5BF–0.5PFN, измеренный при КТ, представлен на рисунке 5.14.

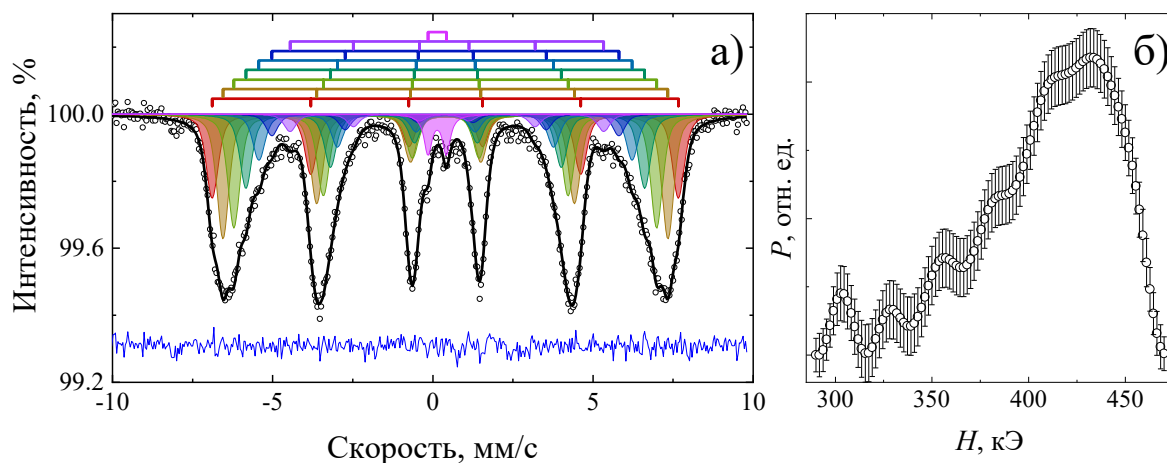


Рисунок 5.14 — Мёссбауэровский спектр керамики 0.5BF–0.5PFN (а) и функция распределения сверхтонкого магнитного поля $P(H)$ (б) при КТ [A8]

На правой панели этого рисунка приведён график функции распределения сверхтонких полей $P(H)$, восстановленной для указанного мёссбауэровского спектра. Зависимость $P(H)$ имеет семь локальных максимумов, каждому из которых соответствует земановский секстет.

В середине спектра обнаруживаются линии парамагнитного расщепления, представленные дублетной структурой D . Эти линии соответствуют примесной фазе. Таким образом, спектр образца керамики 0.5BF–0.5PFN состоит из семи земановских секстетов и одного парамагнитного дублета. Характеристики указанных составляющих спектра

приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 — Сверхтонкие параметры мёссбауэровских спектров образцов керамики 0.5BF–0.5PFN, снятых при КТ и 573 К [A8]

T, K	Компонента	$\delta \pm 0.02,$ мм/с	$\Delta/\varepsilon \pm 0.02,$ мм/с	$H \pm 1,$ кЭ	$\Gamma \pm 0.02,$ мм/с	$A \pm 1,$ %	χ^2
300	Секстет S_0	0.40	-0.01	451	0.45	17	1.265
	Секстет S_1	0.40	0.00	431	0.45	25	
	Секстет S_2	0.40	-0.01	409	0.45	23	
	Секстет S_3	0.40	-0.01	386	0.45	15	
	Секстет S_4	0.40	0.00	361	0.45	9	
	Секстет S_5	0.40	0.00	336	0.45	5	
	Секстет S_6	0.40	0.02	304	0.45	4	
	Дублет D	0.14	0.58	–	0.29	3	
573	Дублет D_1	0.01	0.33	–	0.37	100	0.986

Примечания

δ — изомерный сдвиг

Δ — квадрупольное расщепление для парамагнитной составляющей

ε — квадрупольный сдвиг

H — сверхтонкое магнитное поле на ядре ^{57}Fe

Γ — ширина линии

A — площадь компоненты

χ^2 — критерий Пирсона

Определяемый изомерный сдвиг секстетов является характерным признаком ионов Fe^{3+} в кислородных октаэдрах [163]. Зеемановские секстеты соответствуют ионам Fe^{3+} , находящимся в семи локальных состояниях, которые определяются ближайшим окружением, включающим различное число ионов Nb. Величина сверхтонкого магнитного поля определяется числом связей Fe–O–Fe. Иными словами, секстеты S_N соответствуют ионам

Fe^{3+} , в ближайшей координационной сфере которых присутствует N ионов Nb ($N = 0 \dots 6$).

Площади секстетов пропорционально зависят от концентрации ионов Fe^{3+} в рассматриваемых локальных состояниях. Значения площадей секстетов S_N и расчётные величины вероятностей локальных конфигураций ионов Fe^{3+} $P_6(N_{\text{Nb}})$ представлены на рисунке 5.15.

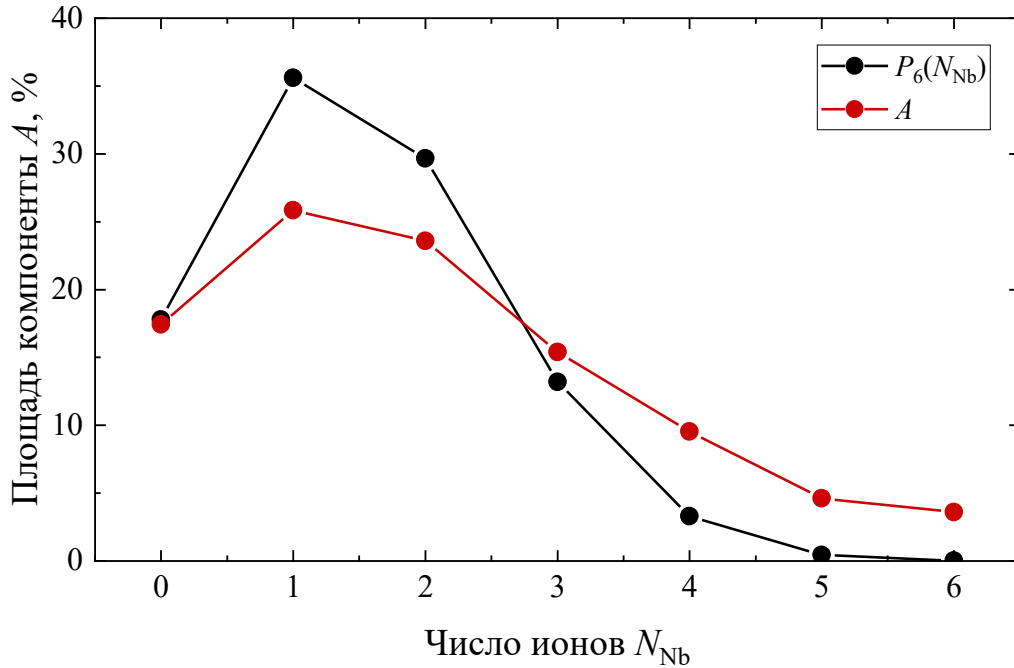


Рисунок 5.15 — Зависимость площади компоненты A мёссбауэровского спектра керамики $0.5\text{BF}-0.5\text{PFN}$ от числа ионов Nb в локальном окружении ионов Fe^{3+} (красные точки) и вероятности локальных конфигураций $P_6(N_{\text{Nb}})$ (чёрные точки) при КТ [A8]

Вероятности локальных конфигураций были получены с использованием биномиального распределения, исходя из предположения о случайном распределении катионов B -подрешётки. Значения площадей секстетов S_N и расчётные значения вероятностей $P_6(N_{\text{Nb}})$ существенно отличаются. Это указывает на то, что ионы Fe^{3+} и Nb^{5+} распределены в B -подрешётке не случайным образом. Более того, суммарная площадь секстетов S_0 , S_1 и S_2 превышает сумму площадей остальных секстетов. Вероятно, в исследуемом образце существуют области с высокой концентрацией ионов Fe^{3+} в секстетах S_0 , S_1 и S_2 и низкой концентрацией в остальных секстетах.

Подобная неоднородность распределения B -катионов наблюдается и в $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ [150; 164].

В ПМ фазе мёссбауэровский спектр образца керамики $0.5\text{BF}-0.5\text{PFN}$ представляет собой линии парамагнитного расщепления (рисунок 5.16).

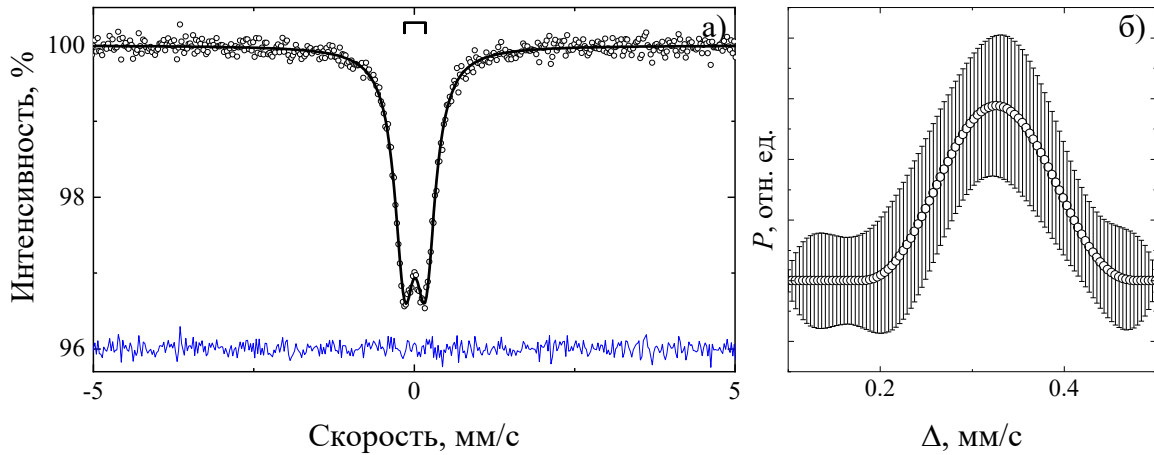


Рисунок 5.16 — Мёссбауэровский спектр керамики $0.5\text{BF}-0.5\text{PFN}$ при $T = 573$ К (а) и функция распределения квадрупольного расщепления $P(\Delta)$ (б) [A8]

Восстановленная для этого спектра функция распределения квадрупольного расщепления $P(\Delta)$ обладает одним максимумом. Данному максимуму соответствует парамагнитный дублет D_1 с параметрами, приведёнными в таблице 5.2. Это означает, что ионы Fe^{3+} в образце керамики $0.5\text{BF}-0.5\text{PFN}$ занимают очень близкие по симметрии кристаллические позиции. Затем, с целью определения температуры Нееля исследуемых образцов керамики $0.5\text{BF}-0.5\text{PFN}$, была применена методика температурного сканирования [A8]. Данный метод был использован для исследования температур магнитных ФП в соединениях $A\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ($A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Pb}$) [68; 163], а также ТР на их основе [165]. На зависимости $Im(T)$ мёссбауэровских спектров керамики $0.5\text{BF}-0.5\text{PFN}$ (рисунок 5.17) вблизи $T = 445$ К наблюдается резкое снижение интенсивности линий спектра. Это позволяет определить температуру магнитного ФП для образца керамики $0.5\text{BF}-0.5\text{PFN}$, которая составляет примерно 445 К. Полученные результаты хорошо коррелируют с данными, представленными в работе [166].

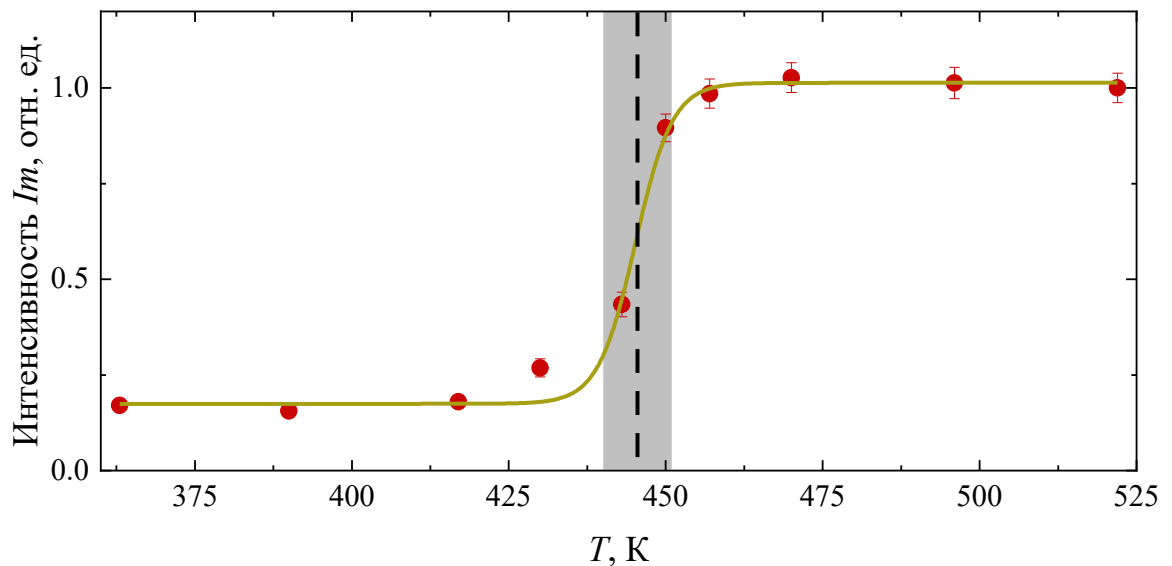


Рисунок 5.17 — Зависимость интенсивности линии I_m мёссбауэровского спектра керамики 0.5BF–0.5PFN от ее значения при $T = 520$ К [A8]

Таким образом, представляется возможным сделать некоторые предварительные выводы. Исследование МДЭ в керамике 0.5BF–0.5PFN выявило, что при КТ в магнитном поле с магнитной индукцией от 0 до 0.86 Тл магнитодиэлектрический коэффициент MD практически не зависит от частоты и составляет $\sim -0.4\%$, а магнитодиэлектрический коэффициент диэлектрических потерь ML при частоте 200 Гц примерно составляет 0%. По мере увеличения частоты коэффициент ML возрастает по модулю и достигает значения -0.5% при частоте $2 \cdot 10^6$ Гц [A5]. Воздействие постоянного магнитного поля влияет на характер изменения ϵ'/ϵ_0 керамики 0.5BF–0.5PFN от температуры, что находит своё выражение в положительном МДЭ при температурах в диапазоне (343...423) К, так и отрицательного МДЭ при температурах в диапазоне (423...473) К. Последнее обусловлено сдвигом максимума T_{m1} диэлектрической проницаемости ϵ'/ϵ_0 керамики 0.5BF–0.5PFN в сторону более низких температур под воздействием магнитного поля. Продемонстрировано, что при КТ материал пребывает в магнито- и дипольно-упорядоченных фазах одновременно.

Результаты исследования керамики мультиферроика на основе твёрдого раствора состава $0.5\text{BiFeO}_3\text{--}0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, представленные в подразделах 5.1–5.3, позволили сформулировать **четвёртое научное положение**, выносимое на защиту:

4. Керамика мультиферроика $0.5\text{BiFeO}_3\text{--}0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ со структурой типа перовскита обладает при $T < 445$ К сегнетоэлектрическими свойствами, антиферромагнитными свойствами и магнитодиэлектрическим эффектом, а выявленная дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне температур от 370 К до 520 К и частот от 20 до 10^6 Гц описывается при учёте двух вкладов в диэлектрический отклик, обусловленных фазовым переходом сегнетоэлектрик-релаксор \rightarrow параэлектрик и поляризацией Максвелла–Вагнера.

5.4 Получение, структура и свойства тонких плёнок $0.5\text{BiFeO}_3\text{--}0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

В п. 5.3 нами было показано, что при комнатной температуре величина МДЭ в керамике $0.5\text{BF--}0.5\text{PFN}$ превышает аналогичные показатели крайних компонентов. Наряду с этим при изготовлении керамики на основе данного состава значительно упрощается процесс удаления примесных фаз, характерных для индивидуальных компонентов. Это является критически важным фактором при производстве крупногабаритных керамических дисков, которые используются, например, в качестве катодов для распыления при синтезе тонких плёнок, что и было нами осуществлено. Процедура масштабирования не оказала влияния на основные характеристики мишени и нам удалось успешно синтезировать образцы тонких плёнок состава $0.5\text{BF--}0.5\text{PFN}$. Однако, данный результат был достигнут успешно только на подложках STO/Si , объяснение чему приведено далее.

В случае плёнок BF деформация элементарной ячейки оказывает существенное влияние на их физические свойства [167]. Результаты ряда исследований также подтвердили, что свойства тонких плёнок BF можно

существенно улучшить или изменить, используя соответствующий буфер [168]. Так, введение изолирующего оксидного слоя с более низким током утечки для формирования двухслойной или многослойной структуры представляет собой эффективный подход снижения тока утечки в плёнках ВФ [169]. При синтезе соединений на основе Рb необходимо учитывать потенциальные потери оксида свинца [170; 171], проявляющиеся в виде фазы пирохлора, которая может выступать в качестве вторичной паразитной фазы во время процесса получения PFN, оказывая значительное влияние на физические характеристики конечного материала.

Технологический приём нанесения слоя титаната стронция необходим для минимизации негативного воздействия примесной фазы пирохлора на функциональность последующих слоев структуры. STO широко применяется и в качестве подходящей подложки для нанесения тонких плёнок из различных оксидов, включая высокотемпературные сверхпроводящие материалы [172]. STO является оптимальным выбором в качестве подложки благодаря своей кубической структуре перовскита с параметром решётки $a = 3.905 \text{ \AA}$ [173], что близко соответствует параметрам решётки множества других перовскитных оксидов [A17]. С одной стороны, диэлектрические свойства STO очень чувствительны к таким факторам, как дефекты, примеси, деформации [174]. С другой стороны, STO прозрачен для видимого диапазона [175] и обладает хорошей структурной и химической стабильностью. Например, в случае роста STO на подложках Si сегнетоэлектрическое поведение в материале может быть реализовано при комнатной температуре посредством эффектов деформационной инженерии [176], а монолитная интеграция плёнок STO с обычными полупроводниками, такими как Si и Ge, открывает новые возможности в полупроводниковых устройствах [177]. Эпитаксиальная плёнка STO на Si может использоваться в качестве псевдоподложки для эпитаксиального роста других сложных оксидов [178]. В случае выращивания плёнок PZT [171; 179] использование буферного слоя не только снижает взаимную диффузию, но и улучшает ориентацию

кристаллизации. Таким образом, в данной работе STO использовали в качестве буферного слоя для получения плёнок 0.5BF–0.5PFN [A34, A38].

Результаты РДА гетероструктуры STO/Si(001) [A4] представлены на рисунке 5.18. На рентгенограммах присутствуют только рефлексы от плоскостей (110) и (002) плёнки STO, что указывает на отсутствие примесных фаз и ее поликристалличность. Параметры элементарной ячейки плёнки STO были определены в рамках тетрагонального приближения. Значения параметров c и a составили $3.957 \pm 0.005 \text{ \AA}$ и $3.963 \pm 0.005 \text{ \AA}$ соответственно.

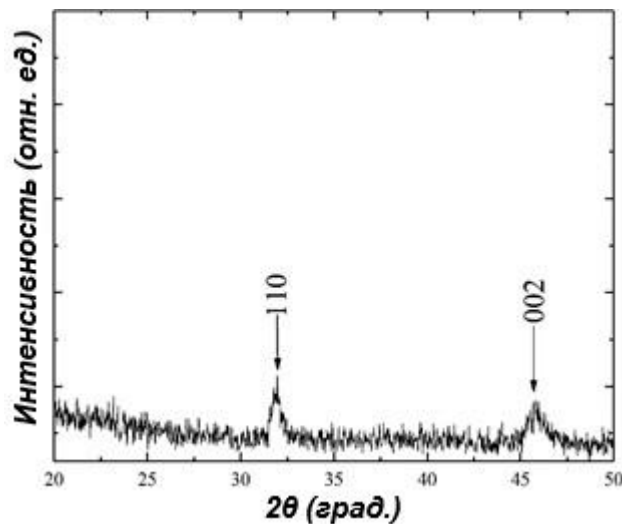


Рисунок 5.18 — Рентгенограмма θ – 2θ -сканирования гетероструктуры STO/Si(001)

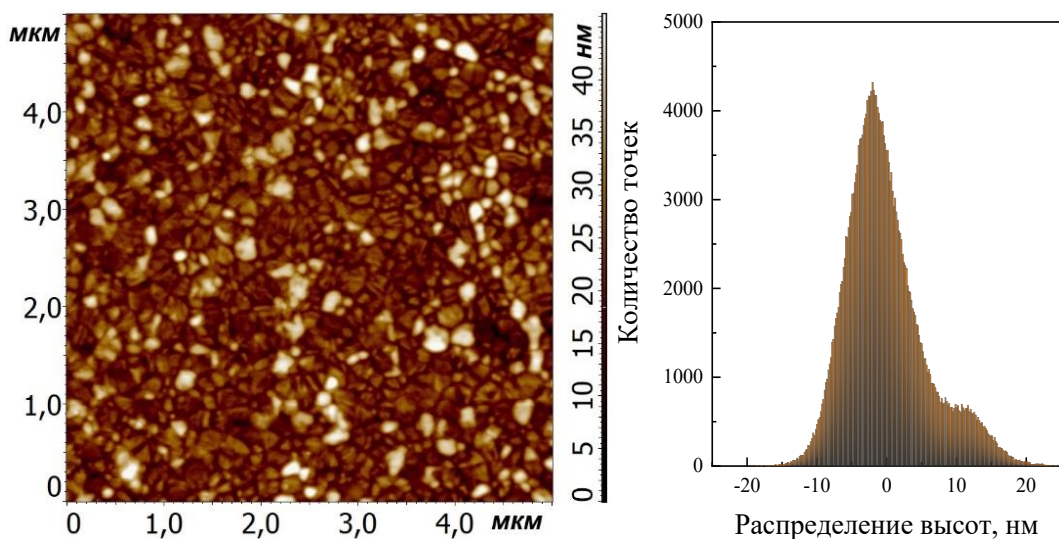


Рисунок 5.19 — Топография поверхности плёнки STO/Si(001) (слева) и гистограмма распределения высот по её поверхности (справа)

Эти результаты указывают на наличие деформации элементарной ячейки STO в сравнении с параметрами ячейки объёмного образца, что подтверждается литературными источниками [29]. В ходе анализа поверхности плёнки не было обнаружено пор, каверн или других дефектов (рисунок 5.19 а). Рельеф поверхности представлен двумя типами визуально различающихся блоков: первые формируют основную часть площади плёнки, в то время как вторые встречаются значительно реже, однако не могут быть классифицированы как включения примесных фаз. Средний размер ростовых блоков находился в диапазоне 100–110 нм. Эти особенности можно отнести к специфике кристаллизационного процесса STO на кремниевой подложке, что также отчётливо проявляется в гистограмме перепада высот (рисунок 5.19 б) для области размером 5×5 мкм². Среднеквадратичное значение шероховатости поверхности плёнки STO/Si(001) составило 5.8 нм.

Анализ результатов рентгеновских исследований гетероструктуры 0.5BF–0.5PFN/STO/Si (рисунок 5.20) показал, что полученные плёнки 0.5BF–0.5PFN являются однофазными, поликристаллическими с текстурой в направлении 001 [А6]. Рассчитанные в тетрагональном приближении параметры элементарной ячейки плёнки 0.5BF–0.5PFN составили $a = 3.995 \pm 0.001$ Å и $c = 4.005 \pm 0.001$ Å, что свидетельствует о наличии в плёнках малой деформации элементарной ячейки (в керамике $a = c = 3.999(5)$ Å [180]), возникающей из-за различных параметров элементарных ячеек плёнки и подложки. Никаких посторонних фаз в виде простых оксидов, в том числе оксидов на основе кремния, методом рентгеновской дифрактометрии в исследуемых образцах не обнаружено. Это говорит о том, что тонкий слой STO выполняет двойную функцию. Во-первых, он служит «ориентирующим» для направленного роста перовскитовой фазы, а, во-вторых, функционирует как буферный слой, в котором преимущественно происходит релаксация напряжений, возникающих в процессе синтеза плёнки. Как следствие, деформации, фиксируемые в плёнке, оказываются достаточно малыми, что подтверждает эффективность использования данного слоя.

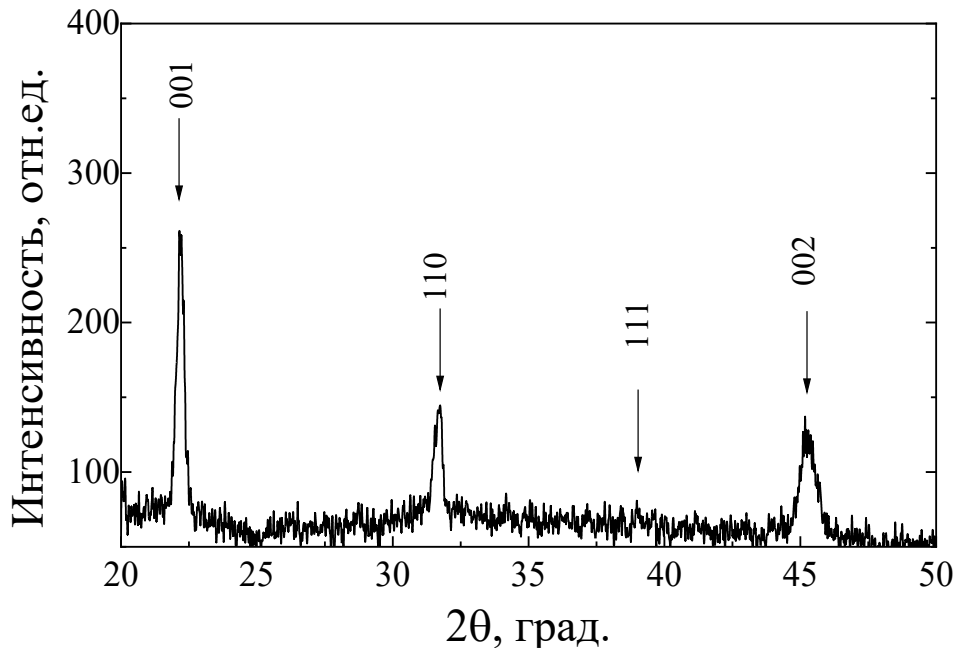


Рисунок 5.20 – Рентгенограмма θ - 2θ -сканирования гетероструктуры 0.5BF-0.5PFN/STO/Si

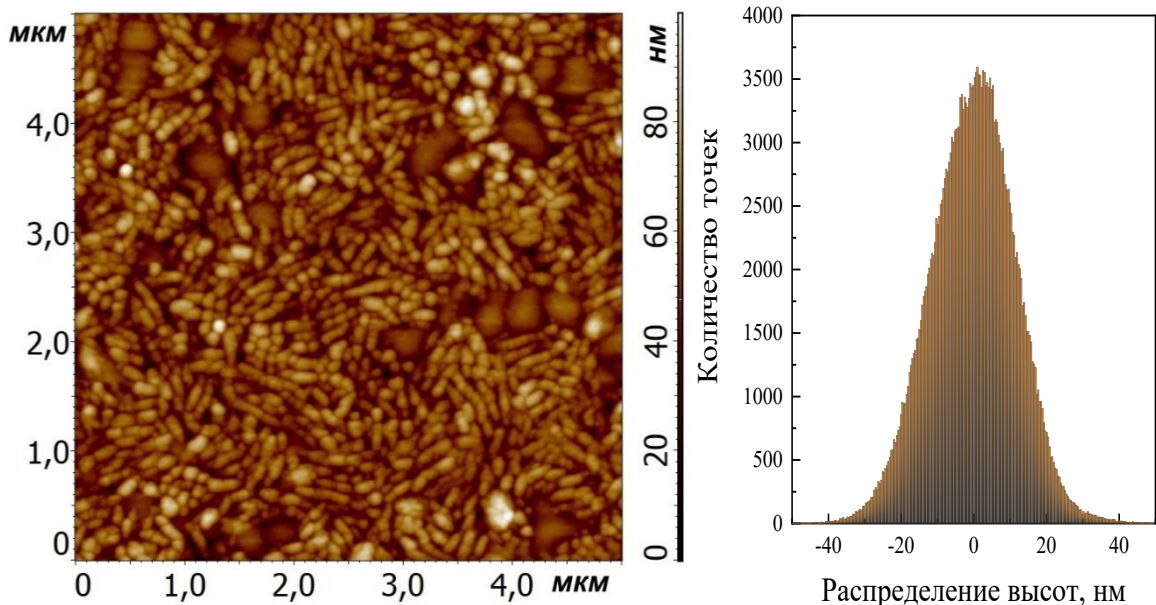


Рисунок 5.21 — Топография поверхности плёнки 0.5BF-0.5PFN/STO/Si (слева) и гистограмма распределения высот по её поверхности (справа)

Поверхность исследуемого образца 0.5BF-0.5PFN/STO/Si не содержит пор, каверн или иных дефектов (рисунок 5.21). Морфология поверхности плёнки 0.5BF-0.5PFN представлена двумя типами структурных ростовых блоков, средний размер которых варьируется в диапазоне от 94 до 115 нм. Первый тип блоков формирует практически всю площадь плёнки и имеет

преимущественно овальную форму, тогда как второй тип блоков представлен более крупными образованиями, напоминающими вкрапления, однако, не являющимися включениями примесных фаз. Среднеквадратичная шероховатость поверхности плёнки 0.5BF–0.5PFN составила 11.6 нм для фрагмента 5×5 мкм².

Измерения методом спектральной эллипсометрии [A7, A31] были проведены для исследования оптических свойств гетероструктуры 0.5BF–0.5PFN/STO/Si. Предварительно были исследованы оптические свойства исходных псевдоподложек STO/Si. Угол падения светового луча на образец составлял 65° . На рисунке 5.22 символьными кривыми показаны измеренные спектры эллипсометрических параметров $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ для образца STO/Si. Сплошными кривыми изображены расчетные зависимости, полученные по модели слоёв без резких границ раздела.

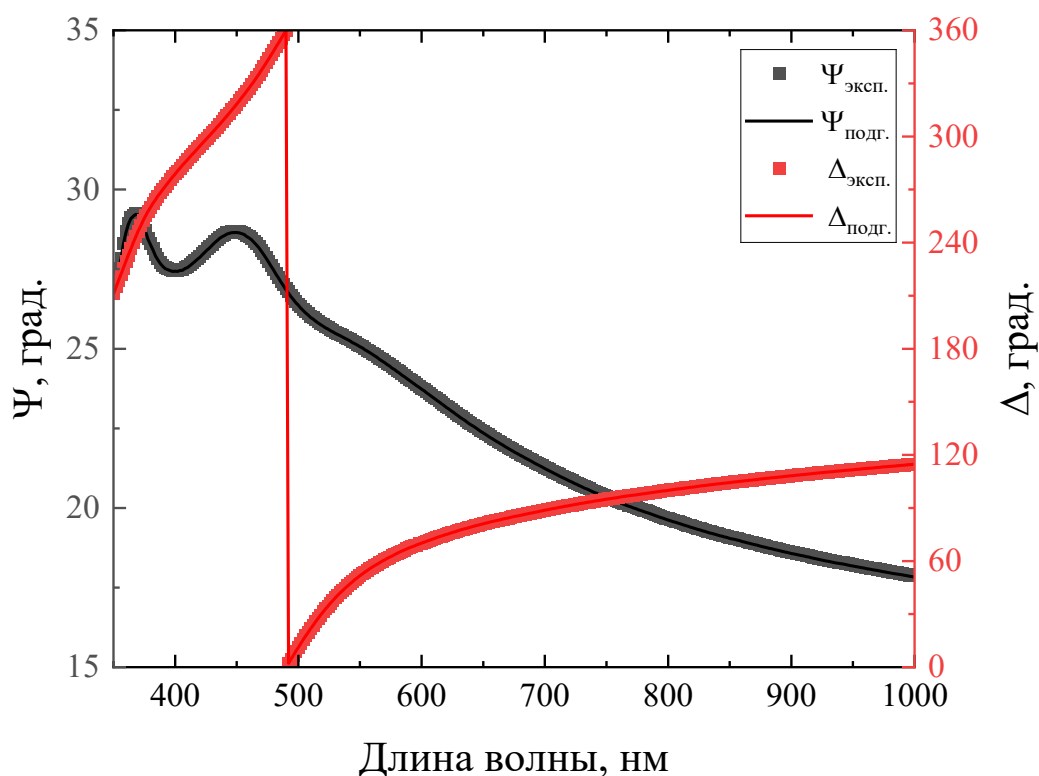


Рисунок 5.22 — Эллипсометрические спектры плёнки STO/Si(001)

Оптические характеристики подложки Si считаются известными — в нашей работе они были взяты из справочника [181]. Алгоритм Нелдера–Мида использовался для процедур подгонки модели и экспериментальных данных.

Характер расхождений между расчетными и экспериментальными зависимостями по модели полубесконечной подложки с резкими границами раздела свидетельствовал о наличии промежуточной плёнки естественного оксида, или нарушенного слоя. Эти расхождения устраняются, если добавить в модель тонкий слой оксида SiO_2 [182], подбирая его толщину. Как известно, SiO_2 образуется при комнатной температуре в результате адсорбции кислорода на поверхности Si. Однако, для лучшего согласования экспериментальных и расчетных спектров потребовалась корректировка параметров оптической модели образца для достижения минимального значения целевой функции в процедуре подгонки путем введения слоя шероховатости для плёнки STO.

Толщина слоя шероховатости выбиралась в соответствии со среднеквадратической шероховатостью, полученной из АСМ и была представлена в рамках приближения эффективной среды Бруггемана, так как «зернистая» структура STO допускает наличие некоторой фракции пустот (пористости). Варьирование значений компонент пустот в объёме STO [A19] и сравнение экспериментальных и расчётных эллипсометрических спектров по такой модели дали лучшую сходимость спектров. Наилучшее совпадение получается для слоя SiO_2 толщиной 14 нм, STO — 71 нм, шероховатости — 9 нм при соотношении компонент STO и пустот 45 % и 55 % соответственно.

Дисперсионные кривые оптических параметров [A15] представлены на рисунке 5.23. Видно, что значения n и k близки к значениям объёмных характеристик STO [183]. Далее на псевдоподложку STO/Si(001), оптические характеристики которой нам уже известны, напылялся слой 0.5BF–0.5PFN. Следует учитывать, что при отражении излучения от рельефной структуры поляризационные параметры могут изменяться, внося определённые искажения при расчёте значений оптических параметров. Появление рельефа у плёнки STO может приводить к дефектности осаждаемого материала и, в конечном итоге, к формированию поликристаллической структуры, что подтверждается РДА для плёнки 0.5BF–0.5PFN.

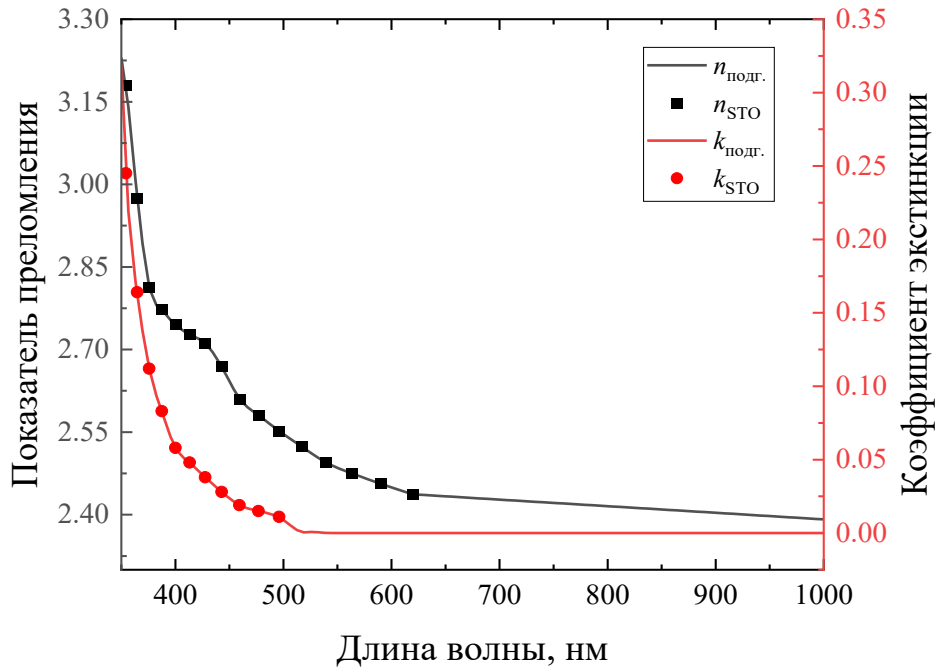


Рисунок 5.23 — Спектральные зависимости показателя преломления и коэффициента экстинкции плёнки STO/Si(001)

Измеренные зависимости эллипсометрических углов гетероструктуры 0.5BF–0.5PFN/STO/Si от длины волны для угла падения светового луча на образец 65° представлены на рисунке 5.24.

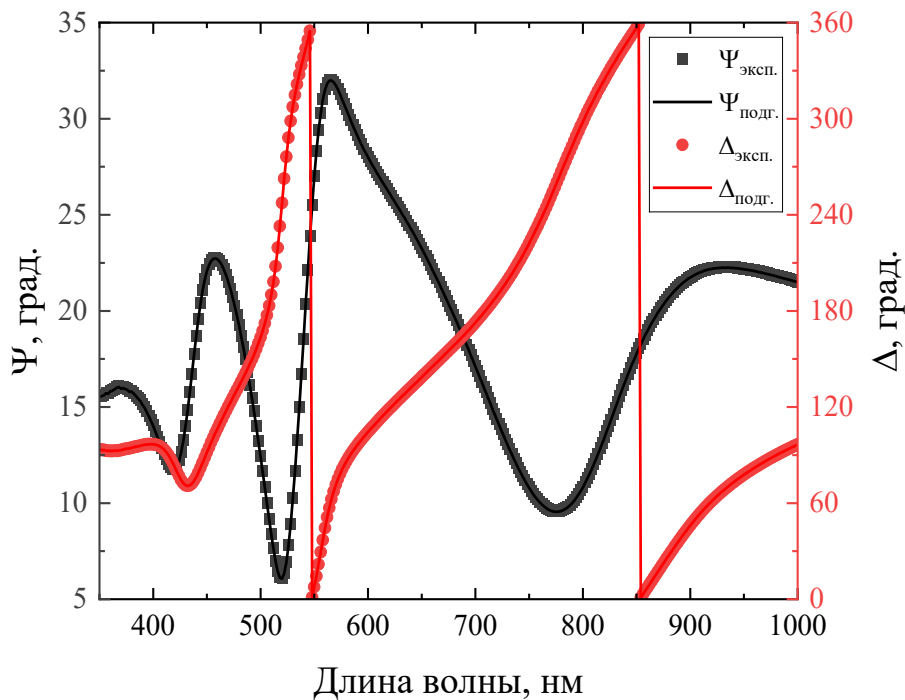


Рисунок 5.24 — Эллипсометрические спектры гетероструктуры 0.5BF–0.5PFN/STO/Si

Заметно, что по сравнению с предыдущими результатами для STO/Si на зависимости $\Delta(\lambda)$ для 0.5BF–0.5PFN/STO/Si наблюдаются два модуляционных пика, что косвенно свидетельствует о том, что исследуемая структура имеет более значительную толщину, составляющую больше 100 нм [A16].

На рисунке 5.25 в изображена оптическая модель, используемая для исследования тонкой плёнки 0.5BF–0.5PFN, где слой шероховатости используется для моделирования влияния шероховатости поверхности плёнки 0.5BF–0.5PFN на измеренные эллипсометрические спектры.

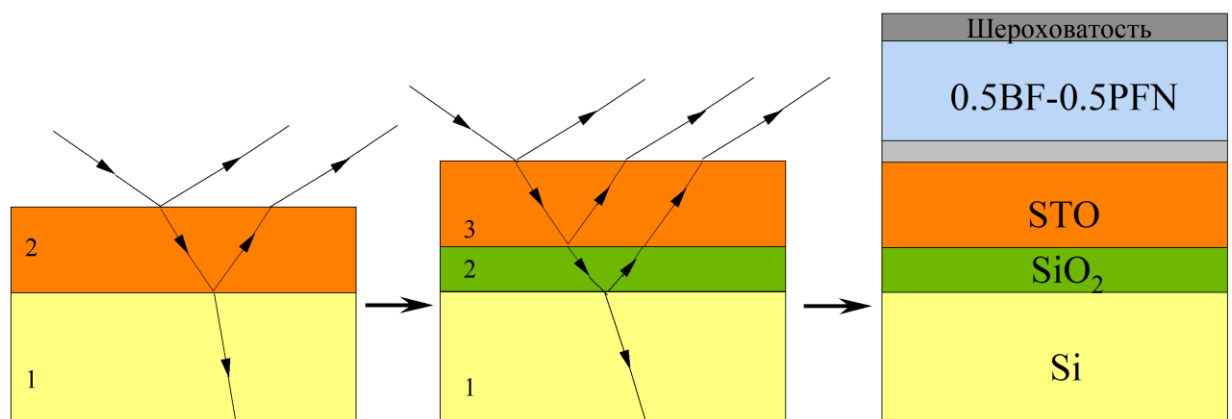


Рисунок 5.25 — Схематическое представление используемых моделей экспериментальных образцов

Поверхностный слой шероховатости моделировался на основе приближения эффективной среды Бруггемана, состоящего из 50 % 0.5BF–0.5PFN и 50 % пустот. Подогнанные эллипсометрические спектры показывают хорошее согласие с измеренными. Пленка 0.5BF–0.5PFN характеризуется толщиной 40 нм и слоем шероховатости в 12 нм. Величина толщины слоя шероховатости, определённая по данным спектральной эллипсометрии, близко соответствует таковой из измерений АСМ.

В литературных источниках данные об оптических свойствах материала 0.5BF–0.5PFN не были обнаружены, поэтому для целей сравнения были использованы оптические параметры феррита висмута и феррониобата свинца. Сопоставление хода дисперсионных кривых 0.5BF–0.5PFN и BF [184] (рисунок 5.26) указывает на их схожесть, причём значение показателя

преломления 0.5BF–0.5PFN несколько ниже, чему у BF. Отмеченное можно объяснить, в том числе, возможным влиянием шероховатости, создаваемой блочной структурой слоя. Рассчитанные нами значения n близки и к представленным в [185] для PFN ($n = 2.31$) и 0.5PFN–0.5PT ($n = 2.08$).

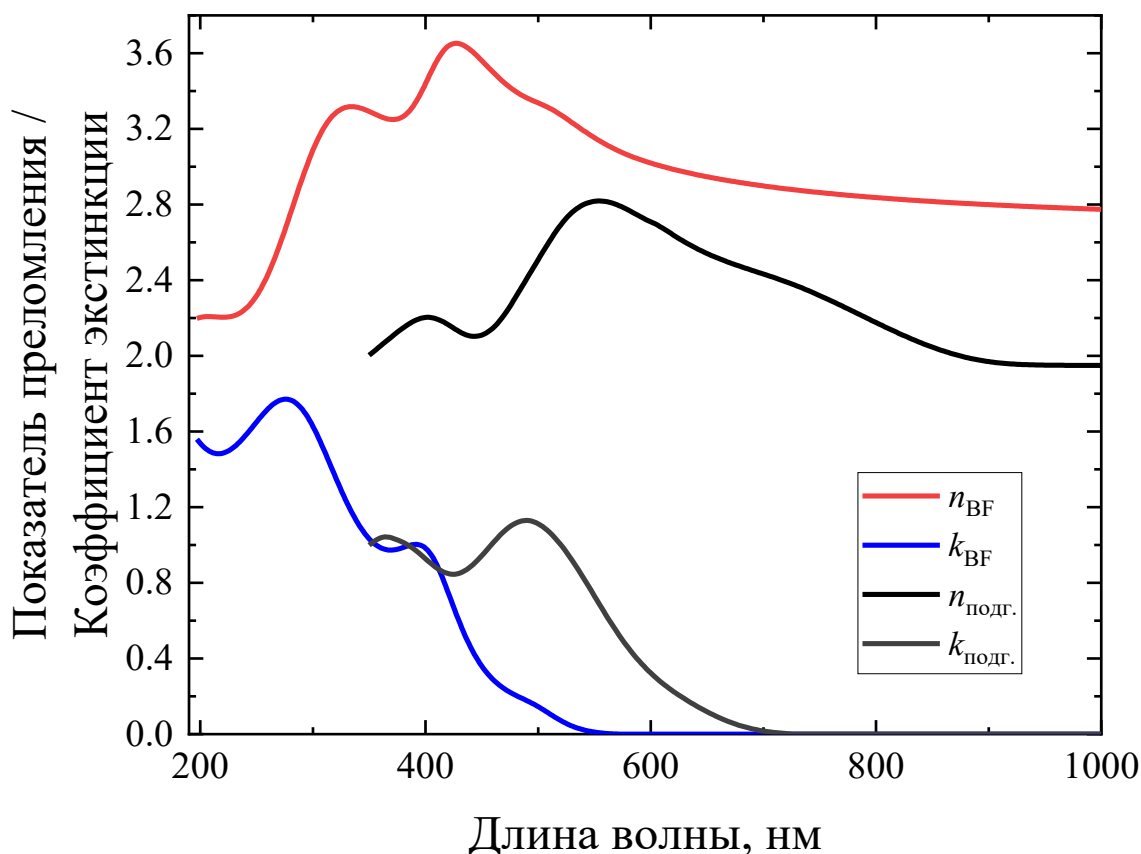


Рисунок 5.26 — Спектральные зависимости показателя преломления и коэффициента экстинкции слоя 0.5BF–0.5PFN

Таким образом, исследованы образцы плёнок 0.5BF–0.5PFN, полученные на подложках STO/Si(001), проведен анализ их кристаллической структуры, морфологии поверхности и оптических свойств. С помощью спектральной эллипсометрии определены толщины и оптические параметры слоёв гетероструктуры 0.5BF–0.5PFN/STO/Si и их дисперсия в диапазоне длин волн (350...1000) нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В **Заключении** сформулированы основные **результаты и выводы**:

1. Однофазная и беспримесная керамика состава $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$, обладающая структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы с параметрами элементарной ячейки $a = 12.477 \text{ \AA}$ и $c = 3.923 \text{ \AA}$, характеризуется высокой плотностью и однородной зёрненной структурой.

2. Аномалии, наблюдаемые на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, f)$ при $T = (100\text{--}200) \text{ K}$ керамики состава $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$, обусловлены размытым фазовым переходом из полярной фазы в неполярную, а наличие диэлектрической дисперсии в этой области и характер зависимости T_{ml} от f свидетельствуют о принадлежности данного материала к сегнетоэлектрикам-релаксорам.

3. Плёнки состава $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$, выращенные эпитаксиально на подложках $\text{MgO}(001)$ и не содержащие примесей, обладают структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы с параметрами элементарной ячейки $a = 12.451 \text{ \AA}$ и $c = 3.945 \text{ \AA}$, что указывает на деформацию элементарной ячейки плёнок по сравнению с объёмным материалом.

4. Плёнки $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}/\text{MgO}(001)$ в области длин волн, превышающих 400 нм, практически прозрачны. Показатель преломления на длине волны 633 нм составляет 2.49 ± 0.03 , при этом коэффициент экстинкции равен 0.0490 ± 0.0002 , что указывает на низкие оптические потери в указанном диапазоне. Плёнки $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}/\text{MgO}(001)$ обладают температурной стабильностью оптических характеристик в исследуемом спектральном диапазоне.

5. Плёнки состава $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ на подложке $\text{Pt}(001)/\text{MgO}(001)$ ориентированы вдоль оси c , однофазны и беспримесны. Элементарная ячейка плёнки претерпевает деформацию в направлении полярной оси, при этом параметр c плёнки достигает значения 3.976 \AA , превышая аналогичный параметр для объёмного материала, что приводит к проявлению сегнетоэлектрических свойств при комнатной температуре.

Сегнетоэлектрические параметры плёнки остаются практически неизменными при комнатной температуре даже после 10^9 циклов переключения.

6. В плёнках $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}/\text{Pt}(001)/\text{MgO}(001)$ при $T = (83-473)$ К обнаружены два фазовых перехода: первый, из параэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое, происходит в интервале температур от 206 К до 433 К, а второй, из сегнетоэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое, — при температуре 148 К. В диапазоне температур от 273 К до 313 К плёнки $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}/\text{Pt}(001)/\text{MgO}(001)$ демонстрируют высокую энергоэффективность, превышающую 76 %.

7. В структуре монокристаллических беспримесных плёнок состава $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, выращенных на подложках $\text{MgO}(001)$, со структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы обнаружены два типа ростовых ориентационных доменов, обусловленных механизмом роста плёнок по модели Фольмера–Вебера, при этом морфология поверхности не указывает на наличие блочной структуры, сформированной этими доменами.

8. Спектрально-эллипсометрические измерения параметров Ψ и Δ плёнок $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{MgO}(001)$ выявили независимость фиксируемых параметров от поворота плоскости падения зондирующего излучения, указывая на отсутствие влияния наличия в плоскости сопряжения плёнка–подложка ростовых доменов, что позволяет рассматривать объекты в рамках изотропной модели плёнки.

9. Плёнки $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{MgO}(001)$ характеризуются достаточно стабильными оптическими характеристиками в интервале температур от 299 К до 453 К в исследуемом спектральном диапазоне, причём для комнатной температуры показатель преломления плёнок на длине волны 633 нм составляет 2.25 ± 0.03 , а коэффициент экстинкции — 0.0010 ± 0.0002 .

10. Гетероструктуры на основе тонких эпитаксиальных плёнок $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, выращенные на подложках $\text{Pt}(001)/\text{MgO}(001)$, не содержат примесей и демонстрируют свойства сегнетоэлектрика-релаксора подобно монокристаллам и керамикам, что подтверждается характером зависимостей

диэлектрических свойств и свидетельствует о том, что флуктуации химического состава, присущие материалам со структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы, проявляются и в плёночных структурах, а диэлектрический отклик при фазовом переходе из сегнетоэлектрического состояния в параэлектрическое в значительной степени определяется динамикой полярных нанообластей.

11. Беспримесная керамика состава $0.5\text{BiFeO}_3\text{--}0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, обладающая структурой, близкой к кубической, с параметрами элементарной ячейки $a = c = 3.9995 \text{ \AA}$, характеризуется высокой плотностью и однородной зёрненной структурой.

12. Аномалии, наблюдаемые на зависимостях $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(T, f)$ керамики состава $0.5\text{BiFeO}_3\text{--}0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, обусловлены двумя релаксационными процессами: фазовым переходом из состояния сегнетоэлектрика–релаксора в параэлектрическое в диапазоне температур от 373 К до 523 К и проявлением поляризации Максвелла–Вагнера и соответствующей ей диэлектрической релаксации в диапазоне температур от 523 К до 873 К.

13. Керамика состава $0.5\text{BiFeO}_3\text{--}0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ при температурах ниже 473 К сочетает в себе сегнетоэлектрические и антиферромагнитные свойства, а также обладает магнитодиэлектрическим эффектом. Воздействие постоянного магнитного поля на керамику состава $0.5\text{BiFeO}_3\text{--}0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ приводит к изменению её диэлектрической проницаемости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ в зависимости от температуры: в диапазоне температур от 343 К до 423 К наблюдается положительный магнитодиэлектрический эффект, а в диапазоне от 423 К до 473 К — отрицательный магнитодиэлектрический эффект. Последнее объясняется смещением максимума T_{m1} диэлектрической проницаемости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ керамики состава $0.5\text{BiFeO}_3\text{--}0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ в сторону более низких температур под воздействием магнитного поля.

14. Плёнки состава $0.5\text{BiFeO}_3\text{--}0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, выращенные на подложках SrTiO_3/Si (001) и не содержащие примесей, однофазны и обладают

поликристаллической структурой с параметрами элементарной ячейки $a = 3.995 \text{ \AA}$ и $c = 4.005 \text{ \AA}$, определёнными в тетрагональном приближении, что указывает на незначительное искажение элементарной ячейки, вызванное различиями в параметрах элементарных ячеек плёнки и подложки.

15. Из данных спектрально-эллипсометрических измерений при комнатной температуре плёнок состава $0.5\text{BiFeO}_3\text{--}0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ на подложках $\text{SrTiO}_3/\text{Si} (001)$ определены дисперсионные зависимости показателя преломления и коэффициента экстинкции слоёв гетероструктуры.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Superior Energy Density Achieved in Unfilled Tungsten Bronze Ferroelectrics via Multiscale Regulation Strategy / H. Peng, Z. Liu, Z. Fu [et al.] // *Advanced Science*. – 2023. – Vol. 10. – № 17. – P. 2300227.
2. Homogeneous/Inhomogeneous-Structured Dielectrics and their Energy-Storage Performances / Z. Yao, Z. Song, H. Hao [et al.] // *Advanced Materials*. – 2017. – Vol. 29. – № 20. – P. 1601727.
3. Optimizing high-temperature energy storage in tungsten bronze-structured ceramics via high-entropy strategy and bandgap engineering / Y. Gao, Z. Song, H. Hu [et al.] // *Nature Communications*. – 2024. – Vol. 15. – № 1. – P. 5869.
4. Flexible relaxor materials: $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ tetragonal tungsten bronze solid solution / E. Castel, M. Josse, D. Michau, M. Maglione // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – Vol. 21. – № 45. – P. 452201.
5. Growth and characterization of centimeter-sized $\text{Ba}_2\text{LaFeNb}_4\text{O}_{15}$ crystals from high-temperature solution under a controlled atmosphere / M. Albino, P. Veber, E. Castel [et al.] // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2013. – Vol. 2013. – № 15. – P. 2817-2825.
6. Fang P. H. Ferroelectric and Ferrimagnetic Properties of $(\text{Ba}_{6-2x}\text{R}_{2x})(\text{Nb}_{9-x}\text{Fe}_{1+x})\text{O}_{30}$ / P. H. Fang, R. S. Roth // *Journal of Applied Physics*. – 1960. – Vol. 31. – № 5. – P. S278-S278.
7. Synthesis and dielectric properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_{2x/3}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (R: rare earth) with tetragonal tungsten bronze structure / N. Wakiya, J.-K. Wang, A. Saiki [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1999. – Vol. 19. – № 6. – P. 1071-1075.
8. Anisotropy optical properties of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ lead-free ferroelectrics: First-principle calculations / Q. Chen, J. Xu, S. Cao [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2018. – Vol. 122. – P. 130-136.
9. Second harmonic generation in ferroelectric $\text{Ba}_2\text{EuFeNb}_4\text{O}_{15}$ -based epitaxial thin films / T. Hajlaoui, M. Pinsard, H. Kalhori [et al.] // *Optical Materials Express*. – 2020. – Vol. 10. – № 5. – P. 1323-1334.

10. Simon A. Solid-state chemistry and non-linear properties of tetragonal tungsten bronzes materials / A. Simon, J. Ravez // *Comptes Rendus. Chimie.* – 2006. – Vol. 9. – № 10. – P. 1268-1276.
11. Hajlaoui T. Influence of lanthanide ions on multiferroic properties of $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$, Sm^{3+} and Nd^{3+}) thin films grown on silicon by pulsed laser deposition / T. Hajlaoui, C. Harnagea, A. Pignolet // *Materials Letters.* – 2017. – Vol. 198. – P. 136-139.
12. Optical spectra of Nd^{3+} in niobates of the tetragonal tungsten bronze family / Enrico Cavalli, Gianluca Calestani, Enrico Bovero [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2004. – Vol. 16. – № 6. – P. 729.
13. Exploring structural, vibrational, optical and photoluminescence characteristic of tetragonal-tungsten bronze $\text{Ba}_4\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ compound / S. Dubey, K. Dubey, V. Sahu [et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* – 2023. – Vol. 34. – № 36. – P. 2312.
14. Growth and Characterization of $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) Relaxor Single Crystals / M. Albino, P. Veber, S. Pechev [et al.] // *Crystal Growth & Design.* – 2014. – Vol. 14. – № 2. – P. 500-512.
15. $\text{Ba}_4\text{Ln}_2\text{Fe}_2\text{Ta}_8\text{O}_{30}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Eu}$): Temperature-Stable Low Loss Dielectrics with a Tungsten Bronze Structure / L. Fang, X. Peng, C. Li [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society.* – 2010. – Vol. 93. – № 4. – P. 945-947.
16. Dielectric and Ferroelectric Characteristics of $\text{Ba}_5\text{NdFe}_{1.5}\text{Nb}_{8.5}\text{O}_{30}$ Tungsten Bronze Ceramics / Y. Bai, X. L. Zhu, X. M. Chen, X. Q. Liu // *Journal of the American Ceramic Society.* – 2010. – Vol. 93. – № 11. – P. 3573-3576.
17. Metastable ferroelectric phase and crossover in the $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ TTB solid solution / M. Albino, P. Heijboer, F. Porcher [et al.] // *J. Mater. Chem. C.* – 2018. – Vol. 6. – № 6. – P. 1521-1534.
18. Original Crystal-Chemical Behaviors in $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Ln}(\text{Fe},\text{Nb},\text{Ta})_5\text{O}_{15}$ Tetragonal Tungsten Bronze: Anion-Driven Properties Evidenced by Cationic Substitutions / M. Josse, P. Heijboer, M. Albino [et al.] // *Crystal Growth & Design.* – 2014. – Vol. 14. – № 11. – P. 5428-5435.

19. Investigation of dielectric relaxation processes in $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ ceramics / M. Kinka, D. Gabrielaitis, M. Albino [et al.] // *Ferroelectrics*. – 2015. – Vol. 485. – № 1. – P. 101-109.
20. Zhang M. Structural, magnetic, and dielectric properties of tungsten bronze $\text{Ba}_4\text{Nd}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ ($0 \leq x \leq 1$) ceramics / M. Zhang, X. Zuo // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 806. – P. 386-392.
21. Dielectric studies of $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ ceramics / J. Banys, S. Bagdzevicius, M. Kinka [et al.] // 2011 International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF/PFM) and 2011 International Symposium on Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials. – 2011. – P. 1-3.
22. In-situ formation of barium ferrite in iron-doped “tetragonal tungsten bronze”: Elaboration of room temperature multiferroic composites / E. Castel, M. Josse, F. Roulland [et al.] // Selected papers from the Symposium F “Multiferroics and Magnetoelectrics Materials” of the E-MRS Conference. – 2009. – Vol. 321. – № 11. – P. 1773-1777.
23. Coexistence of ferroelectric and relaxor states in $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ / M. Kinka, M. Josse, E. Castel [et al.] // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. – 2012. – Vol. 59. – № 9. – P. 1879-1882.
24. Hérisson de Beauvoir T. Ferroelectric to relaxor crossover in Li solid solutions derived from $\text{Ba}_2\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ / T. Hérisson de Beauvoir, T. Delage, M. Josse // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47. – № 8. – P. 10658-10664.
25. Tetragonal tungsten bronze/barium hexaferrite room-temperature multiferroic composite ceramics / T. Hajlaoui, M. E. Hajlaoui, M. Josse [et al.] // *SN Applied Sciences*. – 2020. – Vol. 2. – № 11. – P. 1861.
26. Preparation and dielectric properties of $\text{Ba}_4\text{RFe}_{0.5}\text{Nb}_{9.5}\text{O}_{30}$ (R = La, Nd, Eu, Gd) unfilled tungsten bronze ceramics / Z. Guo, S. Wu, C. Hu [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 773. – P. 470-481.
27. The $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ “tetragonal tungsten bronze”: Towards RT composite multiferroics / M. Josse, O. Bidault, F. Roulland [et al.] // *Solid State Sciences*. – 2009. – Vol. 11. – № 6. – P. 1118-1123.

28. Modified ferroelectricity in multiferroic $\text{Ba}_4\text{Nd}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ ceramics via atmosphere treatment / C. Li, J. S. Hong, Y. H. Huang [et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2022. – Vol. 33. – № 20. – P. 16414-16424.
29. Dielectric properties of tetragonal tungsten bronze films deposited by RF magnetron sputtering / R. Bodeux, D. Michau, M. Josse, M. Maglione // *Solid State Sciences*. – 2014. – Vol. 38. – P. 112-118.
30. Crystal growth and characterization of tetragonal tungsten bronze FerroNiobates $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ / E. Castel, P. Veber, M. Albino [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2012. – Vol. 340. – № 1. – P. 156-165.
31. Tunable magnetization and relaxor ferroelectric nature in cobalt-substituted tungsten bronze $\text{Ba}_4\text{Nd}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ / X. Zuo, Z. Hui, E. He [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 755. – P. 73-78.
32. Multiferroic property, dielectric response and optical behavior of filled tungsten bronze $\text{Ba}_4\text{Nd}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ ($0 \leq x \leq 1$) ceramics / X. Zuo, Z. Hui, E. He [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 928. – P. 167183.
33. Epitaxial $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ -based multiferroic nanocomposite thin films with tetragonal tungsten bronze structure / T. Hajlaoui, C. Chabanier, C. Harnagea, A. Pignolet // *Scripta Materialia*. – 2017. – Vol. 136. – P. 1-5.
34. Highly oriented multiferroic $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ -based composite thin films with tetragonal tungsten bronze structure on silicon substrates / T. Hajlaoui, C. Harnagea, D. Michau [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 711. – P. 480-487.
35. Thin films sputtered from $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ multiferroic targets on $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ coated substrates / R. Bodeux, D. Michau, M. Maglione, M. Josse // *Materials Research Bulletin*. – 2016. – Vol. 81. – P. 49-54.
36. Enhanced dielectric, ferroelectric and magnetic properties of $\text{Ba}_4\text{Sm}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ RT multiferroics prepared by microwave sintering / X. Huang, Y. T. Liu, G. S. Luo [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47. – № 15. – P. 21024-21028.

37. Effects of W/Co co-doping on the structural, multiferroic, dielectric and optical properties of filled tungsten bronze $\text{Ba}_4\text{Sm}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ ceramics / X. Zuo, D. Song, Y. Zheng [et al.] // *Results in Physics*. – 2024. – Vol. 56. – P. 107230.
38. Strong tribocatalytic dye degradation by tungsten bronze $\text{Ba}_4\text{Nd}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ / C. Sun, X. Guo, R. Ji [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47. – № 4. – P. 5038-5043.
39. Hérison de Beauvoir T. Prospective crystal-chemistry: relaxors, ferroics and low temperature SPS : Theses / T. Hérison de Beauvoir. – Université de Bordeaux, 2017.
40. Polarization-based perturbations to thermopower and electronic conductivity in highly conductive tungsten bronze structured $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$: Relaxors vs normal ferroelectrics / J. A. Bock, S. Trolier-McKinstry, G. D. Mahan, C. A. Randall // *Phys. Rev. B*. – 2014. – Vol. 90. – № 11. – P. 115106.
41. Martin L. W. Thin-film ferroelectric materials and their applications / L. W. Martin, A. M. Rappe // *Nature Reviews Materials*. – 2016. – Vol. 2. – № 2. – P. 16087.
42. Nonlinear and quantum optics with whispering gallery resonators / D. V. Strekalov, C. Marquardt, A. B. Matsko [et al.] // *Journal of Optics*. – 2016. – Vol. 18. – № 12. – P. 123002.
43. Sun C. Recent anode advances in solid oxide fuel cells / C. Sun, U. Stimming // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol. 171. – № 2. – P. 247-260.
44. Electroceramics for High-Energy Density Capacitors: Current Status and Future Perspectives / G. Wang, Z. Lu, Y. Li [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2021. – Vol. 121. – № 10. – P. 6124-6172.
45. Kulkarni A. R. Lead Free Strontium Barium Niobate Ferroelectric Ceramics—A Review on Synthesis, Microstructure and Dielectric Properties / A. R. Kulkarni, P. K. Patro // *Transactions of the Indian Ceramic Society*. – 2010. – Vol. 69. – № 3. – P. 135-146.

46. Christodoulides D. N. Discretizing light behaviour in linear and nonlinear waveguide lattices / D. N. Christodoulides, F. Lederer, Y. Silberberg // *Nature*. – 2003. – Vol. 424. – № 6950. – P. 817-823.
47. Transport and Anderson localization in disordered two-dimensional photonic lattices / T. Schwartz, G. Bartal, S. Fishman, M. Segev // *Nature*. – 2007. – Vol. 446. – № 7131. – P. 52-55.
48. Observation of localization of light in linear photonic quasicrystals with diverse rotational symmetries / P. Wang, Q. Fu, V. V. Konotop [et al.] // *Nature Photonics*. – 2024. – Vol. 18. – № 3. – P. 224-229.
49. Cheong S.-W. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity / S.-W. Cheong, M. Mostovoy // *Nature Materials*. – 2007. – Vol. 6. – № 1. – P. 13-20.
50. Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films / J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.-W. Nan // *Advanced materials*. – 2011. – Vol. 23. – № 9. – P. 1062-1087.
51. Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications / N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – Vol. 100. – № 5. – P. 051606.
52. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions / C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 103. – № 3. – P. 031101.
53. Eerenstein W. Multiferroic and magnetoelectric materials / W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott // *Nature*. – 2006. – Vol. 442. – № 7104. – P. 759-765.
54. Catalan G. Physics and applications of bismuth ferrite / G. Catalan, J. F. Scott // *Advanced materials*. – 2009. – Vol. 21. – № 24. – P. 2463-2485.
55. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures / J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng [et al.] // *Science*. – 2003. – Vol. 299. – № 5613. – P. 1719-1722.
56. Ramesh R. Multiferroics: progress and prospects in thin films / R. Ramesh, N. A. Spaldin // *Nature materials*. – 2007. – Vol. 6. – № 1. – P. 21-29.

57. Switchable Ferroelectric Diode and Photovoltaic Effect in BiFeO_3 / T. Choi, S. Lee, Y. J. Choi [et al.] // *Science*. – 2009. – Vol. 324. – № 5923. – P. 63-66.
58. Tunable Optical and Multiferroic Properties of Zirconium and Dysprosium Substituted Bismuth Ferrite Thin Films / A. S. Priya, D. Geetha, J. M. Siqueiros, Ștefan Țălu // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. – № 21.
59. BiFeO_3 Nanoparticles: The “Holy-Grail” of Piezo-Photocatalysts? / W. Amdouni, M. Fricaudet, M. Otoničar [et al.] // *Advanced Materials*. – 2023. – Vol. 35. – № 31. – P. 2301841.
60. Stoch A. Magnetolectric properties of $0.5\text{BiFeO}_3\text{--}0.5\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ solid solution / A. Stoch, P. Stoch // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – № 12. – P. 14136-14144.
61. Band Gap of $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition / N. Bartek, V. V. Shvartsman, H. Bouyanfif [et al.] // *Materials*. – 2021. – Vol. 14. – № 22.
62. Ferroelectric and dielectric properties of ferroelectromagnet $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics and thin films / X. S. Gao, X. Y. Chen, J. Yin [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2000. – Vol. 35. – № 21. – P. 5421-5425.
63. Influence of epitaxial strain on clustering of iron in $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ thin films / S. A. Prosandeev, I. P. Raevski, S. I. Raevskaya, H. Chen // *Phys. Rev. B*. – 2015. – Vol. 92. – № 22. – P. 220419.
64. Misfit strain-induced changes in the Fe-sublattice of multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ epitaxial nanofilm seen via Raman spectroscopy / Yu. I. Yuzyuk, I. P. Raevski, S. I. Raevskaya [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 695. – P. 1821-1825.
65. Yan L. Structure of (001)-, (110)-, and (111)-oriented $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ epitaxial thin films on SrRuO_3 -buffered SrTiO_3 substrates / L. Yan, J. Li, D. Viehland // *Journal of Materials Research*. – 2008. – Vol. 23. – № 3. – P. 663-670.
66. ГОСТ 5583-78 Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия. – Москва, 2005.

67. Guinier A. *Théorie et Technique de la Radiocristallographie* / A. Guinier. – 2. – Paris: Dunod, 1956. – XVIII+736 p.
68. Matsnev M. E. SpectrRelax: An application for Mössbauer spectra modeling and fitting / M. E. Matsnev, V. S. Rusakov // AIP Conference Proceedings MOSSBAUER SPECTROSCOPY IN MATERIALS SCIENCE - 2012: Proceedings of the International Conference MSMS-12 11–15 June 2012. – Olomouc, Czech Republic: American Institute of Physics, 2012. – Vol. 1489. – AIP Conf. Proc. – P. 178-185.
69. Резниченко Л. А. ГСССД МЭ 184—2011 Методика экспериментального определения комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, температуры Кюри диэлектрических материалов в широком диапазоне температур (10-1000) К, частот (103-15х106) Гц электрического измерительного поля / Л. А. Резниченко, И. А. Вербенко, А. В. Павленко. – 2011.
70. ГСССД МЭ 200–2012 Методика экспериментального определения магнитодиэлектрического эффекта различных многофункциональных материалов в широком интервале температур (300–750) К и частот (1–2·106) Гц / Л. А. Резниченко, К. П. Андрюшин, А. В. Павленко, А. А. Павелко. – 2012.
71. Спектрофотометр СФ-56. Техническое описание и руководство эксплуатации. СБПЕ С5-1000.00 ТО. – ООО ‘ОКБ-СПЕКТР’.
72. СФ-56 — технические характеристики УВИ-спектрофотометра | ОКБ Спектр. – URL: <https://okb-spectr.ru/products/spectrophotometers/sf56-specifications>.
73. Азотный заливной оптический криостат LN-121-SPECTR. Руководство по эксплуатации. CR2022K10-LN.221110РЭ. – ООО «Криогенные приборы».
74. Fujiwara H. *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications* / H. Fujiwara. – West Sussex, UK: John Wiley & Sons, 2007. – 392 p.

75. Tompkins H. G. Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide / H. G. Tompkins, W. A. McGahan. – New York: Wiley Interscience, 1999. – 248 p.
76. Azzam R. M. A. Ellipsometry and polarized light / R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, D. T. Burns. – North Holland, Amsterdam: Elsevier, 1987. – xvii+539 p.
77. Tompkins H. G. Spectroscopic Ellipsometry: Practical Application to Thin Film Characterization / H. G. Tompkins, J. N. Hilfiker. – New York: Momentum Press, 2016.
78. Спектральный эллипсометр «ЭЛЛИПС-1991». Руководство по эксплуатации. – ООО НПК «Центр нанотехнологий».
79. Shvets V. A. Analysis of a static scheme of ellipsometric measurements / V. A. Shvets, E. V. Spesivtsev, S. V. Rykhlytskii // Optics and Spectroscopy. – 2004. – Vol. 97. – № 3. – P. 483-494.
80. Growth and Characterization of $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu) Relaxor Single Crystals / M. Albino, P. Veber, S. Pechev [et al.] // Crystal Growth & Design. – 2014. – Vol. 14. – № 2. – P. 500-512.
81. In-situ formation of barium ferrite in iron-doped “tetragonal tungsten bronze”: Elaboration of room temperature multiferroic composites / E. Castel, M. Josse, F. Roulland [et al.] // Selected papers from the Symposium F “Multiferroics and Magnetoelectrics Materials” of the E-MRS Conference. – 2009. – Vol. 321. – № 11. – P. 1773-1777.
82. Crystal growth and characterization of tetragonal tungsten bronze FerroNiobates $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ / E. Castel, P. Veber, M. Albino [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2012. – Vol. 340. – № 1. – P. 156-165.
83. Flexible relaxor materials: $\text{Ba}_2\text{Pr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeNb}_4\text{O}_{15}$ tetragonal tungsten bronze solid solution / E. Castel, M. Josse, D. Michau, M. Maglione // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – Vol. 21. – № 45. – P. 452201.

84. Rühl S. The Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): A Tool for Materials Sciences / S. Rühl. – Text : electronic // Materials Informatics. – 2019. – P. 41-54.
85. Dielectric relaxation in the $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ceramics / A. V. Pavlenko, A. V. Turik, L. A. Reznichenko [et al.] // Physics of the Solid State. – 2011. – Vol. 53. – № 9. – P. 1872-1875.
86. Богатин А. С. Процессы релаксационной поляризации в диэлектриках с большой сквозной проводимостью / А. С. Богатин, А. В. Турик. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2013. – 256 p.
87. Highly oriented multiferroic $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ -based composite thin films with tetragonal tungsten bronze structure on silicon substrates / T. Hajlaoui, C. Harnagea, D. Michau [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 711. – P. 480-487.
88. Cao G. Grain-boundary and subgrain-boundary effects on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics / G. Cao, L. Feng, C. Wang // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2007. – Vol. 40. – № 9. – P. 2899.
89. Hajlaoui T. Influence of lanthanide ions on multiferroic properties of $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$, Sm^{3+} and Nd^{3+}) thin films grown on silicon by pulsed laser deposition / T. Hajlaoui, C. Harnagea, A. Pignolet // Materials Letters. – 2017. – Vol. 198. – P. 136-139.
90. Epitaxial $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ -based multiferroic nanocomposite thin films with tetragonal tungsten bronze structure / T. Hajlaoui, C. Chabanier, C. Harnagea, A. Pignolet // Scripta Materialia. – 2017. – Vol. 136. – P. 1-5.
91. Thin films sputtered from $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ multiferroic targets on BaFe_2O_9 coated substrates / R. Bodeux, D. Michau, M. Maglione, M. Josse // Materials Research Bulletin. – 2016. – Vol. 81. – P. 49-54.
92. Dielectric properties of tetragonal tungsten bronze films deposited by RF magnetron sputtering / R. Bodeux, D. Michau, M. Josse, M. Maglione // Solid State Sciences. – 2014. – Vol. 38. – P. 112-118.

93. Кузьминов Ю. С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением / Ю. С. Кузьминов. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1982. – 400 p.
94. Adachi S. Magnesium Oxide (MgO) / S. Adachi // Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Numerical Data and Graphical Information / ed. S. Adachi. – Boston, MA: Springer US, 1999. – P. 411-419.
95. R Swanepoel. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon / R Swanepoel // Journal of Physics E: Scientific Instruments. – 1983. – Vol. 16. – № 12. – P. 1214.
96. J C Manifacier. A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film / J C Manifacier, J Gasiot, J P Fillard // Journal of Physics E: Scientific Instruments. – 1976. – Vol. 9. – № 11. – P. 1002.
97. Tauc J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu // physica status solidi (b). – 1966. – Vol. 15. – № 2. – P. 627-637.
98. Fang P. H. Ferroelectric and Ferrimagnetic Properties of $(\text{Ba}_{6-2x}\text{R}_{2x})(\text{Nb}_{9-x}\text{Fe}_{1+x})\text{O}_{30}$ / P. H. Fang, R. S. Roth // Journal of Applied Physics. – 1960. – Vol. 31. – № 5. – P. S278-S278.
99. Synthesis, Structure, and Dielectric Characteristics of $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ Single Crystals and Thin Films / A. V. Pavlenko, L. I. Ivleva, D. V. Stryukov [et al.] // Physics of the Solid State. – 2019. – Vol. 61. – № 2. – P. 244-248.
100. Лотонов А. М. Диэлектрическая дисперсия как признак появления полярной фазы в сегнетоэлектриках / А. М. Лотонов, В. К. Новик, Н. Д. Гаврилова // Физика твердого тела. – 2006. – Vol. 48. – № 6. – P. 969-972.
101. Structure, dielectric and ferroelectric properties of $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ multiferroic thin films / A. V. Pavlenko, T. S. Ilina, D. A. Kiselev [et al.] // Physics of the Solid State. – 2022. – Vol. 64. – № 6. – P. 647-653.

102. Мухортов В. М. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение / В. М. Мухортов, Ю. И. Юзюк. – Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2008. – 224 p.
103. Hao X. A review on the dielectric materials for high energy-storage application / X. Hao // *Journal of Advanced Dielectrics*. – 2013. – Vol. 03. – № 01. – P. 1330001.
104. Surface roughness and surface-induced resistivity of gold films on mica: Application of quantitative scanning tunneling microscopy / R. C. Munoz, G. Vidal, M. Mulsow [et al.] // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 62. – № 7. – P. 4686-4697.
105. Pavlenko A. V. Dielectric and Ferroelectric Properties of Thin Heteroepitaxial Films of SBN-50 / A. V. Pavlenko, D. A. Kiselev, Ya. Yu. Matyash // *Physics of the Solid State*. – 2021. – Vol. 63. – № 6. – P. 881-887.
106. Influence of high-temperature annealing on the orientation of the unipolarity vector in lead zirconate titanate thin films / A. G. Kanareikin, E. Yu. Kaptelov, S. V. Senkevich [et al.] // *Physics of the Solid State*. – 2016. – Vol. 58. – № 11. – P. 2325-2330.
107. The $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ “tetragonal tungsten bronze”: Towards RT composite multiferroics / M. Josse, O. Bidault, F. Roulland [et al.] // *Solid State Sciences*. – 2009. – Vol. 11. – № 6. – P. 1118-1123.
108. Experimental and theoretical study of the strong dependence of the microstructural properties of $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ thin films as a function of their composition / P. R. Willmott, R. Herger, B. D. Patterson, R. Windiks // *Phys. Rev. B*. – 2005. – Vol. 71. – № 14. – P. 144114.
109. Наноразмерные пленки ниобата бария-стронция: особенности получения в плазме высокочастотного разряда, структура и физические свойства: Южный научный центр РАН / А. В. Павленко, С. П. Зинченко, Д. В. Стрюков, А. П. Ковтун. – Ростов-на-Дону: Издательство ЮНЦ РАН, 2022. – 242 p.

110. Radio frequency magnetron sputtering deposition of hetero-epitaxial strontium barium niobate thin films ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$) / M. Cuniot-Ponsard, J. M. Desvignes, B. Ea-Kim, E. Leroy // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 93. – № 3. – P. 1718-1724.
111. Optical properties of rare-earth doped epitaxial $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ thin films grown by pulsed laser deposition / Y. B. Yao, W. C. Liu, C. L. Mak [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2010. – Vol. 519. – № 1. – P. 52-57.
112. Rouleau C. M. Influence of MgO substrate miscut on domain structure of pulsed laser deposited $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ as characterized by x-ray diffraction and spectroscopic ellipsometry / C. M. Rouleau, G. E. Jellison Jr., D. B. Beach // *Applied Physics Letters*. – 2003. – Vol. 82. – № 18. – P. 2990-2992.
113. Структурные характеристики выращенных методом RF-катодного напыления тонких пленок $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{MgO}(001)$ / А. В. Павленко, Д. В. Стрюков, Л. И. Ивлева [et al.] // *Физика твердого тела*. – 2021. – Vol. 63. – № 2. – P. 250-254.
114. Structure of strontium barium niobate $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) in the composition range $0.32 \leq x \leq 0.82$ / S. Podlozhenov, H. A. Graetsch, J. Schneider [et al.] // *Acta Crystallographica Section B*. – 2006. – Vol. 62. – № 6. – P. 960-965.
115. Stokes A. R. The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I / A. R. Stokes, A. J. C. Wilson // *Proceedings of the Physical Society*. – 1944. – Vol. 56. – № 3. – P. 174.
116. Атомное строение монокристалла $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и связь состав–структура–свойства в твердых растворах $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ / Т. С. Черная, Б. А. Максимов, Т. Р. Волк [et al.] // *Физика твердого тела*. – 2000. – Vol. 42. – № 9. – P. 1668-1672.
117. Optical Properties of Barium Strontium Niobate SBN61 Films / V. B. Shirokov, A. V. Pavlenko, D. V. Stryukov, Yu. V. Revinskii // *Physics of the Solid State*. – 2018. – Vol. 60. – № 5. – P. 1005-1010.

118. Volmer M. Keimbildung in übersättigten Gebilden / M. Volmer, A. Weber // *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* – 1926. – Vol. 119U. – № 1. – P. 277-301.
119. Ohno H. Ionic Conductivity / H. Ohno, M. Yoshizawa, T. Mizumo // *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids.* – 2005. – P. 75-81.
120. Infrared and dielectric spectroscopy of the relaxor ferroelectric $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ / E. Buixaderas, M. Savinov, M. Kempa [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2005. – Vol. 17. – № 4. – P. 653.
121. Relaxor transition and properties of Mn-doped $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ferroelectric ceramics / Y. Zhao, J. Wang, L. Zhang [et al.] // *Ceramics International.* – 2016. – Vol. 42. – № 15. – P. 16697-16702.
122. Incommensurate Modulation and Competing Ferroelectric/Antiferroelectric Modes in Tetragonal Tungsten Bronzes / V. Krayzman, A. Bosak, H. Y. Playford [et al.] // *Chemistry of Materials.* – 2022. – Vol. 34. – № 22. – P. 9989-10002.
123. Аномалии поляризации сегнетоэлектрического релаксатора / В. В. Гладкий, В. А. Кириков, С. В. Нехлюдов [et al.] // *Письма в ЖЭТФ.* – 2000. – Vol. 71. – № 1. – P. 38-41.
124. Жевандров Н. Д. Поляризация света / Н. Д. Жевандров. – М.: Изд-во "Наука", 1969. – 192 p.
125. Refractive Indices of Congruently Melting $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ / Th. Woike, T. Granzow, U. Dörfler [et al.] // *physica status solidi (a).* – 2001. – Vol. 186. – № 1. – P. R13-R15.
126. Wemple S. H. Behavior of the Electronic Dielectric Constant in Covalent and Ionic Materials / S. H. Wemple, M. DiDomenico // *Phys. Rev. B.* – 1971. – Vol. 3. – № 4. – P. 1338-1351.
127. Уханов Ю. И. Оптические свойства полупроводников / Ю. И. Уханов; ed. В. М. Тучкевич. – М.: Наука, 1977. – 368 p.

128. Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids / F. Urbach // *Phys. Rev.* – 1953. – Vol. 92. – № 5. – P. 1324-1324.
129. Solé J. An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids / J. Solé, L. Bausa, D. Jaque. – John Wiley & Sons, 2005. – 304 p.
130. Ellipsometric study of near band gap optical properties of $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ crystals / K. Dorywalski, B. Andriyevsky, C. Cobet [et al.] // *Optical Materials.* – 2013. – Vol. 35. – № 5. – P. 887-892.
131. Матяш Я. Ю. Фазовые превращения в ниобате бария-стронция SBN-50 в интервале температур от 80 до 700 К по данным спектроскопии КРС / Я. Ю. Матяш, А. С. Анохин, А. В. Павленко // *Физика твердого тела.* – 2022. – Vol. 64. – № 11. – P. 1638-1642.
132. Raman spectroscopic study of structural transition in $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystals / K. Samanta, A. K. Arora, T. R. Ravindran [et al.] // *Vibrational Spectroscopy.* – 2012. – Vol. 62. – P. 273-278.
133. Wilde R. E. Raman spectrum of $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ / R. E. Wilde // *Journal of Raman Spectroscopy.* – 1991. – Vol. 22. – № 6. – P. 321-325.
134. Bartlett K. G. Temperature study of the polarized Raman spectra of strontium barium niobate / K. G. Bartlett, L. S. Wall // *Journal of Applied Physics.* – 1973. – Vol. 44. – № 11. – P. 5192-5193.
135. Raman Scattering by $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ / E. Amzallag, T. S. Chang, R. H. Pantell, R. S. Feigelson // *Journal of Applied Physics.* – 1971. – Vol. 42. – № 8. – P. 3254-3256.
136. Electrical properties of Strontium Barium Niobate ($\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$) thin films deposited by pulsed laser deposition technique / S. Gupta, A. Kumar, V. Gupta, M. Tomar // *Vacuum.* – 2019. – Vol. 160. – P. 434-439.
137. *Optical Properties of Solids* / ed. F. Abeles publisher: North-Holland. – Amsterdam and London: North-Holland Publishing Company, 1972. – 1026 p.
138. Greenaway D. L. Chapter 4 - Interband transitions and classification of electronic states / D. L. Greenaway, G. Harbeke // *Optical Properties and Band*

Structure of Semiconductors / eds. D. L. Greenaway, G. Harbeke. – Pergamon, 1968. – Vol. 1. – P. 34-52.

139. Structural properties of $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ in the temperature range 10–500K investigated by high-resolution neutron powder diffraction and specific heat measurements / J. Schefer, D. Schaniel, V. Pomjakushin [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 74. – № 13. – P. 134103.

140. Диэлектрическая нестабильность феррита висмута: причины и пути устранения / А. И. Миллер, Л. А. Шилкина, И. А. Вербенко [et al.] // Труды симпозиума Первый международный междисциплинарный симпозиум «Бессвинцовая сегнетопьезокерамика и родственные материалы: получение, свойства, применения (Ретроспектива – Современность – Прогнозы)» «Lead-free ferroelectric ceramics and related materials: preparation, properties, application (Retrospective – Present – Future)» (LFFC-2012), 3-7 сентября 2012 год. – г. Ростов-на-Дону – п. Лоо : СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2012. – P. 407-418.

141. Павленко А. В. Инварный эффект в керамике $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ / А. В. Павленко, Л. А. Шилкина, Л. А. Резниченко // *Кристаллография.* – 2012. – Vol. 57. – № 1. – P. 125-130.

142. Achenbach G. D. Preparation of single-phase polycrystalline BiFeO_3 / G. D. Achenbach, W. J. James, R. Gerson // *Journal of the American Ceramic Society.* – 1967. – Vol. 50. – № 8. – P. 437.

143. Phase formation, crystal chemistry, and properties in the system Bi_2O_3 – Fe_2O_3 – Nb_2O_5 / M. W. Lufaso, T. A. Vanderah, I. M. Pazos [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2006. – Vol. 179. – № 12. – P. 3900-3910.

144. Selbach S. M. On the thermodynamic stability of BiFeO_3 / S. M. Selbach, M.-A. Einarsrud, T. Grande // *Chemistry of Materials.* – 2009. – Vol. 21. – № 1. – P. 169-173.

145. Carvalho T. T. Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO_3 / T. T. Carvalho, P. B. Tavares // *Materials Letters.* – 2008. – Vol. 62. – № 24. – P. 3984-3986.

146. Study of the structural, dielectric and magnetic properties of Bi_2O_3 and PbO addition on BiFeO_3 ceramic matrix / H. O. Rodrigues, G. F. M. Junior, J. S. Almeida [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2010. – Vol. 71. – № 9. – P. 1329-1336.
147. Patel J. P. Nature of ferroelectric to paraelectric phase transition in multiferroic $0.8\text{BiFeO}_3-0.2\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics / J. P. Patel, A. Singh, D. Pandey // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – Vol. 107. – № 10. – P. 104115.
148. Structural, dielectric and conductivity studies of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-\text{BiFeO}_3$ multiferroic solid solution / S. T. Dadami, S. Matteppanavar, I. Shivaraja [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 724. – P. 787-798.
149. Определение стехиометрического состава твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ методом рентгеновского флуоресцентного анализа с полным внешним отражением / А. С. Голофастова, Н. М. Новиковский, В. М. Разномазов [et al.] // *Успехи прикладной физики*. – 2016. – Vol. 4. – № 1. – P. 32-36.
150. Coexistence of antiferromagnetic and spin cluster glass order in the magnetoelectric relaxor multiferroic $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / W. Kleemann, V. V. Shvartsman, P. Borisov, A. Kania // *Physical review letters*. – 2010. – Vol. 105. – № 25. – P. 257202.
151. Жданова В. В. Дилатометрические измерения твердых растворов в системе $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3-\text{BiFeO}_3$ / В. В. Жданова // *Физика твердого тела*. – 1965. – Vol. 7. – № 1. – P. 143-147.
152. О природе фазовых переходов в твердых растворах $\text{BiFeO}_3-\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / Н. Н. Крайник, Н. П. Хучуа, А. А. Бережной, А. Г. Туттов // *Физика твердого тела*. – 1965. – Vol. 7. – № 1. – P. 132-142.
153. Мамин Р. Ф. Возникновение релаксорного поведения / Р. Ф. Мамин, Т. С. Шапошникова // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2015. – Vol. 101. – № 1. – P. 29-33.

154. Bokov A. A. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure / A. A. Bokov, Z.-G. Ye // *Journal of materials science*. – 2006. – Vol. 41. – P. 31-52.
155. Кристаллические структуры и элементарные возбуждения Двухмодовое поведение в релаксоре $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ / С. Б. Вахрушев, Р. Г. Бурковский, S. Shapiro, A. Ivanov // *Физика твердого тела*. – 2010. – Vol. 52. – № 5. – P. 838-841.
156. Sakhnenko V. P. Theory of order–disorder phase transitions of B-cations in $\text{AB}'_{1/2}\text{B}''_{1/2}\text{O}_3$ perovskites / V. P. Sakhnenko, N. V. Ter-Oganessian // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 2018. – Vol. 74. – № 3. – P. 264-273.
157. Microstructural characterizations of ferroelectromagnet lead iron niobate crystals / Y. Yang, S. T. Zhang, H. B. Huang [et al.] // *Materials Letters*. – 2005. – Vol. 59. – № 14-15. – P. 1767-1770.
158. Impedance spectroscopy studies on $\text{BiFeO}_3\text{-PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ multiferroic solid solution / S. T. Dadami, S. Matteppanavar, S. I [et al.] // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43. – № 18. – P. 16684-16692.
159. Magnetic field effect on dielectric properties of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ single crystal / J. T. Wang, C. Zhang, Z. X. Shen, Y. Feng // *Ceramics international*. – 2004. – Vol. 30. – № 7. – P. 1627-1630.
160. Enhancement in electrical and magnetodielectric properties of Ca-and Ba-doped BiFeO_3 polycrystalline ceramics / R. Balakrishnan, A. Dixit, R. Naik, M. S. R. Rao // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 101. – № 2. – P. 782-788.
161. Магнитоэлектричество в керамике $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / А. В. Турик, А. В. Павленко, К. П. Андрюшин [et al.] // *Физика твердого тела*. – 2012. – Vol. 54. – № 5. – P. 891-893.
162. Чупис И. Е. Усиление магнитоэлектрического эффекта в тонких сегнетоэлектрических слоях / И. Е. Чупис // *Физика твердого тела*. – 2003. – Vol. 45. – № 7. – P. 1225-1227.

163. Menil F. Systematic trends of the ^{57}Fe Mössbauer isomer shifts in (FeO_n) and (FeF_n) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T-X ($\rightarrow\text{Fe}$)(where X is O or F and T any element with a formal positive charge) / F. Menil // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 1985. – Vol. 46. – № 7. – P. 763-789.

164. Magnetic properties of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$: Mössbauer spectroscopy and first-principles calculations / I. P. Raevski, S. P. Kubrin, S. I. Raevskaya [et al.] // *Physical Review B.* – 2012. – Vol. 85. – № 22. – P. 224412.

165. Dielectric and Mossbauer studies of ferroelectric and magnetic phase transitions in A-Site and B-Site substituted multiferroic $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / I. P. Raevski, S. P. Kubrin, S. I. Raevskaya [et al.] // *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control.* – 2012. – Vol. 59. – № 9. – P. 1872-1878.

166. Смоленский Г. А. Слабый ферромагнетизм некоторых перовскитов BiFeO_3 - $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / Г. А. Смоленский, В. М. Юдин // *Физика твердого тела.* – 1965. – Vol. 6. – № 12. – P. 3668-3675.

167. Effects of BaTiO_3 and SrTiO_3 as the buffer layers of epitaxial BiFeO_3 thin films / Y. Feng, C. Wang, S. Tian [et al.] // *Science China Physics, Mechanics & Astronomy.* – 2017. – Vol. 60. – № 6. – P. 067711.

168. Computer simulation of ferroelectric domain structures in epitaxial BiFeO_3 thin films / J. X. Zhang, Y. L. Li, S. Choudhury [et al.] // *Journal of Applied Physics.* – 2008. – Vol. 103. – № 9. – P. 094111.

169. Hongri L. Study of the electric properties of PbTiO_3 - BiFeO_3 multilayer film structure / L. Hongri, S. Yuxia, W. Xiuzhang // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2008. – Vol. 41. – № 9. – P. 095302.

170. Matteppanavar S. Low temperature magnetic studies on $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ multiferroic / S. Matteppanavar, B. Angadi, S. Rayaprol // *Selected papers from International Conference on Magnetic Materials and Applications (MagMA-2013).* – 2014. – Vol. 448. – P. 229-232.

171. Preparation of Textured Growth $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Thin Films on Si Substrate Using SrTiO_3 as Buffer Layers / C.-K. Kao, N. P. Kuraganti, C.-H. Tsai [et al.] // *Integrated Ferroelectrics*. – 2003. – Vol. 57. – № 1. – P. 1257-1264.
172. Influence of the Microstructure on the Optical Characteristics of SrTiO_3 thin films / M. Gaidi, L. Stafford, A. Amassian [et al.] // *Journal of Materials Research*. – 2005. – Vol. 20. – № 1. – P. 68-74.
173. Müller K. A. SrTiO_3 : An intrinsic quantum paraelectric below 4 K / K. A. Müller, H. Burkard // *Phys. Rev. B*. – 1979. – Vol. 19. – № 7. – P. 3593-3602.
174. Effect of charge compensation on the photoelectrochemical properties of Ho-doped SrTiO_3 films / L. Zhao, L. Fang, W. Dong [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 102. – № 12. – P. 121905.
175. Cardona M. Optical Properties and Band Structure of SrTiO_3 and BaTiO_3 / M. Cardona // *Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 140. – № 2A. – P. A651-A655.
176. A ferroelectric oxide made directly on silicon / M. P. Warusawithana, C. Cen, C. R. Slesman [et al.] // *Science*. – 2009. – Vol. 324. – № 5925. – P. 367-370.
177. Growth of epitaxial strontium titanate films on germanium substrates using pulsed laser deposition / M. A. Khan, L. Braic, Y. AlSalik, H. Idriss // *Applied Surface Science*. – 2021. – Vol. 542. – P. 148601.
178. Highly (h00) oriented growth of SrTiO_3 thin films on Si(100) substrates by RF magnetron sputtering and their optical properties / J. H. Ma, J. H. Pin, Z. M. Huang [et al.] // *Proc.SPIE*. – 2008. – Vol. 6984. – P. 69841Z.
179. Влияние подслоя $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$ на структуру и электрофизические характеристики пленок цирконата-титаната свинца на подложке Si(001) / С. П. Зинченко, Д. В. Стрюков, А. В. Павленко, В. М. Мухортов. – 2020. – Vol. 46. – № 23. – P. 41-44.
180. Фазовая диаграмма системы твердых растворов $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ при комнатной температуре / Л. А. Шилкина, А. В. Павленко, Л. А. Резниченко, И. А. Вербенко // *Кристаллография*. – 2016. – Vol. 61. – № 2. – P. 262-269.

181. Adachi S. Silicon (Si) / S. Adachi // Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Numerical Data and Graphical Information / ed. S. Adachi. – Boston, MA : Springer US, 1999. – P. 18-32.
182. Malitson I. H. Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica / I. H. Malitson // J. Opt. Soc. Am. – 1965. – Vol. 55. – № 10. – P. 1205-1209.
183. Gervais F. - Strontium Titanate (SrTiO_3) / F. Gervais // Handbook of Optical Constants of Solids / ed. E. D. Palik. – Burlington : Academic Press, 1997. – P. 1035-1047.
184. Linear and nonlinear optical properties of BiFeO_3 / A. Kumar, R. C. Rai, N. J. Podraza [et al.] // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 92. – № 12. – P. 121915.
185. Hashimoto T. Third-Order Nonlinear Optical Properties and Dielectric Properties of Pb-Complex Perovskite Thin Films Prepared by Sol-Gel Method / T. Hashimoto, K. Ishibashi, T. Yoko // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 1997. – Vol. 9. – № 2. – P. 211-218.

Приложение А

Список научных публикаций, в которых изложены основные научные результаты диссертации

Статьи в научных изданиях, входящих в Перечень ВАК

A1. Жидель, К. М. Оптические характеристики тонких пленок ниобата бария-стронция в зависимости от температуры / К. М. Жидель, А. В. Павленко // Оптика и спектроскопия. – 2025. – Т. 133, № 4. – С. 343-348. – DOI 10.61011/OS.2025.04.60529.7251-24. **K1**

A2. Phase transformations and properties of thin barium neodymium ferroniobate films in the temperature range from -190 to 200°C / A. V. Pavlenko, D. V. Stryukov, K. M. Zhidel', Y. Y. Matyash // Inorganic Materials. – 2022. – Vol. 58, № 10. – P. 1051-1057. – DOI 10.1134/S0020168522100107. (*Русскоязычная версия*: Фазовые превращения и свойства тонких пленок феррониобата бария-неодима в интервале температур $-190\dots 200^{\circ}\text{C}$ / А. В. Павленко, Д. В. Стрюков, К. М. Жидель, Я. Ю. Матяш // Неорганические материалы. – 2022. – Т. 58, № 10. – С. 1087-1093. – DOI 10.31857/S0002337X22100104). **K1**

A3. Structural characteristics of $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{MgO}(001)$ thin films grown by RF-cathode sputtering / A. V. Pavlenko, D. V. Stryukov, L. I. Ivleva [et al.] // Physics of the Solid State. – 2021. – Vol. 63, No. 2. – P. 286-290. – DOI [10.1134/S1063783421020219](https://doi.org/10.1134/S1063783421020219). (*Русскоязычная версия*: Структурные характеристики выращенных методом RF-катодного напыления тонких пленок $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{MgO}(001)$ / А. В. Павленко, Д. В. Стрюков, Л. И. Ивлева [и др.] // Физика твердого тела. – 2021. – Т. 63, № 2. – С. 250-254. – DOI [10.21883/FTT.2021.02.50473.174](https://doi.org/10.21883/FTT.2021.02.50473.174)). **K1**

A4. Жидель, К. М. Исследование структуры и свойств нанокompозитных пленок SrTiO_3 на подложках Si (001) / К. М. Жидель, А. В. Павленко //

Конструкции из композиционных материалов. – 2021. – № 4(164). – С. 30-34.
– DOI [10.52190/2073-2562_2021_4_30](https://doi.org/10.52190/2073-2562_2021_4_30). **K2**.

A5. Pavlenko, A. V. 0.5BiFeO₃–0.5PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ multiferroic ceramic: structure, dielectric and magnetodielectric properties / A. V. Pavlenko, K. M. Zhidel, L. A. Shilkina // *Physics of the Solid State*. – 2020. – Vol. 62, No. 10. – P. 1880-1885. – DOI [10.1134/S1063783420100248](https://doi.org/10.1134/S1063783420100248). (*Русскоязычная версия: Павленко А. В. Структура, диэлектрические и магнитодиэлектрические свойства керамики мультиферроика 0.5BiFeO₃–0.5PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ / А. В. Павленко, К. М. Жидель, Л. А. Шилкина // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62, № 10. – С. 1677-1682. – DOI [10.21883/FTT.2020.10.49918.117](https://doi.org/10.21883/FTT.2020.10.49918.117)*).

K1

Статьи в научных изданиях, входящих в Scopus, Web of Science

A6. Zhidel, K. M. Preparation and properties of 0.5BiFeO₃–0.5PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ ceramics and polycrystalline films / K. M. Zhidel, A. V. Pavlenko // *Journal of Advanced Dielectrics*. – 2022. – Vol. 12, No. 1. – P. 2160002. – DOI [10.1142/S2010135X2160002X](https://doi.org/10.1142/S2010135X2160002X). **Q2 (K1)**

A7. Zhidel, K. M. Structure and optical properties of STO/Si and BFO-PFN/STO/Si heterostructures obtained by RF-cathode sputtering / K. M. Zhidel, A. V. Pavlenko // *Ferroelectrics*. – 2022. – Vol. 590, No. 1. – P. 180-187. – DOI [10.1080/00150193.2022.2037949](https://doi.org/10.1080/00150193.2022.2037949). **Q4 (K3)**

A8. High-temperature 0.5BiFeO₃–0.5PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ multiferroic: microstructure, ferroelectric properties, and Mössbauer effect / A. V. Pavlenko, K. M. Zhidel, S. P. Kubrin, T. A. Kolesnikova // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, No. 15. – P. 21167-21174. – DOI [10.1016/j.ceramint.2021.04.120](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.120). **Q1 (K1)**

A9. Ferroelectric and magnetic properties of 0.5BiFeO₃–0.5PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃ ceramics / K. M. Zhidel, I. A. Verbenko, Y. S. Koshkid'ko, A. V. Pavlenko // *Ferroelectrics*. – 2021. – Vol. 576, No. 1. – P. 163-170. – DOI [10.1080/00150193.2021.1888275](https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1888275). **Q4 (K3)**

Публикации в сборниках трудов конференций

A10. Жидель, К. М. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны пленок SBN-61 от температуры / К. М. Жидель, А. В. Павленко // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXX международной конференции, Краснодар, 2-4 декабря 2024 года. – Краснодар: Кубанский государственный университет, 2024. – С. 103-107.

A11. Zhidel, K. M. Synthesis, grain structure, and properties of the 0.5BiFeO_3 – $0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ solid solution / K. M. Zhidel, A. V. Pavlenko // Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications, 2021-2022: [selected reports of the 10th Anniversary International Conference on «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications» (PHENMA 2021 – 2022), which took place in Divnomorsk, Russia, May 23 – 27, 2022] / Ivan A. Parinov, Shun-Hsyung Chang, Arkady N. Soloviev (Eds.). – New York: Nova Science Publishers, 2023. – Ch. 2. – P. 11-18. – (Series: Materials Science and Technologies). – DOI [10.52305/QLWW2709](https://doi.org/10.52305/QLWW2709).

A12. Zhidel, K. M. SBN-61 barium strontium niobate films: investigation of optical anisotropy and surface morphology / K. M. Zhidel, Y.Y. Matyash, A. V. Pavlenko // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (Анализ современного состояния и перспективы развития): труды Двенадцатого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, Ростов-на-Дону, 26–28 декабря 2023 года: в двух томах. Т. 1. – Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2023. – P. 233-237. – Режим доступа: https://lfpm.sfedu.ru/Files/2023/LFPM-2023_Proceedings_V1.pdf (дата обращения 30.07.2025).

A13. Жидель, К. М. Анализ оптических параметров тонких пленок ниобатов бария-стронция состава SBN-61 / К. М. Жидель, А. В. Павленко // Инновационные материалы и технологии – 2022: материалы Международной

научно-технической конференции молодых ученых, г. Минск, Республика Беларусь, 23–24 марта 2022 г. – Минск: БГТУ, 2022. – С. 67-70.

A14. Жидель, К. М. Расчет толщины и оптических констант тонких пленок по спектрам пропускания / К. М. Жидель, А. В. Павленко // Вестник Луганского государственного университета имени Владимира Даля. – 2021. – № 5(47). – С. 77-82.

A15. Жидель, К. М. Исследование оптических свойств пленок титаната стронция, выращенных на кремниевых подложках / К. М. Жидель, А. В. Павленко // Актуальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения: сборник трудов III молодежной всероссийской с международным участием научной конференции, посвященной 20-летию Факультета высоких технологий, 20-23 сентября 2021 г., г. Ростов-на-Дону. – Ростов-на-Дону: Фонд науки и образования, 2021. – С. 172-176. – Режим доступа:

https://piezoconf.ivtipt.ru/storage/app/media/2021_APPP_3_Proceedings.pdf

(дата обращения 18.08.2025).

A16. Жидель, К. М. Исследование оптических свойств тонких пленок ВFO-PFN на p-Si / К. М. Жидель // XVIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием), 30 ноября - 03 декабря 2021 г.: сборник трудов конференции. – Москва: ИМЕТ РАН, 2021. – С. 331-332.

A17. Жидель, К. М. SrTiO₃/Si как псевдоподложка для роста функциональных материалов / К. М. Жидель, А. В. Павленко // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXVII Международной научной конференции, Краснодар, 26 сентября – 2 октября 2021 г. – Краснодар: Кубанский государственный университет, 2021. – С. 55-58.

A18. Жидель, К. М. Наноразмерные пленки на базе мультиферроиков Ba₂NdFeNb₄O₁₅ со структурой тетрагональных вольфрамовых бронз: получение и структура / К. М. Жидель, А. В. Павленко // Биохимическая

физика: труды XX ежегодной молодежной конференции с международным участием ИБХФ РАН-вузы и IV симпозиума «Современное материаловедение», Москва, 16-17 ноября 2020 г. – Москва: РУДН, 2021. – С. 66-68.

A19. Оптические свойства и особенности сегнетоэлектрического отклика в тонких пленках титаната стронция, выращенных на подложках Si(001) / С. В. Бирюков, К. М. Жидель, А. В. Павленко, П. В. Попов // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (Анализ современного состояния и перспективы развития): труды Десятого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, г. Ростов-на-Дону, 27-28 декабря 2021 года: [в 2 т.]. Т. 2. – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2021. – С. 51-54. – Режим доступа: https://lfpm.sfedu.ru/Files/2021/LFPM-2021_Proceedings_V2.pdf (дата обращения 30.07.2025).

A20. Жидель, К. М. Зеренная структура и магнитодиэлектрический эффект в мультиферроике $0.5\text{BiFeO}_3\text{--}0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ при комнатной температуре / К. М. Жидель, А. В. Павленко // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (Анализ современного состояния и перспективы развития): труды Десятого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, г. Ростов-на-Дону, 27-28 декабря 2021 года: [в 2 т.]. Т. 2. – Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2021. – С. 55-57. – Режим доступа: https://lfpm.sfedu.ru/Files/2021/LFPM-2021_Proceedings_V2.pdf (дата обращения 30.07.2025).

A21. Структурные особенности и диэлектрические свойства тонких пленок сегнетоэлектрика-релаксора SBN-61 / А. В. Павленко, Д. В. Стрюков, Л. И. Ивлева [и др.] // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXVI международной конференции / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Кубанский государственный

университет [и др.]; под научной редакцией В. А. Исаева, А. В. Лебедева. – Краснодар: Кубанский государственный университет, 2020. – С. 307-309.

A22. Получение и структура тонких пленок мультиферроиков $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы, полученных методом RF-катодного распыления / К. М. Жидель, Д. В. Стрюков, А. В. Павленко, А. В. Назаренко // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (Анализ современного состояния и перспективы развития): сборник трудов Девятого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума (Ростов-на-Дону, 28–30 декабря 2020 г.): в двух томах. Т. 1. – Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2020. – С. 52-58. – Режим доступа: https://lfpm.sfedu.ru/Files/2020/LFPM-2020_Proceedings_V1.pdf (дата обращения 30.07.2025).

Свидетельство

A23. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021681136 Российская Федерация. Программа для записи и расчета диэлектрических параметров гетероструктур в зависимости от времени с использованием измерителя LCR Agilent E4980A: № 2021669667: заявл. 03.12.2021: опубл. 17.12.2021 / К. П. Андрюшин, А. В. Павленко, И. Н. Андрюшина, К. М. Жидель; заявитель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет».

Иные публикации (тезисы докладов на конференциях)

A24. Zhidel, K. M. Transmission Spectra of Barium-Strontium Niobate Films in a Wide Temperature Range / K. M. Zhidel, A. V. Pavlenko // 2024 International Conference on «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications» (PHENMA 2024), Indore, India, November 6-11, 2024: Abstracts & Schedule / Institute of Engineering & Technology Devi Ahilya University Indore, Southern Federal University, National Kaohsiung University of Science and Technology ; I.

A. Parinov, N. Sohani, V. K. Gupta, S.-H. Chang (Eds.). – Rostov-on-Don; Taganrog: Southern Federal University Press, 2024. – P. 348–349.

A25. Zhidel, K. M. Investigation of the Neodymium Barium Ferroniobate Films Optical Properties at High Temperatures / K. M. Zhidel, A. V. Pavlenko // 2023 International Conference on «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications» (PHENMA 2023), Surabaya, Indonesia, October 3–8, 2023: Abstracts & Schedule / Universitas 17 Agustus 1945 Surabaya, Southern Federal University, National Kaohsiung University of Science and Technology; I. A. Parinov, E. P. Putri, S.-H. Chang (Eds.). – Rostov-on-Don; Taganrog: Southern Federal University, 2023. – P. 326-327.

A26. Жидель, К. М. Исследование анизотропии в пленках $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ / К. М. Жидель, А. В. Павленко // ВНКСФ – 26.2. Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных: материалы конференции: информационный бюллетень: в 2 т. Т. 2. – Екатеринбург; Ростов-на-Дону; Уфа: АСФ России, 2022. – С. 20. – Режим доступа: <http://asf.ural.ru/VNKSF/Tezis/v26.2/VNKSF-26-2-02.pdf> (дата обращения 30.07.2025).

A27. Жидель, К. М. Релаксорное поведение керамики твердых растворов $0.5\text{BFO}-0.5\text{PFN}$ / К. М. Жидель, А. В. Павленко // Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», Москва 23-27 ноября 2020 г.: сборник материалов: [в 2 т.]. Т. 2: Секция 5 «Неорганические функциональные материалы». Секция 6 «Органические функциональные материалы». Секция 7 «Перспективные процессы в металлургии». Секция 8 «Материалы и технологии для зеленой химии». Секция 9 «Аддитивные технологии». Секция 10 «Здоровьесбережение населения: управленческие технологии». Секция 11 «Новые материалы и технологии в нефтегазовой промышленности. Газ, нефть, энергетика». Секция 12 «Материалы и технологии для сельского хозяйства» – Москва: Центр научно-технических решений (АНО ЦНТР), 2020. – С. 97-100.

A28. Жидель, К. М. Изучение спектров пропускания пленок BNFNO при различных температурах / К. М. Жидель, А. В. Павленко // Материалы научных мероприятий Всероссийской конференции с международным участием «Угрозы и риски на Юге России в условиях геополитического кризиса», г. Ростов-на-Дону, 15-18 марта, 26-29 апреля 2023 г.: материалы докладов ; XIX Ежегодной молодежной научной конференции «Достижения и перспективы научных исследований молодых ученых Юга России», г. Ростов-на-Дону, 17-28 апреля 2023 г.: тезисы докладов / Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, Российский центр научной информации; редколлегия: академик Г. Г. Матишов (гл. редактор) [и др.]. – Ростов-на-Дону: ЮНЦ РАН, 2023. – С. 229. – Режим доступа: https://www.ssc-ras.ru/uploads/files/2023/04/28/Konf_mol_Sborn_2023.pdf (дата обращения 30.07.2025).

A29. Zhidel, K. M. Temperature dependences study of the SBN61 films transmission spectra / K. M. Zhidel, A. V. Pavlenko // International Conference «Materials Science and Nanotechnologies», Ekaterinburg, Russia 27-30 August 2023: Abstract Book. – Ekaterinburg: Ural Federal University, 2023. – P. 172. – Режим доступа: https://nanocenter.urfu.ru/sites/default/files/MSN-2023_Abstract_book.pdf (дата обращения 30.07.2025).

A30. Zhidel, K. M. Optical properties of the BNFNO films depending on temperature / K. M. Zhidel, A. V. Pavlenko // International Conference «Materials Science and Nanotechnologies», Ekaterinburg, Russia 27-30 August 2023: Abstract Book. – Ekaterinburg: Ural Federal University, 2023. – P. 173. – Режим доступа: https://nanocenter.urfu.ru/sites/default/files/MSN-2023_Abstract_book.pdf (дата обращения 30.07.2025).

A31. Жидель, К. М. Исследование оптических свойств пленок на основе феррита висмута и ферро-ниобата свинца / К. М. Жидель // Студенческая научная весна-2022: сборник тезисов XII Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых,

Волгодонск, 4-8 апреля 2022 г. / Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Волгодонский инженерно-технический институт. – Москва: НИЯУ «МИФИ»; Волгодонск: ВИТИ НИЯУ МИФИ, 2022. – С. 110-111. – Режим доступа: https://viti-mephi.ru/sites/default/files/pages/docs/sbornik_sv-2022_rinc.pdf?ysclid=lycxst6kao981036265 (дата обращения 30.07.2025).

А32. Жидель, К. М. Изучение пленок феррониобата бария-неодима методом спектральной эллипсометрии / К. М. Жидель, А. В. Павленко // Школа-конференция молодых учёных «Прохоровские недели», 18–20 октября 2022 г., Москва: тезисы докладов. – Москва: Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 2022. – С. 57-58. – DOI 10.24412/cl-35673-2022-1-57-58.

А33. Zhidel, K. M. $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{MgO}$ (001) film: determination of the refractive index and thickness from the transmission spectrum / K. M. Zhidel, A. V. Pavlenko // MSF'2022. Materials science of the future: research, development, scientific training, 5-7 April, 2022, Nizhny Novgorod, Russia: Abstracts. – Nizhny Novgorod: Nizhny Novgorod University Press, 2022. – P. 40.

А34. Жидель, К. М. Получение гетероструктур STO/Si и BFO-PFN/STO/Si / К. М. Жидель // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2022»: [XXIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых], 12-22 апреля 2022 года, г. Москва. Секция «Физика». Подсекция «Физика твердого тела» / отв. ред. И. А. Алешковский, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов, Е. И. Зимакова. – Москва: МАКС Пресс, 2022. – Режим доступа: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2022/data/25754/uid567761_4f772a8de7e0c73996d812e1fcd305880caaa5d3.doc (дата обращения 30.07.2025).

А35. Жидель, К. М. Исследование оптических свойств пленок феррониобата бария-неодима спектрофотометрическим методом / К. М. Жидель, А. В. Павленко // IV семинар «Современные нанотехнологии», IWMN-2022, 24-27 августа 2022, Уральский федеральный

университет, Екатеринбург, Россия: сборник тезисов. – Екатеринбург: Уральский федеральный университет, 2022. – С. 148. – Режим доступа: https://nanocenter.urfu.ru/sites/default/files/Abstract_book_IWMN-2022.pdf (дата обращения 30.07.2025).

A36. Жидель, К. М. Изучение спектров пропускания пленок BNFNO в видимом диапазоне / К. М. Жидель, А. В. Павленко // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXVIII международной конференции, [Краснодар, 3-7 октября 2022 г.] / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Кубанский государственный университет, Академия инженерных наук им. А.М. Прохорова; под научной редакцией В. А. Исаева, С. А. Аванесова, А. В. Лебедева. – Краснодар: Кубанский государственный университет, 2022. – С. 150-152. – Режим доступа: <https://ockc.kubsu.ru/data/ockc-2022.pdf> (дата обращения 30.07.2025).

A37. Жидель, К. М. Влияние катионов неодима на оптические свойства пленок на основе феррониобата бария / К. М. Жидель, А. В. Павленко // 2-я Международная научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение», посвященная памяти академика Н. П. Сажина, (РЕДМЕТ-2022), Москва, 23-25 ноября 2022 г: сборник тезисов. – Москва: Гиредмет, 2022. – С. 199-200.

A38. Zhidel, K. M. Dielectric and optical properties of polycrystalline SrTiO₃ thin films / K. M. Zhidel, A. V. Pavlenko // 10th Anniversary International Conference on «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications» (PHENMA 2021–2022), Divnomorsk, Russia, May 23–27, 2022: Abstracts & Schedule / Don State Technical University, Southern Federal University, National Kaohsiung University of Science and Technology; I.A. Parinov, A. N. Soloviev, S.-H. Chang (Eds.). – Rostov-on-Don; Taganrog: Southern Federal University Press, 2022. – P. 343.

A39. Zhidel, K. M. (1-x)BFO-xPFN Ceramics System: Features of Dielectric Properties / K. M. Zhidel, A. V. Pavlenko // 10th Anniversary International Conference on «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications»

(PHENMA 2021–2022), Divnomorsk, Russia, May 23–27, 2022: Abstracts & Schedule / Don State Technical University, Southern Federal University, National Kaohsiung University of Science and Technology ; I.A. Parinov, A. N. Soloviev, S.-H. Chang (Eds.). – Rostov-on-Don; Taganrog: Southern Federal University Press, 2022. – P. 343-344.

A40. Жидель, К. М. Применение метода спектральной эллипсометрии для характеристики наноразмерных пленок / К. М. Жидель // Наука и технологии Юга России: XVII Ежегодная молодежная научная конференция, г. Ростов-на-Дону, 15–30 апреля 2021 г.: тезисы докладов. – Ростов-на-Дону: ЮНЦ РАН, 2021. – С. 225. – Режим доступа: https://www.ssc-ras.ru/ckfinder/userfiles/files/Sbornik_BK_2021_.pdf (дата обращения 30.07.2025).

A41. Zhidel, K. M. Dielectric, Piezoelectric and Magnetodielectric Characteristics of Ceramic Multiferroic Solid Solution Composition $0.5\text{BiFeO}_3 - 0.5\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ / K. M. Zhidel, A. V. Pavlenko // 2020 International Conference on «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications» (PHENMA 2020), Kitakyushu, Japan, March 26–29, 2021: Abstracts & Schedule / Kyushu Institute of Technology, Southern Federal University, National Kaohsiung University of Science and Technology, Korea Maritime and Ocean University ; I. A. Parinov, Y.-H. Kim, N.-A. Noda, S.-H. Chang (Eds.). – Rostov-on-Don; Taganrog: Southern Federal University Press, 2021. – P. 312-313. – Режим доступа:

https://phenma2020.sfedu.ru/files/PHENMA2020_Int_Conference_Abstracts_%20Schedule.pdf (дата обращения 30.07.2025).

A42. Жидель, К. М. Получение и свойства мультиферроика $0.5\text{BFO} - 0.5\text{PFN}$ / К. М. Жидель, А. В. Павленко // XXII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII), 25-28 августа 2021, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия: сборник тезисов. – Екатеринбург, Уральский федеральный университет, 2021. – С. 196. – Режим

доступа: https://nanocenter.urfu.ru/sites/default/files/Abstract_book_VKS-XXII.pdf (дата обращения 30.07.2025).

А43. Жидель, К. М. Тонкие пленки на базе мультиферроика $\text{Ba}_2\text{NdFeNb}_4\text{O}_{15}$ со структурой тетрагональных вольфрамовых бронз / К. М. Жидель // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ–2021»: [XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных], 12-23 апреля 2021 года, г. Москва. Секция «Физика». Подсекция «Физика твердого тела»/ отв. ред. И. А. Алешковский, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов, Е. И. Зимакова. – Москва: МАКС Пресс, 2021. – Режим доступа: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2021/data/22395/uid567761_3cc377eccdf9ee6dd7aa137711292de63e9958a0.doc (дата обращения 30.07.2025).

А44. Жидель, К. М. Получение и диэлектрическая релаксация в керамике $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}$) / К. М. Жидель, А. В. Павленко // Научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение», посвященная памяти академика Н.П. Сажина (Сажинские чтения) (РедМет-2021), Москва. 9-10 декабря 2021 г.: сборник тезисов. – Москва: Гиредмет, 2021. – С. 160.

А45. Жидель, К. М. Тонкие пленки на основе SBN_x со структурой тетрагональных вольфрамовых бронз / К. М. Жидель, А. В. Павленко // XIX Всероссийская молодежная научная конференция «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение»: посвящённая 110-летию со дня рождения д.х.н., проф. А. А. Аппена, Санкт-Петербург, 1-3 декабря 2020 г.: сборник тезисов / Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук. – Санкт-Петербург: ЛЕМА, 2020. – С. 220-221.

А46. Жидель, К. М. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамики мультиферроика $0.5\text{BiFeO}_3-0.5\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / К. М. Жидель, А. В. Павленко // Научные чтения им. чл.-корр. РАН Ивана Августовича Одинга «Механические свойства современных конструкционных

материалов», 17-18 сентября 2020 г.: программа: сборник материалов. – Москва: ИМЕТ РАН, 2020. – С. 119-120. – Режим доступа: http://files.imetran.ru/2020/Oding/Programm_Digest.pdf (дата обращения 30.07.2025).

А47. Жидель, К. М. Перспективы разработки технологии получения гетероструктур на основе сегнето-(магнито-)активных материалов со структурой ТВБ / К. М. Жидель, А. В. Павленко // Химия, физика, биология: пути интеграции: VIII Всероссийская научная молодежная школа-конференция, 22-24 апреля 2020 года: сборник тезисов докладов / Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН). – Москва: СМУ ФИЦ ХФ РАН, 2020. – С. 49.

А48. Жидель, К. М. Диэлектрические характеристики и магнитодиэлектрический эффект в керамике $0.5\text{BiFeO}_3-0.5\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ / К. М. Жидель, Л.А. Шилкина, А. В. Павленко // Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учеными. Столетие открытия сегнетоэлектричества (СЭ-100): международная онлайн-конференция, Екатеринбург, 17-19 августа 2020: сборник тезисов конференции. – Екатеринбург: Уральский федеральный университет, 2020. – С. 127. – Режим доступа: https://nanocenter.urfu.ru/sites/default/files/Abstract_book_SE-100.pdf (дата обращения 30.07.2025).

Результаты диссертационного исследования были интегрированы в реализацию следующих проектов: государственного задания в сфере научной деятельности Министерства науки и высшего образования РФ (проекты № FENW-2023-0010/(Г30110/23-11-ИФ), FENW-2020-0032, 0852-2020-0032); гранта Российского научного фонда (проект № 21-72-10180), и *получили финансовую поддержку* ряда престижных стипендий, включая стипендии Правительства РФ, Президента РФ и «Умную стипендию» от банка «Центр-инвест».

Приложение Б**Перечень используемых сокращений и обозначений**

АСМ – атомно-силовая микроскопия

АФМ – антиферромагнитный

БД – база данных

ВЧ – высокочастотное

ИЛО – импульсное лазерное осаждение

КМ – Кельвин мода

КТ – комнатная температура

МДЭ – магнитодиэлектрический эффект

МСМ – магнитно-силовая микроскопия

ПО – программное обеспечение

ПЭ – параэлектрический

РДА – рентгенодифракционный анализ

РЗЭ – редкоземельный элемент

СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия

СМП – силовая микроскопия пьезоотклика

СЭ – сегнетоэлектрический

ТВБ – тетрагональная вольфрамовая бронза

ТР – твёрдые растворы

ФП – фазовый переход