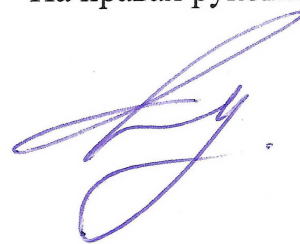


На правах рукописи



Филимонов Алексей Владимирович

Структура и макроскопические свойства искусственных и самоорганизованных нанонеоднородных функциональных материалов

01.04.04 физическая электроника

Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2013

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Научный консультант д.ф.-м.н., ст.н.с. Вахрушев Сергей Борисович

Официальные оппоненты:

Квардаков Владимир Валентинович, д.ф.-м.н., чл. – корр. РАН, заместитель Председателя Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), заместитель директора НИЦ «Курчатовский институт» по синхротронно-нейтронным исследованиям

Курбаков Александр Иванович, д.ф.-м.н., заведующий лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова»

Марковин Павел Алексеевич, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе» Российской академии наук

Ведущая организация:

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Защита состоится «27» июня 2013 года в 14.00
на заседании диссертационного совета Д 212.229.01 ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»
195251, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, к. 4 а. 305

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Автореферат разослан « » _____ 2013 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.т.н., профессор

Коротков Александр Станиславович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В последние годы все большее внимание привлекают частично разупорядоченные материалы. Именно к этой группе относятся высокотемпературные сверхпроводники, соединения с колоссальным магнетосопротивлением (CMR), сегнетоэлектрики. Перспективы создания новых мультиферроиков также связаны с соединениями, в которых наблюдается фазовое и зарядовое расслоение, приводящее к возникновению структурной неоднородности на мезоскопических масштабах.

Нанонеоднородные материалы являются перспективными для широкого круга практических применений. В частности, сегодня почти все пьезо- и сегнетокерамики изготавливаются из смешанных перовскитоподобных материалов, в которых наблюдаются два типа мезоскопического ближнего порядка: композиционный, связанный с самоорганизованным химическим упорядочением, и структурный, связанный с ионными смещениями и возникающий, в частности, при фазовых переходах в таких материалах. Последний может проявляться в формировании полярных нанодоменов и нанодоменов. Подобный мезоскопический ближний порядок существует в CMR материалах и в мультиферроиках сложного состава. На сегодняшний день микроскопический механизм процессов, происходящих в указанных выше системах, далеко не полностью изучен и понят. Так, хотя хорошо установлено, что формирование полярных нанодоменов в сегнетоэлектриках сложного состава является основой их необычных физических свойств, четкого понимания того, с чем связано возникновение этих областей, и каким образом происходит их дальнейшая трансформация, не до конца выяснено. Недостаточно изучена мезоскопическая структура пленок сегнетоэлектриков релаксоров, что препятствует их широкому практическому применению. Эти и ряд других пробелов, затрудняющих понимание физических свойств нанонеоднородных материалов, связаны с отсутствием систематической информации об их структуре, в том числе композиционном (включая зарядовое) упорядочении, о пространственном распределении параметра порядка (поляризации, деформации, намагниченности), о влиянии внешних условий (температура, внешнее поле) на эти характеристики.

Объектом исследования является широкий круг нанонеоднородных систем, перспективных для использования в качестве материалов электронной техники. Основное внимание уделено следующим материалам:

Одноосные сегнетоэлектрики релаксоры - $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ (SBN).

Тонкие пленки сегнетоэлектриков релаксоров - $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN).

Смешанные мультиферроики - $Tb_{1-x}Bi_xMnO_3$.

Нанокompозитные мультиферроики на основе пористых диэлектрических матриц - $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (PZT).

Выбор объектов исследования и темы диссертации обусловлен тем, что во всех этих системах возникновение необычных свойств обусловлено специфической пространственной организацией рассматриваемых структур. Все они смешанные, и в любом смешанном соединении невозможно достичь ни полного порядка, ни полного беспорядка, такая промежуточная ситуация оказывается крайне важной. В то же время мезоскопическая структура перечисленных выше объектов недостаточно изучена и, таким образом, установление их основных характеристик представляет собой новое научное направление.

Цели и задачи диссертационной работы

Цель работы заключается в выявлении микроскопической природы физических процессов в наноструктурированных материалах, приводящих к формированию специфических свойств исследуемых объектов, и установлении связи наблюдаемых свойств с особенностями структуры на атомных и нанометровых масштабах.

Достижение поставленной цели обуславливает необходимость решения следующих научных задач:

1. Разработка методики изучения пространственной организации полярных нанообластей и нанодоменов в области масштабов от нанометровых до субмикронных при помощи дифракции когерентного рентгеновского излучения.
2. Изучение пространственной организации параметра порядка и атомной динамики тонких пленок кубических релаксоров.
3. Экспериментальное исследование и анализ кристаллической и магнитной структуры смешанных мультиферроиков методами рентгеновской дифракции и сканирующей микроскопии в режиме пьезоотклика и в магнитосиловой моде.
4. Разработка технологических приемов для создания искусственных мультиферроидных нанокомпозитов на основе пористых диэлектрических матриц.

Научная новизна

Все результаты, представленные в диссертационной работе, являются новыми. Впервые:

1. Разработана методика, позволяющая при помощи неупругого рассеяния синхротронного излучения исследовать фононные дисперсионные кривые в эпитаксиальных пленках толщиной порядка 100 нм, в том числе, их эволюцию по глубине пленки.
2. В смешанных мультиферроиках экспериментально обнаружено наличие чередующихся продольных полярных областей на поверхности монокристалла $Tb_{0.95}Vi_{0.05}MnO_3$, обладающих значительным пьезоэлектрическим откликом.

3. В результате исследования брэгговского и диффузного рассеяний когерентного синхротронного излучения установлено наличие в образцах SBN-61 и SBN-75 при высокой температуре областей сегнетоэлектрического упорядочения с расстоянием между центрами до единиц микрон.
4. Обнаружено и исследовано диффузное рассеяние синхротронного излучения в тонких пленках PMN. Показано, что форма двумерных распределений интенсивности аналогична наблюдаемой в объемных образцах, что позволяет соотнести их с возникновением смешанных волн поляризации - деформации. Установлено, что центр тяжести диффузного рассеяния смещается в сторону меньших значений переданного волнового вектора в результате неоднородной деформации решетки вдоль нормали к поверхности пленок.
5. В смешанном мультиферроике $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ обнаружены области ферромагнитного упорядочения субмикронного масштаба. По данным магнитно – силовой микроскопии установлено, что на поверхности монокристалла $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ при температуре 4 К присутствуют локальные ферромагнитные области.
6. Путем изучения дифракции синхротронного излучения на $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ установлено, что в окрестности температуры $T^* \approx 180$ К, соответствующей возникновению аномалии в температурной зависимости диэлектрического отклика и возникновению магнитоэлектрического эффекта, происходит изменение длин связей Tb - O и Mn - O, а также углов связи Mn - O1 - Mn и Mn - O2 - Mn. Происходит смена положений атомов кислорода таким образом, что часть цепочек Mn - O - Mn становится сильно изломанной, а часть, наоборот, спрямляется, что приводит к изменению интегралов перекрытия и к возникновению магнитного порядка.
7. Разработаны технологические подходы для создания искусственных мультиферроиков на основе пористых матриц $PbZr_xTi_{1-x}O_3$, заполняемых ферромагнитной жидкостью. На основе данных магнитно – силовой микроскопии показано существование в таких системах магнитных областей.

Научная и практическая значимость

Полученные в диссертационной работе результаты объясняют совокупность практически важных закономерностей, наблюдаемых в частично разупорядоченных материалах.

Основные результаты могут использоваться для разработки новых функциональных наноструктурированных материалов. Детальная информация о взаимосвязи структура - свойства нанонеоднородных материалов незаменима для преодоления длительного и затратного подхода «проб и ошибок» при создании новых нанокompозитных материалов. Результаты исследования искусственных трехмерных нанокompозитных мультифер-

роиков могут быть положены в основу создания высокоэффективных объемных магнитоэлектрических материалов.

Полученные в диссертационной работе результаты могут также применяться и в учебном процессе при подготовке студентов, аспирантов и в курсах лекций по направлению «Техническая физика», «Электроника и наноэлектроника».

При подготовке диссертационной работы автором опубликованы 4 учебных пособия по теме работы.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Прямое экспериментальное доказательство существования в образцах SBN-61 и SBN-75 выше температуры фазового перехода системы скоррелированных полярных нанобластей, с расстоянием между ближайшими соседями до единиц микрон.
2. Изотропизация мезоскопической структуры SBN в области фазового перехода за счет возрастания флуктуаций поляризации.
3. Методика неупругого рассеяния синхротронного излучения в тонких пленках, позволяющая исследовать фононные дисперсионные кривые в эпитаксиальных пленках толщиной порядка 100 нм.
4. Существование в тонких пленках PMN квазистатических волн поляризации/деформации, обуславливающих возникновение интенсивного анизотропного диффузного рассеяния.
5. Сдвиг центра тяжести диффузного рассеяния в тонких пленках PMN относительно брэгговских пиков, обусловленный деформацией решетки PMN вдоль нормали к поверхности пленки.
6. Наличие при температуре 4 К на поверхности монокристалла $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ локальных ферромагнитных областей.
7. Существование в $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ при температуре 6 К полярных областей (нанодоменов), проявляющихся в силовой микроскопии пьезоотклика.
8. Методика заполнения пористых пьезоактивных PZT - матриц ферромагнитной жидкостью.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались на 27 международных конференциях, всего 49 докладов. В частности, European Materials Research Society Meeting (E-MRS, 2010); European Meeting on Ferroelectricity, (EMF- 2011); Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials 2012; Международная конференция "Взаимодействие ионов с поверхностью" (ISI, 2007, 2009, 2011); Международная конференция "Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование" (ФФПИО, 2009 - 2012); XIX Совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния, 2006; 9th Inter-

national Conference on Dielectric & Related Phenomena (IDS & DRP), 2006; 4th European Conference on Neutron Scattering, 2007; Всероссийский форум «Наука и инновации в технических университетах», 2007-2010; XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков, (ВКС–XVIII, 2008); 9-ое Собрание "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", 2008; International Conference Magnetic materials, processes and devices – 12, 2012.

Публикации

Основное содержание работы изложено в 18 оригинальных статьях [1-18], 4 учебных пособиях [19-22] и 49 тезисах докладов на международных конференциях.

Личный вклад автора

Автору принадлежит решающая роль в выборе направления исследований, формулировании задач, выборе подходов к их решению, анализе результатов и их обобщении. Все изложенные в диссертации оригинальные результаты получены автором лично либо под его научным руководством. Экспериментальная часть работы выполнена автором совместно с аспирантами и сотрудниками Санкт - Петербургского государственного политехнического университета.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 227 страницах и состоит из введения, 6-ти основных глав, выводов, списка публикаций автора и библиографии. Работа содержит 125 рисунков, 6 таблиц и список литературы из 266 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснованы актуальность темы диссертационной работы, выбор направлений исследования, сформулирована цель работы, ее научная и практическая значимость, представлен список научных результатов, выносимых на защиту.

Глава I (Выбор объектов) посвящена сравнительному анализу и краткой характеристике объектов исследования.

В диссертационной работе исследован широкий круг нанонеоднородных систем, перспективных для использования в качестве материалов электронной техники. Основное внимание уделено следующим материалам:

Тонкие пленки сегнетоэлектриков релаксоров- $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN)

Пленки релаксоров сегодня играют важную практическую роль. Например, устройства FERAM (сегнетоэлектрической памяти), которые используют именно пленки релаксоров, присутствуют в каждой игровой приставке Sony. Тем не менее, сегодня эти объекты описаны далеко не полностью. Известно, что вид температурной зависимости диэлектрической постоянной в пленках и положение максимума этой зависимости существенно отличается от объемных образцов. В качестве примера (рис. 1) приведены экспериментальные температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ для объемного и тонкопленочного образцов PMN. Однако, на сегодняшний день нет однозначного понимания физической природы наблюдаемого различия.

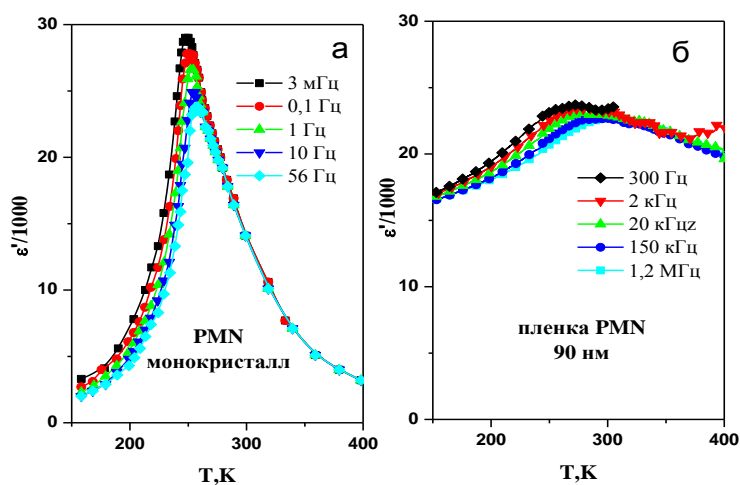


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости PMN для объемного (а) [1] и тонкопленочного (б) образца.

Одноосные сегнетоэлектрики релаксоры - $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ (SBN)

Соединения *SBN* представляют интерес как модельный объект для реальных релаксоров, поскольку исследование любых одноосных систем значительно проще, чем систем кубических, в них есть выраженная анизотропия и могут быть построены более адекватные модели. С другой стороны, это весьма перспективный материал для создания фоторефрактивных кристаллов.

SBN обладает тетрагональной структурой типа вольфрамовой бронзы, в которой имеются каналы двух типов - пентагональные и тетрагональные, и эти каналы могут заполнять различные ионы. В тетрагональные каналы (A1) могут входить только ионы Sr, в пентагональные каналы (A2) - как ионы Sr, так и Ba. При этом если каналы A1 замещаются практически полностью, то в A2 замещение носит случайный характер (см. рис. 2). Таким образом, в кристалле возникает композиционный беспорядок. Более того, каналы A2 заполняются не полностью и в них присутствуют вакансии, которые могут генерировать случайные электрические поля. Учитывая одноосную анизотропию кристалла, его можно рассматривать как физическую реализацию изинговой системы со случайными полями.

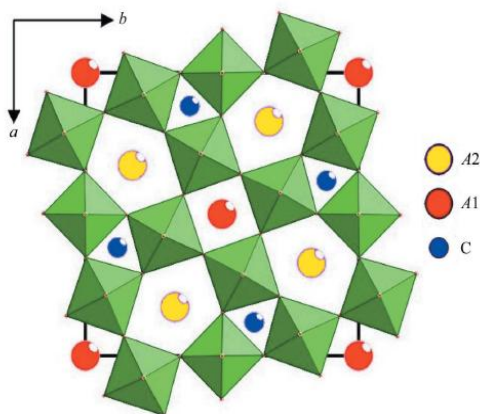


Рис. 2. Схематическое изображение структуры вольфрамовой бронзы. В случае SBN: A1=Sr; A2=Ba + Sr; C – не заполнены. Источник беспорядка - A2 [2]

Смешанные мультиферроики - $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$

Получение смешанных систем, систем с возможным разделением заряда, сегодня считается одним из эффективных путей создания объемных мультиферроиков. Интерес к исследуемому соединению заключается в следующем. Чистый $TbMnO_3$ - это классический мультиферроик с сильным магнитоэлектрическим взаимодействием, в котором магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочение наблюдается только при низкой температуре - 40 и 30 К, соответственно. Монокристалл обладает искаженной орторомбической структурой типа перовскита, пространственная группа $Pbmn$.

Чистый $BiMnO_3$ - это тоже мультиферроик, с ферромагнитным (при температуре 105 К) и сегнетоэлектрическим (750 - 800 К) упорядочением. Он обладает моноклинной симметрией гр. $C2$.

В работе [3] был изучен вопрос о возможности получения смешанных соединений с сильным магнитоэлектрическим взаимодействием и высокой температурой фазовых переходов и, соответственно, возникновения магнитоэлектрического взаимодействия.

В работах [4,5] было продемонстрировано, что при допировании $TbMnO_3$ висмутом возникает аномалия диэлектрического отклика в области температуры примерно 200 К. Эта аномалия чувствительна к приложенному магнитному полю (рис. 3). Таким образом, в смешанном соединении действительно возникает магнитно - емкостный эффект при достаточно высоких температурах. При этом, до настоящего времени, определяющая этот эффект микроскопическая природа оставалась недостаточно изученной.

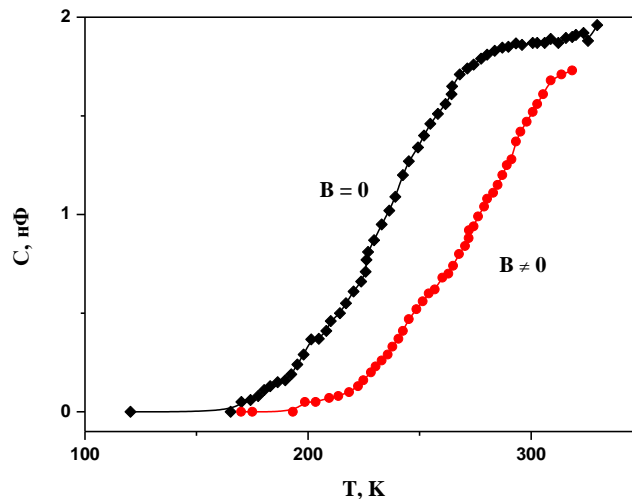


Рис. 3. Температурная зависимость электрической емкости смешанного мультиферроика $Tb_{1-x}VixMnO_3$ от величины внешнего магнитного поля [5].

Нанокompозитные мультиферроики на основе пористых диэлектрических матриц - $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (PZT)

И, наконец, последняя часть работы посвящена разработке подходов и попытке создания *нанокompозитных мультиферроиков на основе пористых диэлектрических матриц - $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (PZT)*.

Были разработаны технологические приемы создания искусственных мультиферроидных нанокompозитов с использованием активных диэлектрических пористых матриц (пористой пьезокерамики на основе PZT). В этом случае при введении в нее магнитной составляющей можно ожидать возникновения довольно сильного магнитоэлектрического отклика, но не прямого, а через пьезоотклик и магнитострикцию, с последующим возникновением магнитного отклика. Таким образом, появляется возможность получения нового искусственного нанокompозитного мультиферроика.

Глава II (Методики и приборы) посвящена сравнительному анализу и обоснованию методик, необходимых для исследования мезоскопической структуры рассматриваемых в диссертационной работе объектов.

В связи с особенностями физико-химических свойств изучаемых наноструктурированных материалов очевидно, что классические методы диагностики твердого тела, в том числе поверхностно - чувствительные, обладают принципиальными ограничениями по размеру диагностируемой области.

Ранее автором был выполнен ряд работ по анализу физико-химического состояния поверхности ряда сложных соединений, а также по развитию методик диагностики состояния поверхности и приповерхностной области твердого тела. При переходе к новым объектам - наноструктурированным материалам - попытка механического переноса классических методов диагностики на принципиально новые объекты не дала результа-

тов. Поэтому возникла задача поиска новых подходов к диагностике таких структур. Одним из путей решения задачи исследования наноструктурированных материалов является переход от эмиссионных методов к методам рассеяния.

В диссертационной работе был использован ряд методик, относящихся к классическим методам физической электроники:

2.1. Рассеяние синхротронного излучения (СИ), включая рассеяние когерентного СИ и неупругое рассеяние СИ

Характерные размеры наноструктурированных объектов определяют необходимый интервал длин волн зондирующего излучения. Таким требованиям соответствуют рентгеновское (как обычное, так и синхротронное) излучение и нейтроны. Главным недостатком нейтронных источников и лабораторных источников рентгеновского излучения является их низкая яркость, на много порядков ниже, чем у источников СИ, что не позволяет работать с малыми объемами вещества, и, в частности, с тонкими пленками.

Метод рассеяния оказывается наиболее информативным методом для анализа структуры исследуемых материалов. Это связано с тем, что альтернативные широко распространенные методы обладают рядом функциональных ограничений.

Использование методов классической оптической микроскопии в диапазоне видимого света для указанного масштаба не подходит, поскольку длина волны света составляет сотни нанометров, и дифракционные ограничения не позволяют исследовать объекты, описанные в Главе 1.

Электронная микроскопия позволяет исследовать или поверхности, или тонкий приповерхностный слой, или очень тонкие образцы. Электронный пучок может сильно влиять на структуру и приводить к деградации объекта.

Сканирующая зондовая микроскопия активно использовалась в данной работе, но эта методика чувствительна, как правило, только к приповерхностному слою, а в режиме пьезоотклика гигантские напряженности электрического поля могут приводить к тому, что свойства объекта будут существенно отличаться от свойств объекта без приложения такого возмущающего воздействия.

Неупругое рассеяние синхротронного излучения (НРСИ)

СИ представляет дополнительные возможности для диагностики наноструктур. До недавнего времени атомная динамика считалась классическим объектом для неупругого рассеяния нейтронов (НРН), поскольку оптика позволяет исследовать только длинноволновые колебания с волновым вектором, практически равном нулю. НРН, безусловно, весьма эффективный метод изучения динамики кристаллической решетки, атомной и маг-

нитной динамики. Это глубоко проникающее излучение. Но, к сожалению, яркость нейтронного потока оказывается низкой, как и в случае обычной рентгеновской трубки. Более того, даже максимально эффективное использование источников тепловых нейтронов не позволяет исследовать фононные дисперсионные кривые в микроскопических образцах, в частности, в тонких пленках (требуется большие объемы образца, больше 0.1 см^3).

В случае НРСИ за счет гигантской яркости источника, на 15 - 18 порядков превышающей яркость нейтронных источников, минимальный объем образца оказывается около 10^{-4} мм^3 , что делает принципиально возможным проведение измерений тонкопленочных образцов.

Для таких объектов задача исследования фононных дисперсионных кривых может быть решена путем применения метода НРСИ. До настоящего момента фононные дисперсионные кривые в тонких пленках не исследовались. Для проведения таких измерений была выявлена необходимость решения ряда технических задач. Необходимо проверить возможность работы на реально существующих спектрометрах в условиях скользящего падения рентгеновского пучка на тонкопленочный образец, оценить влияние шероховатости пленки, провести тестовые эксперименты в условиях различного энергетического разрешения и установить возможность разделения сигналов от пленки и материала подложки.

Рассеяние когерентного СИ

Отдельно следует остановиться на изучении особенностей мезоскопической структуры субмикронного масштаба частично разупорядоченных объектов. Поскольку рентгеновские лазеры к настоящему времени не нашли еще широкого применения, в большинстве экспериментов измеряется дифракция излучения с характерной длиной когерентности порядка 10 нм. При этом теряется информация о деталях расположения структурных элементов на больших расстояниях (десятки – сотни нанометров) и об особенностях релаксационной динамики на таких расстояниях. Вопрос может быть адекватно решен при применении *когерентного* излучения.

В классических экспериментах по дифракции подразумевается, что сигнал на детекторе есть сумма волн, рассеянных всеми атомами в кристаллах. На практике когерентная дифракция реализуется только в областях, размер которых определяется длиной когерентности используемого излучения. В каждой когерентной области суммируются волны, а между когерентными областями суммируются интенсивности. В результате теряется информация о расположении каких-либо структурных элементов в различных когерентных областях. СИ обладают очень высокой яркостью, при этом угловая расходимость пучка оказывается очень узкой. И хотя источник рентгеновского излучения, в т.ч. и синхротронный, сам по себе некогерентен, можно вырезать часть некогерентного пучка, для которой выполняется условие когерентной дифракции:

$$\sigma\sigma' \approx \lambda/4\pi \quad (1)$$

где σ' – угловая расходимость пучка, σ - линейный масштаб, на котором пучок может рассматриваться как когерентный.

Пучки частично когерентного рентгеновского излучения организованы на большинстве СИ 3 - го поколения. При этом дифракция такого излучения на мезоскопически неоднородном объекте приводит к возникновению системы пятен – *спеклов* (Speckles), отражающих детали структуры на субмикронных расстояниях.

Эксперимент по рассеянию когерентного рентгеновского излучения наиболее часто проводится в режиме малоуглового рассеяния. Пучок когерентного рентгеновского излучения попадает на образец, рассеивается на нем и дальше поступает на позиционно - чувствительный детектор. В этом случае мы получаем информацию о неоднородностях в плотности амплитуд рассеяния. Но в более сложных экспериментах возможно проводить такие измерения и на брэгговских отражениях. В этом случае доступна информация уже о неоднородности структурных факторов исследуемых объектов. Диффузное рассеяние также может быть исследовано в режиме когерентного рассеяния СИ. Тогда можно говорить о субмикронном порядке в распределении малых областей, например, полярных областей, с характерными размерами порядка единиц или десятков нм.

Таким образом, наиболее оптимальным подходом для изучения субмикронной структуры в объеме образца, является использование когерентного СИ. Сегодня это метод получает свое развитие.

Для описания распределения поляризации в объеме был использован метод ([6,7]), при котором вводится в рассмотрение комплексный коэффициент пропускания $\tau(\mathbf{r}) = \tau_0(\mathbf{r}) * e^{i\phi(\mathbf{r})}$, непосредственно связанный с величиной поляризации в точке \mathbf{r} в реальном пространстве. Здесь $\tau_0(\mathbf{r})$ - амплитуда прошедшего излучения, $\phi(\mathbf{r})$ – фаза, характеризующая запаздывание излучения при прохождении данного участка объема.

Для $\tau(\mathbf{r})$ можно также определить вещественную корреляционную функцию:

$$\gamma(\mathbf{r}') = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \tau^*(\mathbf{r})\tau(\mathbf{r} + \mathbf{r}')dr}{\int_{-\infty}^{\infty} \tau^*(\mathbf{r})\tau(\mathbf{r}) dr} \quad (2)$$

Корреляционная функция может быть определена из экспериментальных данных как:

$$\gamma(\mathbf{r}') = \frac{F(I(\mathbf{q}))}{F(I_{Sp}(\mathbf{q}))} \quad (3)$$

Где F – оператор Фурье преобразования, $I(\mathbf{q})$ – интенсивность картины дифракции когерентного рентгеновского излучения вдоль направления

q , $I_{sp}(q)$ – интенсивность картины дифракции, получаемой при идеальном зеркальном отражении.

На практике, $I_{sp}(q)$ является аппаратной функцией. Аппаратная функция может быть получена путем измерения рассеяния на “идеальном” монокристалле.

Для определения аппаратной функции был поставлен отдельный эксперимент по рассеянию СИ на образце KTaO_3 (КТО). На рис. 4 представлены картина рассеяния когерентного рентгеновского излучения, Фурье образ картины рассеяния СИ и срез Фурье образа. Полученный Фурье образ использовался в качестве делителя в выражении (3).

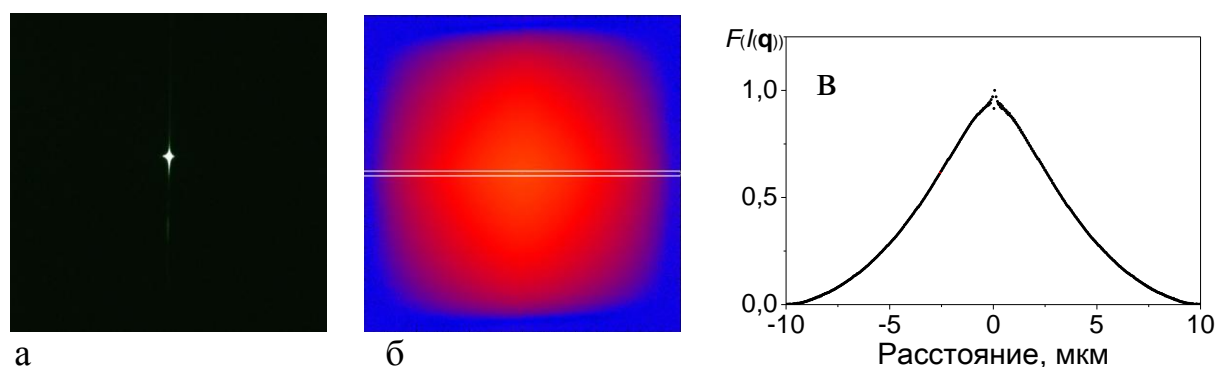


Рис. 4. Картина рассеяния СИ на образце KTaO_3 при размере выходной щели пучка 10 мкм (а). Фурье образ картины дифракции когерентного рентгеновского излучения (указана область усреднения среза) (б). Срез Фурье образа, усредненный по толщине слоя, отмеченного белым прямоугольником (в)

Кристалл КТО при комнатной температуре является нормальным параэлектриком, т.е. никаких полярных неоднородностей в нем возникать не должно. Сам пучок имел прямоугольное сечение. В результате, срез Фурье – образа дифракционной картины (рис. 4в) имеет почти треугольную форму, естественно, с небольшими хвостами, поскольку ни одна коллимация пучка не может быть идеальной и это именно та форма, которая ожидается для свертки двух прямоугольных функций. Наличие такой «треугольной» парной корреляционной функции однозначно характеризует полученный пучок как когерентный пучок.

Как было отмечено выше, хорошо развиты подходы и программы для анализа дифракции когерентного рентгеновского излучения в малоугловом рассеянии. В то же время в случае объектов, в которых сохраняется средняя кристаллическая структура, а беспорядок связан с ионными смещениями, рассеяние на этих смещениях в малые углы практически зануляется и оказывается необходимым исследовать окрестности брэгговских отражений.

В работе были разработаны методы анализа рассеяния когерентного СИ в пространственно неоднородных сегнетоэлектриках. В качестве первого объекта исследовался одноосный сегнетоэлектрик SBN, для которого интерпретация картин рассеяния была упрощена за счет одноосной сим-

метрии исследуемого кристалла.

2.2. Атомно - силовая микроскопия (АСМ), включая магнитно - силовую микроскопию (МСМ) и силовая микроскопия пьезоотклика (СМП)

АСМ нашла широкое применение в современной диагностике твердого тела. В диссертационной работе дальнейшее развитие получили методики СМП и МСМ путем доработки базового прибора и разработки методики измерений. В случае СМП (рис. 5) измеряется пьезоотклик исследуемого образца как ответ на подаваемый гармонический сигнал, подводимый через кантилевер. В этом случае получается непосредственная информация о пьезоконстанте соответствующего материала. Измерение пьезоотклика позволяет исследовать наличие или отсутствие в объекте полярных нанодоменов, соответственно, это методика поиска полярных нано - или микродоменов. Также используется и методика МСМ.

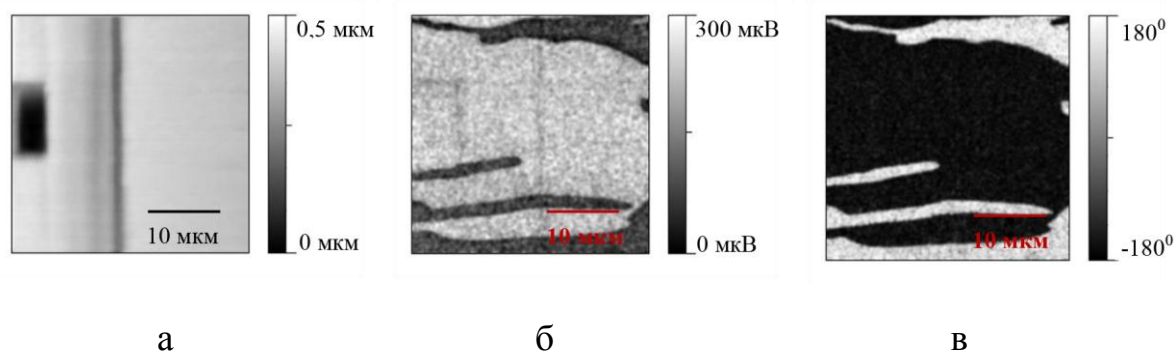


Рис.5. Распределение доменов по поверхности: **а** - топография; **б** - распределение амплитуды сигнала пьезоэлектрического отклика; **в** - распределение фазы сигнала пьезоэлектрического отклика

2.3. Диэлектрическая спектроскопия

Достоверность результатов обеспечивается использованием взаимодополняемых экспериментальных методик. В диссертационной работе активно исследуются релаксоры, основной характеристикой которых являются гигантские абсолютные значения и дисперсия диэлектрической проницаемости. Такая дисперсия может наблюдаться примерно на 16-17 порядках частоты возбуждающего поля. Для однозначного понимания природы объекта исследования последний должен быть предварительно аттестован и охарактеризован. С этой целью перед началом экспериментов по исследованию структурных характеристик образцов проводились измерения диэлектрических характеристик объекта с помощью ультраширокополосного диэлектрического спектрометра в широком диапазоне температур (рис. 6).

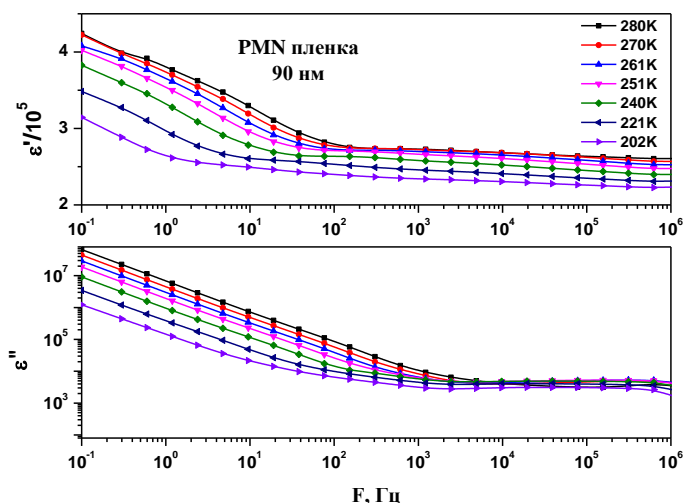


Рис. 6. Частотные зависимости вещественной (а) и мнимой (б) частей ϵ 90 нм пленки PMN для нескольких температур

Глава III посвящена экспериментальному исследованию механизма формирования полярных нанодоменов (ПНО) и нанодоменов в одноосных релаксорах $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$.

Наиболее яркой особенностью кристаллов SBN является дисперсия диэлектрической проницаемости, особенно отчетливо проявляющаяся при низких температурах (ниже 380 К). Это ставит вопрос о характере низкотемпературной фазы (дипольное стекло, нанодоменная структура, суперпараэлектрики и т.д.). Более того, сам переход оказывается нерезким. Это видно не только из диэлектрических исследований, но и вида температурной зависимости параметра элементарной ячейки (рис. 7), при этом природа размытия остается неясной.

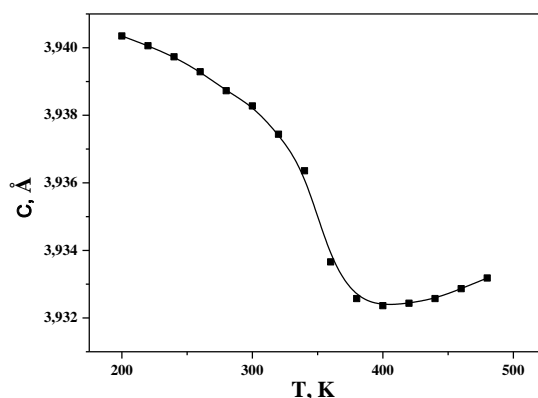


Рис. 7. Температурная зависимость параметра ячейки c в кристалле SBN-61

Прямой ответ может быть получен путем проведения исследований параметров мезоскопической структуры. Выводы из целого ряда проведенных ранее СМП измерений оказываются неоднозначными, что, как уже отмечалось выше, связано с приложением к образцу в процессе измерений больших неоднородных электрических полей. Для решения этой задачи

нами был выбран невозмущающий метод дифракции когерентного СИ.

В работе исследовались кристаллы SBN двух разных составов с концентрацией Sr 61% и 75%. Первоначально был получен в идентичных условиях набор экспериментальных результатов - картин рассеяния когерентного СИ на образце SBN61 в зеркальной (брэгговской) геометрии (см. рис. 8). Уже при высокой температуре (в чистой парафазе) наблюдаются микронные неоднородности на масштабах порядка 3-4 мкм (рис. 8а). Вероятно, эти неоднородности связаны с неидеально ровной поверхностью образца, поскольку метод крайне чувствителен к отклонению от плоскостности объекта в десятки нм. При приближении к температуре перехода, которая составляет 340 К, происходит гомогенизация мезоскопической структуры кристалла. При этом в центре области существования релаксорной фазы дальний порядок (на расстояниях порядка или больше длины когерентности излучения) исчезает (рис 8б).

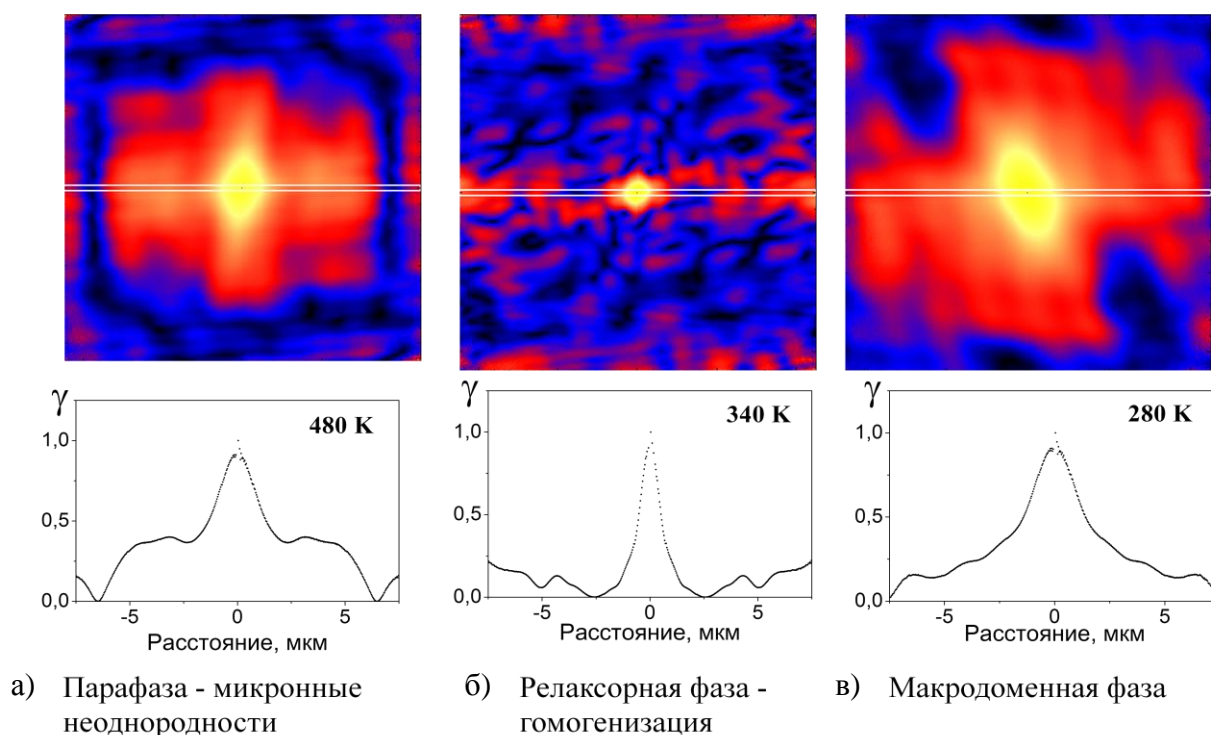


Рис. 8. Результаты обработки температурной эволюции экспериментальных картин рассеяния когерентного СИ на SBN61 в зеркальной (брэгговской) геометрии. Представлены Фурье - образы картин рассеяния и соответствующие профили амплитуд в центральной области, полученные при различных температурах образца

В этой температурной области можно говорить о том, что в образце присутствует либо большая концентрация ПНО, либо развитые флуктуации поляризации. При последующем понижении температуры возникает макродоменная фаза, на что указывает исчезновение особенностей на субмикронных масштабах (рис. 8в). Т.о., данные когерентной дифракции в зеркальной геометрии не дают однозначного ответа о процессах в релаксорной фазе.

Для получения ответа на этот вопрос впервые был применен метод

когерентной дифракции в незеркальном режиме, в режиме диффузного рассеяния (см. рис. 9). В параэлектрической фазе (рис. 9а) наблюдается очень узкий пик в центре, а это означает, что если и есть какой-то порядок, то на очень малых расстояниях много меньше ширины пика, которая определяется условиями эксперимента. При понижении температуры и переходе в релаксорную фазу (рис. 9б) ситуация резко меняется. Виден явно выраженный субмикронный порядок в расположении ПНО с характерным размером 10 нм (чувствительность эксперимента именно к областям такого размера определяется отклонением кристалла от брэгговского угла). Т.о., наблюдается возникновение ПНО с характерным размером порядка 10 нм и, с другой стороны, с характерным расстоянием между этими областями - субмикронного масштаба. При переходе в низкотемпературную макродоменную фазу (рис. 9в) полярные области практически исчезают. Картина почти возвращается к той, которая была в высокотемпературной фазе (рис. 9а). Т.о., именно здесь проявляется экспериментальный факт, что в промежуточной (релаксорной фазе) действительно существуют полярные нанодомены. Более того, они образуют регулярную структуру с ближним порядком, аналогичную возникающей в коллоидном растворе.

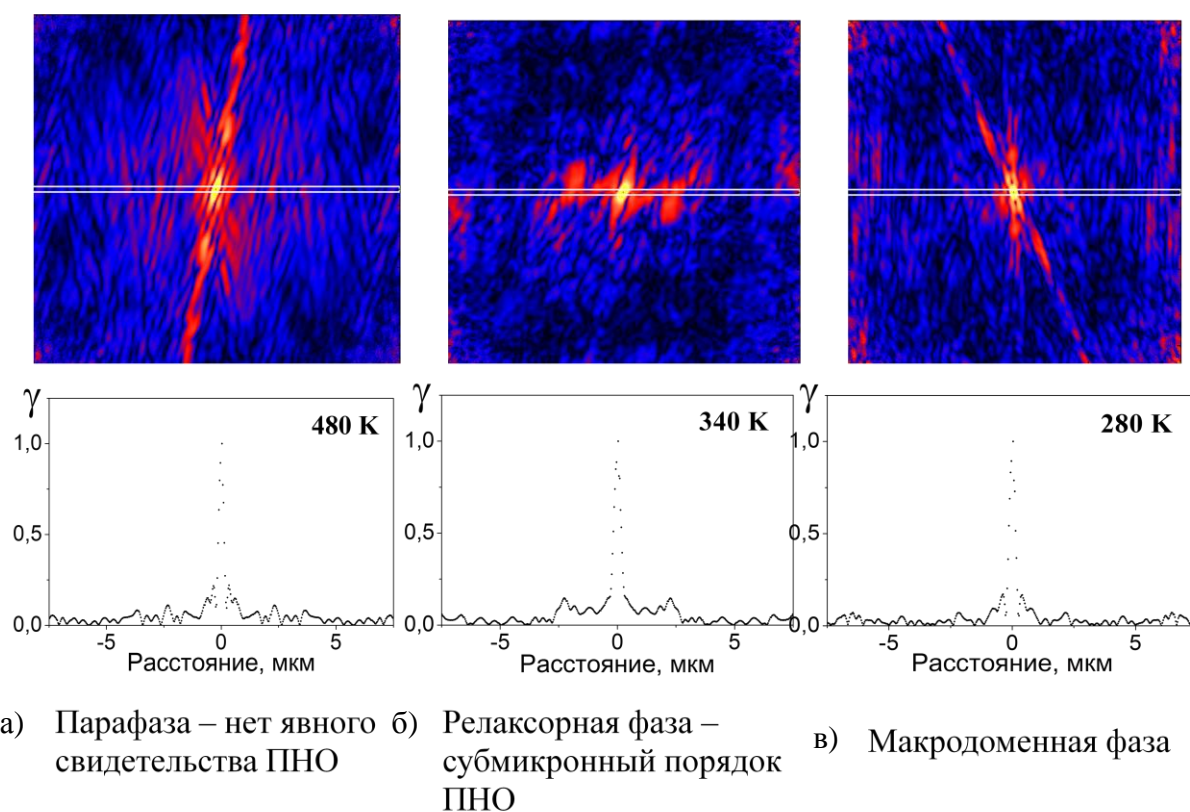


Рис. 9. Результаты обработки температурной эволюции экспериментальных картин рассеяния когерентного СИ на SBN61 в незеркальной (диффузной) геометрии. Представлены Фурье - образы картин рассеяния и соответствующие профили амплитуд в центральной области, полученные при различных температурах образца

Аналогичные измерения выполнены для SBN-75. В этом случае фазовый переход является более четким. Диффузное рассеяние на этом образце бы-

ло более слабым, поэтому использовался только классический метод когерентной дифракции в брэгговской геометрии (в зеркальной геометрии). Очевидны различия между парафазой и низкотемпературной фазой. В парафазе имеются биения, но на размерах больше чем 2 мкм, они могут быть или артефактом, или следствием несовершенства поверхности. В низкотемпературной фазе, при температуре 275 К, проявляется очень четкая структура порядка 1 мкм, и можно однозначно соотнести ее с появлением микро и нанодоменной структуры.

В результате исследований брэгговского и диффузного рассеяний СИ на образцах стронций бариевого ниобата обнаружено наличие уже при температуре выше температуры перехода ПНО с расстоянием между центрами до единиц микрон.

Установлено, что формирование доменной структуры сопровождается частичным разупорядочением, обусловленным возрастанием флуктуаций поляризации («гомогенизация» картины рассеяния).

Обнаружено, что процесс перехода в низкотемпературную фазу отличается для образцов SBN-61 и SBN-75. SBN-61 демонстрирует более сильные пространственные корреляции на больших расстояниях, что приводит, в конечном итоге, к “окончательному” (в пределах разрешения метода) формированию доменной структуры. Поляризация же в объеме SBN-75 оказывается менее упорядоченной, а исследованная низкотемпературная фаза этого материала может быть охарактеризована как микродоменная фаза или кластерное дипольное стекло.

Глава IV посвящена изучению фононной динамики и процессов формирования ПНО и нанодоменов в тонких пленках релаксоров.

Ключевым моментом для описания микроскопической природы релаксорных свойств в объемных образцах является формирование ПНО, возникающих при температуре Бернса, намного выше, чем температура фазового перехода или температура замораживания. Для объемного PMN температура Бернса составляет порядка 650 К. Для объемных релаксоров установлено, что образование ПНО определяется смягчением поперечных оптических (ТО) фононов, сильно взаимодействующих с поперечными акустическими фононами (ТА). Иначе говоря, возникновение ПНО связано с распространением смешанной акустооптической волны, или волны поляризация - деформация, пинингуемой случайными полями. В то же время для тонких пленок информация о критической динамике и мезоскопической структуре крайне ограничена.

В ходе исследования впервые были измерены фононные дисперсионные кривые в тонкой пленке PMN толщиной 90 нм (см. рис. 10). В частности, удалось пронаблюдать рассеяние на акустических фононах пленки, отделить его от рассеяния на фононах подложки. Уже в первых тестовых экспериментах было продемонстрировано, что энергия акустических фононов, а также положение и ширина фононных резонансов, соответствующих рассеянию на ТА фононах, отличается в приповерхностном слое по-

рядка 1 постоянной ячейки ($\sim 5\lambda$, где λ — длина волны) от соответствующих параметров в объеме пленки. Для этого использовался факт различной глубины проникновения СИ в зависимости от отклонения угла падения от критического зеркального угла.

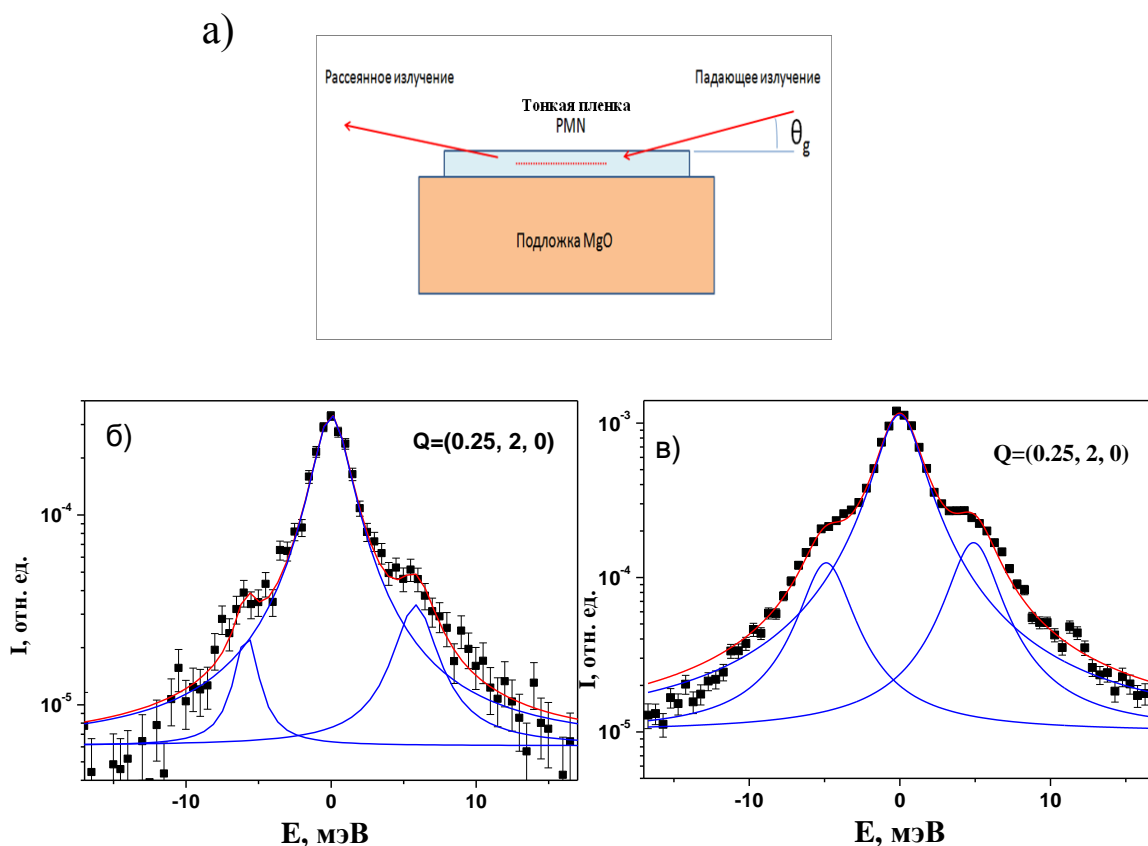


Рис. 10. Схема эксперимента (а) и спектры НРСИ на тонкой пленке $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, полученные для $q = 0,25$ при комнатной температуре для скользящего угла падения излучения на образец при глубине проникновения СИ $\sim 3\text{ \AA}$ (б) и на всю толщину пленки (в). Объем образца $3 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3$

В диссертационной работе впервые были исследованы фоновые дисперсионные кривые в тонких пленках. Была обнаружена зависимость спектров от угла падения СИ.

Была прослежена температурная эволюция величины интенсивности рассеяния на ТА фонах. Установлено, что акустические фоновые резонансы практически не меняются при понижении температуры от 800 К примерно до 600 К. Ниже 600 К происходит резкое ослабление интенсивности акустических фононов, которое, по аналогии со случаем объемных релаксоров, может быть соотнесено с возникновением взаимодействия между акустическими и оптическими фононами и возникновением волны поляризации - деформация, очень медленной по сравнению с характерными фоновыми частотами, которая проявляется в центральном пике (см. рис. 10). Одновременно происходят 2 процесса - падение интенсивности фоновонного рассеяния и рост интенсивности центрального пика.

Выше уже отмечалось, что специфическая форма диффузного рассеяния является одним из критериев, позволяющих отнести объекты к классу релаксоров. В работе было обнаружено и исследовано диффузное рассеяние в тонких пленках PMN. Было измерено распределение интенсивности диффузного рассеяния СИ на тонких пленках PMN (см. рис. 11) в плоскости (OKL) вблизи узлов (003) и (013). Ось [001] направлена по нормали к поверхности пленки.

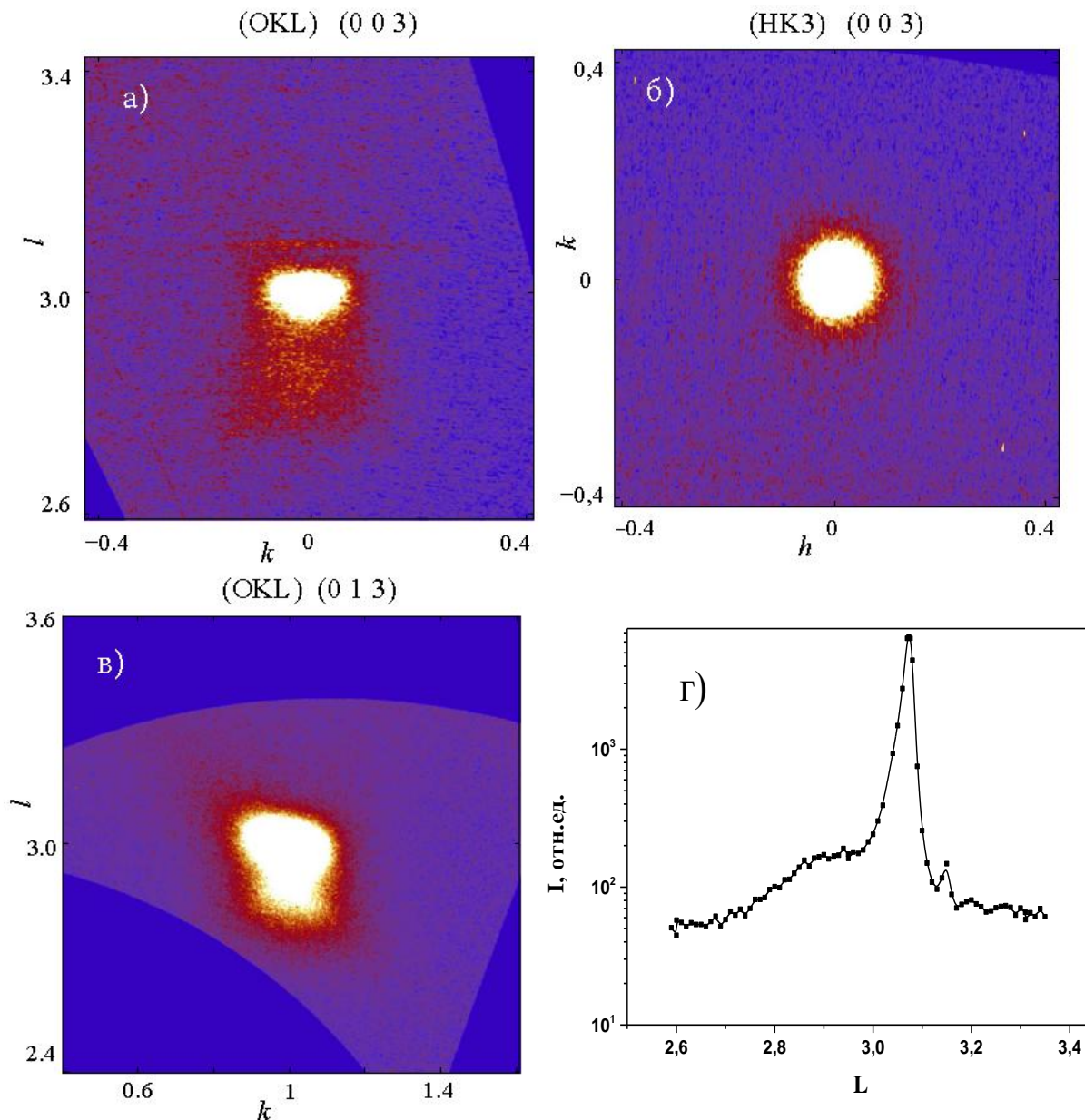


Рис. 11. Результаты обработки (Фурье – образы) экспериментальных картин распределения интенсивности рассеяния СИ на тонкой (120 нм) пленке $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ вблизи узлов обратной решетки: (а, б) – (003) и (в) – (013); (г) – профиль рассеяния вдоль направления [00L] вблизи узла (003).

В окрестности узла (003) в сечении ($h\ 0\ k$) наблюдается характерная бабочкообразная форма распределения интенсивности диффузного рассеяния. Вблизи узла (0 1 3) форма более ассиметрична, что тоже характерно

для объемного PMN. Но при этом наблюдается еще один крайне интересный факт - центр тяжести диффузного рассеяния, в отличие от объемных релаксоров, не центрирован, а смещен от центра тяжести брэгговского рассеяния в пленке вдоль оси [001] в сторону меньших значений переданного волнового вектора. Это свидетельствует о наличии локальных растяжений решетки PMN, предположительно связанных с образованиями зародышей тетрагональной фазы с главной осью, направленной по нормали к пленке. Это говорит о следующем. Брэгговское рассеяние естественным образом чувствительно к однородным деформациям, вызванным тем, что пленка является эпитаксиальной, и равновесные параметры ячейки для PMN отличаются от равновесного параметра ячейки кристалла MgO. Тем не менее, для волн упругой деформации, распространяющихся на малых расстояниях (в обратном пространстве - доли параметра обратной ячейки, соответственно, единицах параметра ячейки в прямом пространстве), на таких масштабах система оказывается нечувствительна к подобным внешним деформациям. Центр тяжести диффузного рассеяния оказывается в положении, характерном для объемного образца, а не там, где находится положение брэгговского пика для рассеяния на пленке.

В результате проведенного исследования тонких пленок PMN впервые разработана методика исследования фоновых дисперсионных кривых в эпитаксиальных пленках толщиной порядка 100 нм и проведены измерения динамики решетки тонких пленок PMN.

Показано, что колебательные спектры пленок PMN зависят от глубины проникновения СИ.

Проведенные измерения температурной эволюции ТА фононов в тонких пленках выявили особенность в области температуры 600 К, которую можно определить как температуру Бёрнса в пленке.

Впервые обнаружено и исследовано диффузное рассеяние СИ в тонких пленках PMN. Показано, что форма двумерных распределений интенсивности аналогична наблюдаемой в объемных образцах, что позволяет соотнести их с возникновением смешанных волн поляризации – деформации.

Различное положение брэгговского и диффузного пика определяется параметрами «деформированной» ячейки пленки, «подстроенной» под параметры подложки. В то же время, развитие волн смещения на относительно малых пространственных масштабах оказывается нечувствительным к такой деформации, в связи с чем центры тяжести диффузного рассеяния оказываются в положениях, соответствующих недеформированному PMN.

Проведенные диэлектрические исследования подтвердили, что в 90 нм пленке PMN также наблюдается размытый фазовый переход в стеклоподобное состояние. Как и в монокристаллах, в пленках имеется широкий частотно-зависимый максимум диэлектрической проницаемости, однако,

он существенно уширен по сравнению с монокристаллом, а его амплитуда значительно меньше.

Глава V посвящена изучению магнитной структуры смешанного мультиферроика $Tb_{0.95}Vi_{0.05}MnO_3$.

Уже в первых экспериментах обнаружено, что структуры объектов при 90 К и 300 К явно отличаются, и это отличие связано со смещением ионов Tb, O1 и O2 (см. рис. 12).

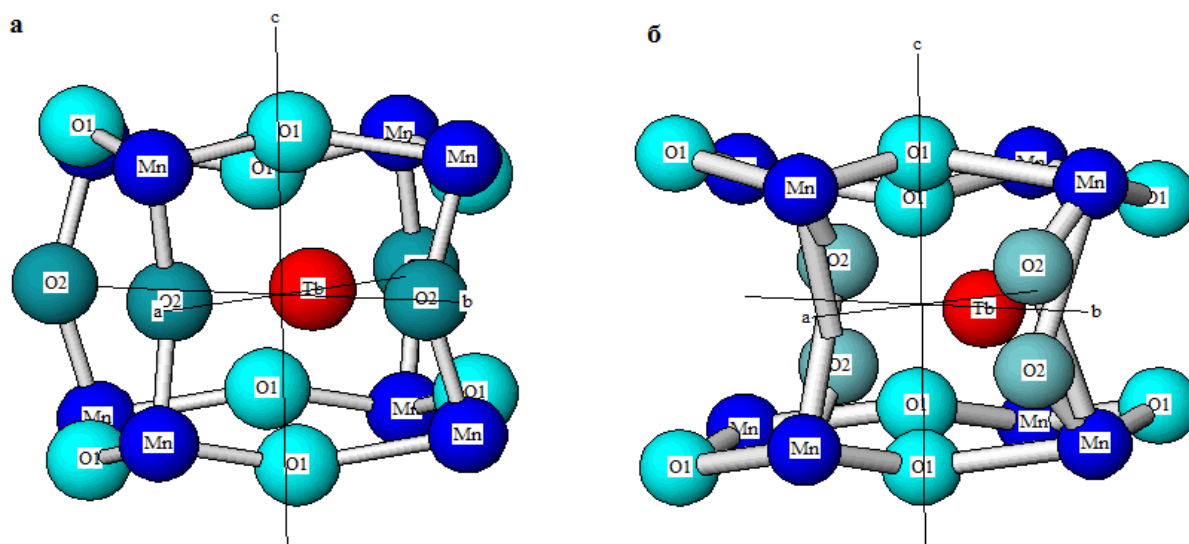


Рис.12. Изображение структуры $Tb_{0.95}Vi_{0.05}MnO_3$ при 90 К (а) и при 300 К (б): смещаются ионы Tb, O1 и O2

Установлено, что в области температуры диэлектрической аномалии и возникновения магнито - емкостного эффекта (200 – 220 К), наблюдается явный минимум на температурной зависимости параметра ячейки a (рис. 13). Если проследить характерные длины и углы связей Mn-O1-Mn, Mn-O2-Mn и длины связей Mn-O, Tb-O, обнаруживается резкое изменение характера температурной зависимости длин связей и углов между связями в окрестности 200 К (рис. 14). Ниже этой температуры величины становятся почти температурно независимыми. Это означает, что дальше происходит только определенное равномерное увеличение ячейки, поскольку по оси c она растет. Происходящая структурная перестройка приводит к изменению интегралов перекрытия, и можно ожидать возникновения необычных магнитных свойств, поскольку магнетизм в системе реализуется посредством суперобмена Mn-O-Mn.

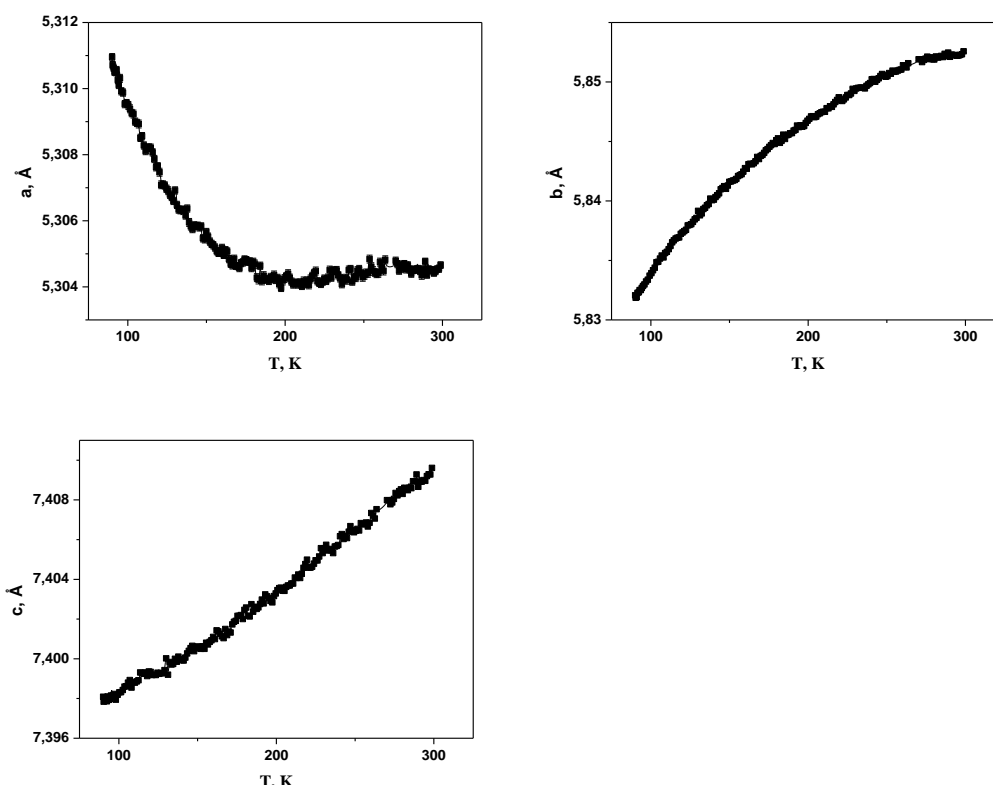


Рис. 13. Результаты экспериментального исследования температурной зависимости величины параметров ячейки $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$

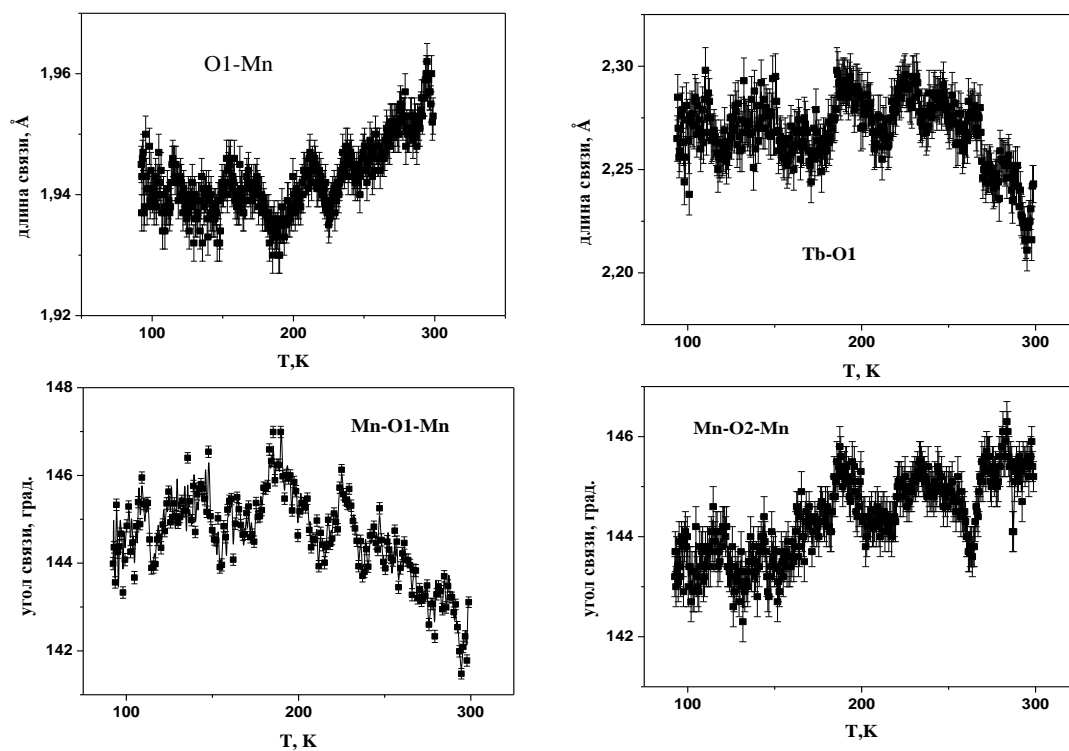


Рис. 14. Результаты экспериментального исследования температурной зависимости величины межатомных длин связей и углов связей в ячейке $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$

На следующем этапе исследовалась мезоскопическая магнитная структура. До сегодняшнего дня мезоскопическая магнитная структура мультиферроиков - крайне малоисследованная область. В диссертационной работе изучена низкотемпературная мезоскопическая магнитная структура смешанного соединения $Tb_{0.95}Vi_{0.05}MnO_3$. Показано, что в образце существуют ферромагнитные области (области сильного магнитного отклика) и области, которые к магнитному полю (полю зонда) практически не чувствительны (см. рис. 15). Такая сложная неоднородная мезоскопическая структура очень хорошо согласуется с предложенной ранее моделью возникновения магнетизма в $Tb_{0.95}Vi_{0.05}MnO_3$, где существование магнитных свойств связывается с возможным разделением зарядов, возможностью сосуществования ионов Mn с зарядом $3+$ и $4+$. Именно такое разделение зарядов в этом случае может приводить к фазовому расслоению и возникновению неоднородного распределения намагниченности.

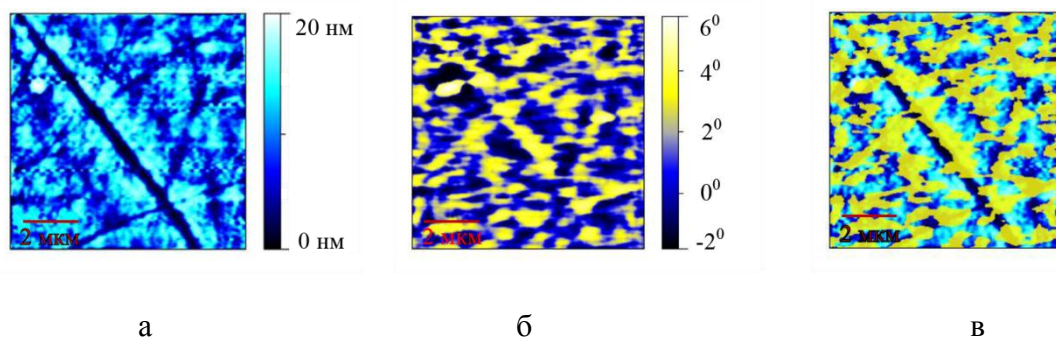


Рис. 15. Результаты экспериментального исследования распределения магнитных свойств по поверхности $Tb_{0.95}Vi_{0.05}MnO_3$: **а)** топография; **б)** распределение магнитных свойств. Шкала справа на изображении топографии показывает разброс высот на рассматриваемом участке, на картине магнитного отклика - отображает величину изменения фазы колебаний зонда под воздействием неоднородного магнитного поля образца; **в)** наложение распределения магнитных свойств на топографию

Одним из путей установления наиболее реалистических моделей поведения мультиферроиков является наблюдение пьезоэлектрического отклика мультиферроика на внешнее электрическое поле, хотя бы при самых низких температурах.

Подавляющее большинство моделей - чисто электронные. В рамках этих моделей не подразумевается возникновение пьезоотклика при низких температурах, а предполагается, что вся связь диэлектрических и магнитных свойств осуществляется через электронную подсистему. В этом случае не ожидается большого пьезоэлектрического отклика и существенного изменения деформации решетки в ответ на приложенное к зонду электрическое поле. В результате исследования было установлено, что в данном случае картина возникновения пьезоэлектрических областей хорошо видна как на амплитудном отклике (в режиме пьезомоды), так и на фазовом (рис. 16). Подтверждением того, что результат не является артефактом, является хорошее согласие амплитудной и фазовой картины (см. рис. 16 б, в).

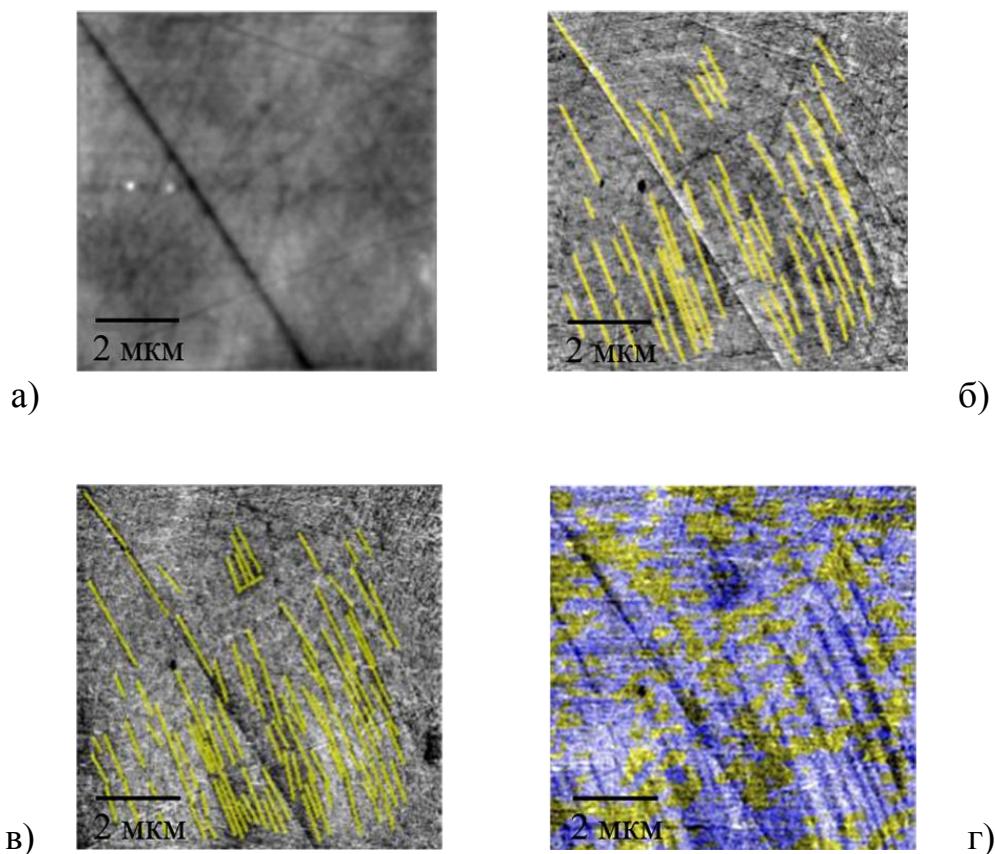


Рис. 16. Результаты экспериментального исследования распределения поляризованных областей по поверхности $Tb_{0,95}Vi_{0,05}MnO_3$ при $T = 4 - 30$ К: а) топография; б) – амплитуда; в) – фаза; г) – наложение магнитного и пьезооткликов

К сожалению, пока не удалось обнаружить явной взаимосвязи в распределении магнитных свойств и пьезоотклика (рис. 16г). Тем не менее, сам факт существования пьезоотклика является критическим, предельно важным для возможного построения дальнейших моделей мультиферроидных свойств подобных систем.

В результате проведенных исследований обнаружены изменения структуры кристалла $Tb_{0,95}Vi_{0,05}MnO_3$, наблюдаемые в области температур, соответствующих возникновению аномалии в температурной зависимости диэлектрического отклика и возникновения магнитоэлектрического эффекта (200 – 220 К). Показано, что в этой области возникает изменение длин связей Tb-O и Mn-O, а также углов связей Mn-O1-Mn, Mn-O2-Mn, что должно приводить к изменению интегралов перекрытия.

По данным МСМ установлено, что на поверхности монокристалла $Tb_{0,95}Vi_{0,05}MnO_3$ при температуре 4 К и отсутствии магнитного поля присутствуют локальные ферромагнитные области.

Впервые в мультиферроиках типа $Tb_{0,95}Vi_{0,05}MnO_3$ и его аналогах с использованием методики силовой микроскопии пьезоотклика при температуре 6 К обнаружено наличие областей в виде полосок на поверхности монокристалла $Tb_{0,95}Vi_{0,05}MnO_3$, обладающих значительным пьезоэлектрическим откликом.

Глава VI посвящена разработке технологических подходов для создания искусственных нанокompозитных мультиферроиков на основе пористых матриц $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, заполняемых ферромагнитной жидкостью.

Представлены результаты исследования искусственных мультиферроиков на основе активных сегнетоэлектрических пористых матриц PZT путем заполнения их различными магнитоактивными материалами. Исходные пористые матрицы были предварительно тщательно аттестованы. Исследованы диэлектрические свойства пористых (сегнетоэлектрических) матриц на основе PZT в широком частотном (от 0.1 Гц до 10 МГц) и температурном диапазонах (от 150 до 600 К). Разработана методика заполнения PZT – матриц ферромагнитной жидкостью, и на основе данных МСМ показано существование в таких системах магнитных областей.

В диссертационной работе удалось создать такие композиты (см. рис. 17). Были исследованы их диэлектрические свойства. В первых полученных нанокompозитах наблюдается достаточно большая сквозная проводимость, в связи с чем полученные материалы не могут пока рассматриваться как эффективные материалы для практического применения.

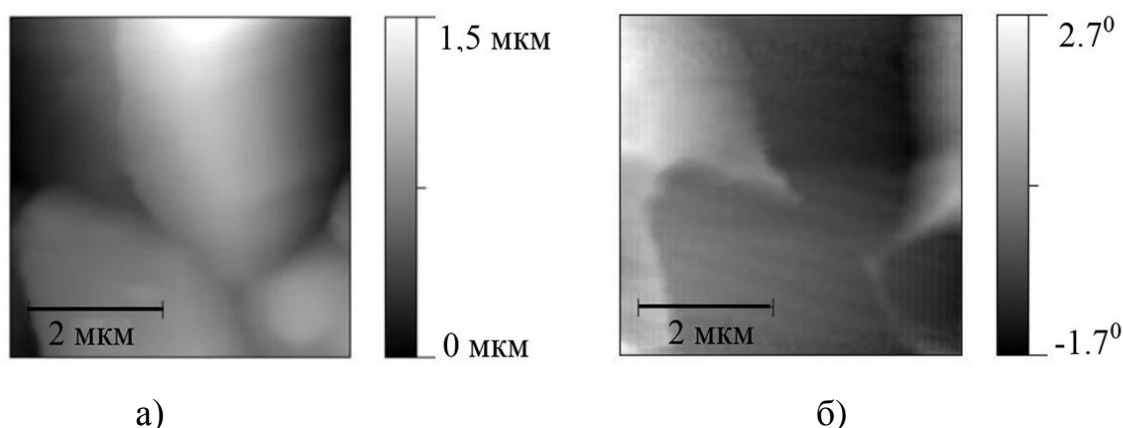


Рис. 17. Изображение поры на поверхности PZT - керамики, заполненной магнитной жидкостью, полученное методом АСМ (а) и МСМ (б)

На основании использованных в работе технологических подходов и методик, впервые создан композитный материал на основе пористой PZT - матрицы, заполненной никелем. Полученные материалы обладают хорошими магнитными свойствами, однако большой диаметр пор и их высокая связность приводит к большим потерям и, в большинстве случаев к появлению сквозной проводимости на постоянном токе, что препятствует их широкому практическому применению уже сегодня.

Заключение и выводы

Все результаты, полученные в рамках диссертационной работы, являются новыми. Особенностью подхода является использование наиболее современных существующих методик и работа в международных коллективах (при этом постановка задачи всегда оставалась Российской). Другой

особенностью подхода является нацеленность на совместное использование микро - (рассеяние СИ, сканирующая микроскопия) и макроскопических (широкополосная диэлектрическая спектроскопия) методик. Исследуемые материалы находят широкое практическое применение (пленки релаксоров для создания сегнетоэлектрической памяти, SBN – как электрооптический кристалл). Полученные при исследовании этих материалов результаты дают основу для целенаправленной модификации их свойств и создания на основе изученных систем новых материалов с заранее заданными свойствами.

Полученные новые результаты можно разбить на группы:

- развитие новых методических подходов к исследованию самоорганизованных материалов и систем;
- установление параметров критического поведения частично разупорядоченных сегнетоэлектриков и процессов формирования полярных нанообластей и нанодоменов;
- выявление закономерностей фоновой и релаксационной динамики объемных и тонкопленочных релаксоров;
- разработка технологических подходов к созданию искусственных мультиферроиков.

Показано, что использование рассеяния когерентного рентгеновского излучения позволяет осуществить непрерывный переход от изучения структуры на атомных масштабах к мезоскопической структуре и от атомной (фононной) динамики к релаксационной динамике нанокластеров. Развитый метод НРСИ в тонких пленках позволяет изучать фононную дисперсию в пленках, в том числе ее эволюцию по глубине пленки.

В результате исследований брэгговского и диффузного рассеяний СИ на образцах SBN-61 и SBN-75 было установлено наличие в обоих образцах уже при температуре, выше температуры перехода ПНО с расстоянием между центрами до единиц микрон.

Установлено, что формирование доменной структуры сопровождается частичным разупорядочением, обусловленным возрастанием флуктуаций поляризации («гомогенизация» картины рассеяния).

Обнаружено, что процесс перехода в низкотемпературную фазу отличается для образцов SBN-61 и SBN-75. SBN-61 демонстрирует более сильные пространственные корреляции на больших расстояниях, что приводит, в конечном итоге, к “окончательному” (в пределах разрешения метода) формированию доменной структуры. Поляризация же в объеме SBN-75 оказывается менее упорядоченной, а исследованная низкотемпературная фаза этого материала может быть охарактеризована как микродоменная фаза или кластерное дипольное стекло.

Впервые разработана методика исследования фононных дисперсионных кривых в эпитаксиальных пленках толщиной порядка 100 нм и прове-

дены измерения динамики решетки тонких пленок PMN.

Показано, что колебательные спектры пленок PMN зависят от глубины проникновения СИ.

Проведенные измерения температурной эволюции ТА фононов в тонких пленках выявили особенность в области температуры 600 К, которую можно определить как температуру Бёрнса в пленке.

Впервые обнаружено и исследовано диффузное рассеяние СИ в тонких пленках PMN. Показано, что форма двумерных распределений интенсивности аналогична наблюдаемой в объемных образцах, что позволяет соотнести их с возникновением смешанных волн поляризации – деформации.

Различное положение брэгговского и диффузного пика определяется параметрами «деформированной» ячейки пленки, «подстроенной» под параметры подложки. В то же время, развитие волн смещения на относительно малых пространственных масштабах, оказывается нечувствительным к такой деформации, в связи с чем центры тяжести диффузного рассеяния оказываются в положениях, соответствующих недеформированному PMN.

Проведенные диэлектрические исследования подтвердили, что в 90 нм пленке PMN также наблюдается размытый фазовый переход в стеклоподобное состояние. Как и в монокристаллах, в пленках имеется широкий частотно-зависимый максимум диэлектрической проницаемости, однако, он существенно уширен по сравнению с монокристаллом, а его амплитуда значительно меньше.

Обнаружены изменения структуры кристалла $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$, наблюдаемые в области температур, соответствующих возникновению аномалии в температурной зависимости диэлектрического отклика и возникновения магнитоэлектрического эффекта (200 – 220 К). Показано, что в этой области возникает изменение длин связей Tb-O и Mn-O, а также углов связей Mn-O1-Mn, Mn-O2-Mn, что должно приводить к изменению интегралов перекрытия.

По данным АСМ с использованием методики МСМ установлено, что на поверхности монокристалла $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ при температуре 4 К присутствуют локальные ферромагнитные области.

Впервые в мультиферроиках типа $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ и его аналогах с использованием методики силовой микроскопии пьезоотклика при температуре 6 К и отсутствии магнитного поля обнаружено наличие полосообразных областей на поверхности монокристалла $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$, обладающих значительным пьезоэлектрическим откликом.

Представлены результаты исследования искусственных мультиферроиков на основе активных сегнетоэлектрических пористых матриц PZT путем заполнения их различными магнитоактивными материалами. Исходные пористые матрицы были предварительно тщательно аттестованы. Исследованы диэлектрические свойства пористых (сегнетоэлектрических)

матриц на основе PZT в широком частотном (от 0.1 Гц до 10 МГц) и температурном диапазонах (от 150 до 600 К). Разработана методика заполнения PZT - матриц ферромагнитной жидкостью, и на основе данных МСМ показано существование в таких системах магнитных областей.

Впервые создан композитный материал на основе пористой PZT - матрицы, заполненной никелем.

Полученные материалы обладают хорошими магнитными свойствами, однако большой диаметр пор и их высокая связность приводила к большим потерям и, в большинстве случаев к появлению сквозной проводимости на постоянном токе, в связи с чем полученные материалы не могут пока рассматриваться как эффективные материалы для практического применения.

Цитируемая литература

1. Colla, E. Low-frequency dielectric response of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ / E.Colla E.Koroleva, N.Okuneva, S.Vakhrushev // J. Phys. Cond. Matter. – 1992. –v. 4. - p. 3671
2. Черная, Т.С. 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 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ / Черная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р., Ивлева Л.И., Симонов В.И. // ФТТ. – 2000. – т. 42. - № 9. - С.1668
3. Jeroen van den Brink. Multiferroicity due to charge ordering / Jeroen van den Brink, Daniel I Khomskii // Journal of physics: condensed matter. - 2008. – v. 20. P. – 434217
4. Головенчиц, Е.А. Диэлектрические и магнитные свойства мультиферроика $\text{Tb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$: электродипольное стекло, самоорганизация локализованных носителей заряда / Е.А. Головенчиц, В.А. Санина // Письма в ЖЭТФ. – 2005. - т. 81. - № 10. - С. 630-635
5. Головенчиц, Е.А. Индуцированный магнитным полем фазовый переход в мультиферроике $\text{Tb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$ / Е.А. Головенчиц, В.А. Санина // Письма в ЖЭТФ. – 2006. - т. 84. - № 4. - С. 222-227
6. Tai R.Z. Picosecond Snapshot of the Speckles from Ferroelectric BaTiO_3 by Means of X-Ray Lasers / R.Z. Tai K. Namikawa, M. Kishimoto, M. Tanaka, K. Sukegawa, N. Hasegawa, T. Kawachi, M. Kado, P. Lu, K. Nagashima, H. Daido, H. Maruyama, A. Sawada, M. Ando, Y. Kato // Phys.Rev.Lett.-2002.- Vol. 89.- p. 257602
7. Tai R.Z. Picosecond View of Microscopic-Scale Polarization Clusters in Paraelectric BaTiO_3 / R. Z. Tai, K. Namikawa, A. Sawada, M. Kishimoto, M. Tanaka, P. Lu, K. Nagashima, H. Maruyama, M. Ando // Phys.Rev.Lett.-2004.- Vol.93.- p. 087601

Основные публикации

1. Burkovsky, R. G. Structural heterogeneity and diffuse scattering in morphotropic lead zirconate - titanate single crystals. / R. G. Burkovsky, Yu. A. Bronwald, A. V. Filimonov, A. I. Rudskoy, D. Chernyshov, A. Bosak, J. Hlinka, X. Long, Z.-G. Ye, and S. B. Vakhrushev // Physical Review Letters. – 2012. –

Vol. 109. – p. 097603

2. Burkovsky, R. G. Diffuse scattering anisotropy and inhomogeneous lattice deformations in lead magnoniobate relaxor above the Burns temperature / R. G. Burkovsky, A. V. Filimonov, A. I. Rudskoy, K. Hirota, M. Matsuura, S. B. Vakhrushev // *Phys. Rev. B* 85. – 2012. - p. 094108
3. Wurz M.C. Investigation of the crystallization of NiFe_{81/19} depending on the annealing temperature / M.C. Wurz, A. Shaganov, L. Rissing, A. Filimonov, S. Vakhrushev // *Magnetic Materials, Processes and Devices* – 2012.- Vol. 50, N 10. - p. 147 - 156
4. Бондаренко, В.Б. Электрофизические параметры развитой поверхности нанопористого полупроводника при равновесном распределении примеси: случай цилиндрических пор / В.Б. Бондаренко, А. В. Филимонов, А.И. Рудской // *Известия РАН, сер. физическая.* – 2012. - № 5. - С. 687 – 690
5. Андреева, Н.В. Исследование поверхностного пьезоотклика керамики титаната стронция методами силовой микроскопии пьезоотклика при низких температурах / Н.В Андреева, С.А. Плясов, А.В. Филимонов // *Научно – технические ведомости СПбГПУ (Физико-математические науки).* – 2012. - № 1. - С. 7 – 12
6. Филимонов, А. В. Ужесточение мягкой моды в эпитаксиальных тонких пленках сегнетоэлектриков релаксоров / Филимонов А. В., Бурковский Р. Г., Бронвальд Ю. А., Вахрушев С. Б., Шаганов А. П., Фотиади А.Э. // *Научно – технические ведомости СПбГПУ (Физико-математические науки).* – 2012. - № 2. С. 41-49.
7. Шаганов, А.П. Формирование полярных нанобластей и нанодоменов в одноосных релаксорах SBN-61/ А.П. А.П. Шаганов, А.В. Филимонов, Е.Ю. Королева, А.Э. Фотиади // *Научно – технические ведомости СПбГПУ (Физико-математические науки).* – 2012. - № 3. - С. 15-21
8. Радомский, В.С. Формирование физико-химических свойств системы «цеолит – наночастицы» при механической активации / В.С. Радомский, Е.С. Астапова, А.В. Филимонов // *Научно – технические ведомости СПбГПУ (Физико-математические науки).* - 2011. - № 4. – С.16 – 24
9. Бронвальд, Ю. А. Наномасштабная гетерофазность и диффузное рассеяние синхротронного излучения в монокристаллах цирконата - титаната свинца в области морфотропной фазовой границы / Ю. А. Бронвальд, Р. Г. Бурковский, А. В. Филимонов, С. Б. Вахрушев, А. Э. Фотиади, Z.-G. Ye // *Научно – технические ведомости СПбГПУ (Физико – математические науки).* - 2011. - № 4. - С. 24 – 36
10. Semchinova, O. Photoluminescence, depth profile, and lattice instability of hexagonal InN films / O.Semchinova, J. Aderhold, J.Graul, A. Filimonov, H. Neff // *Applied Physics Letter.* – 2003. - v.83. - N26. - p. 5440 - 5444
11. Астапова, Е.С. Интерпретация структуры цеолитов, модифицированных наночастицами, с помощью ИК – спектроскопии / Е.С.Астапова, В.С. Радомский, Л.Л.Коробицына, А.В.Филимонов//*Научно–технические ведомости СПбГПУ (Физико-математические науки).*–2010.-№ 3. - С. 53 – 58
12. Филимонов, А.В. Локальные структурные искажения и образование полярных нанодоменов в тонких пленках сегнетоэлектриков релаксоров / Филимонов А.В., Вахрушев С.Б., Бурковский Р.Г., Рудской А.И. // *Научно – технические ведомости СПбГПУ (Физико – математические науки).* – 2010/ - № 3. - С. 66 – 75

13. Поречная, Н.И. Исследование топографии и магнитного отклика железосодержащих щелочноборосиликатных стекол методом магнитно-силовой микроскопии / Н.И. Поречная, С.А.Пляцов, А.А. Набережнов, А.В. Филимонов // Научно – технические ведомости СПбГПУ (Физико-математические науки). – 2010. - № 4. - С. 113-117
14. Филимонов, А.В. Исследование возможности формирования полярных нанодоменов в тонких пленках магнитообита свинца/А.В.Филимонов, С. Б. Вахрушев, Р. Г.Бурковский, А.И.Рудской//Научно – технические ведомости СПбГПУ (Физико-математические науки).–2009.-№ 4.-С. 99 – 106
15. Бондаренко, В.Б. Естественные неоднородности потенциала на поверхности полупроводника при равновесном распределении примеси/В.Б.Бондаренко, С.Н.Давыдов, А.В.Филимонов//ФТП.-2010.-№ 1.-С. 44–47
16. Naberezhnov, A.A. Nanocomposites on base of dielectric porous matrices / A.A. Naberezhnov, S.B. Vakhrushev, E.Yu. Koroleva, I. V. Golosovsky, A.V. Filimonov, A.I. Rudskoy, B. Nacke // collected article “Result of joint research activity of scientists from Saint – Petersburg State Polytechnical University and Leibniz University of Hannover”. - St. Petersburg: SPbSPU, 2010. - pp. 66-90
17. Бурковский, Р. Г. Монте - Карло моделирование и оптимизация трехосного нейтронного спектрометра для реактора ПИК / Р. Г. Бурковский, С. Б. Вахрушев, О. И. Зворыкина, А. А. Набережнов, Н. М. Окунева, А. В. Филимонов // Кристаллография. – 2007. - № 3. - С. 606-611
18. Кибалин, Ю.А. Методы повышения светосилы нейтронных дифрактометров для исследования наноструктурированных материалов/Ю.А. Кибалин, И.В.Голосовский, А.В.Филимонов//Научно–технические ведомости СПбГПУ (Информатика, телекоммуникации, управление).–2008.-№ 3.-С. 116–127
19. Босак, А.А. Неупругое рассеяние синхротронного излучения: учебное пособие / А.А. Босак, С.Б. Вахрушев, А.В. Филимонов, Е.Ю. Королева. - СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2010. - 162 с.
20. Вахрушев, С.Б. Физика нанопористых структур: учебное пособие / С.Б. Вахрушев, А.В. Филимонов, Е.Ю. Королева, А.А. Набережнов, Ю.А. Кумзеров. - СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2010. - 177 с.
21. Вахрушев, С.Б. Физика наноразмерных структур. Наноструктуры в пористых средах: учебное пособие/С.Б.Вахрушев, Ю.А.Кумзеров, Н.М. Окунева, А.В.Филимонов.-СПб.:Изд-во Политехнического университета, 2008. - 104 с.
22. Вахрушев, С.Б. Физика наноразмерных структур. Методы создания и исследование нанокластерных материалов в пористых матрицах: учебное пособие / С.Б. Вахрушев, А.В. Филимонов, А.Э. Фотиади и др. - СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2006. - 40 с.