

ВЛИЯНИЕ БЕСПОРЯДКА В СТРУКТУРЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА $x\text{PbSe} \cdot (1 - x)\text{PbSeO}_3$ НА РАЗМЫТОСТЬ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

© 2023 г. В. В. Томаев^{1, 2, *}, Д. П. Данилович¹, С. С. Прошкин^{3, **}

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

²Санкт-Петербургский горный университет, 21-я линия, д. 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения,
ул. Большая Морская, д. 67, лит. А, Санкт-Петербург, 190000 Россия

*e-mail: tvaza@mail.ru

**e-mail: stach@mail.ru

Поступила в редакцию 30.05.2022 г.

После доработки 27.02.2023 г.

Принята к публикации 06.04.2023 г.

В работе проведен анализ экспериментальных и теоретических исследований проблемы размытого фазового перехода в композитном материале $x\text{PbSe} \cdot (1 - x)\text{PbSeO}_3$, где x изменяется от 0 до 1. Уменьшение устойчивости селенида свинца (PbSe) достигнуто путем его окисления кислородом воздуха и образованием сегнетоэлектрической разупорядоченной моноклинной фазы селенита свинца (PbSeO_3). Механизм окисления селенида свинца кислородом воздуха изучен методами рентгеновской дифрактометрии, оптического отражения в инфракрасной области спектра, рентгеновского эмиссионного анализа (метод химического сдвига), ядерного магнитного резонанса, исследования проводимости на переменном и постоянном токах, дифференциальной сканирующей калориметрии, другими методами. Причина размытости фазового перехода в композите $x\text{PbSe} \cdot (1 - x)\text{PbSeO}_3$, проанализирована на основании полученных экспериментальных данных.

Ключевые слова: селенид свинца, селенит свинца, размытие фазового перехода, структурный беспорядок, сегнетоэлектрик, закон Кюри–Вейса, композитный материал, кубическая фаза, моноклинная фаза

DOI: 10.31857/S0132665122600273, EDN: SGHMRM

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день разработка новых материалов с управляемыми свойствами представляет актуальность для широкого круга приложений – от твердотельной [1–3] и плазменной электроники [4–6] до материаловедения и новых методов диагностики [7]. Решение таких задач требует разработки новых теорий, позволяющих описывать исследуемые явления на кинетическом уровне [1–7].

Особый интерес представляют активные диэлектрики, к числу которых принадлежат и сегнетоэлектрики со структурой перовскита, привлекают к себе повышенное внимание исследователей в качестве материалов для микроэлектроники благодаря наличию уникальных физико-химических свойств [8–10].

Управляя в таких материалах количеством собственных и примесных атомов, связанных с концентрацией дефектов и отклонением от стехиометрического состава, можно влиять на их электрические, оптические, механические и другие свойства [11–14].

Подтверждением этого являются работы, связанные с целенаправленным изменением состава, структуры и свойств сегнетоэлектрических материалов [15–19], результаты которых могут способствовать их более широкому внедрению в различные отрасли науки и техники.

Круг наиболее исследованных и предпочтительных сегнетоэлектриков давно известен [20, 21], поэтому, весьма перспективным направлением современной науки является поиск новых материалов, относящихся к сегнетоэлектрикам, обладающих высокой диэлектрической проницаемостью, наличием выраженного фазового перехода, температурой Кюри [22–24].

Для глубокого понимания микроскопического происхождения явления сегнетоэлектричества в качестве предпочтительных моделей могут быть использованы материалы с простой структурой, которые также легко могут быть интегрированы в современные сегнетоэлектрические устройства.

Вместе с тем об отсутствии сегнетоэлектрических свойств в бинарных кристаллах, за исключением HCl и HBr, известно давно [25]. Однако, в 1959 г. была предложена теория динамики решетки для щелочно-галогенидных кристаллов таких, как NaCl, и продемонстрирована возможность управления сегнетоэлектрическими свойствами в этих материалах. С позиции этой теории, реальный щелочно-галогенидный кристалл не является сегнетоэлектриком, поскольку ближний восстанавливающий кулоновский вклад в общую электронейтральность примерно вдвое больше дальнедействующего вклада, как отмечено в работах [26–28]. Как показали дальнейшие исследования, баланс этих двух вкладов может быть изменен путем введения в кристаллы некоторых примесей, деформаций или дефектов.

Халькогениды свинца имеют структуру NaCl и проявляют сильно выраженные сегнетоэлектрические свойства, сопровождающиеся аномально большим значением высокочастотной диэлектрической проницаемости в кубической фазе [29].

Для того, чтобы перевести бинарные халькогениды свинца, которые относятся к классу соединений A^4B^6 , из виртуальных в реальные сегнетоэлектрики, необходимо уменьшить устойчивость кубической фазы [30–34].

Уменьшения устойчивости кубической фазы в бинарных халькогенидах свинца можно достичь увеличением концентрации нестехиометрических дефектов (вакансий, либо междоузлий металла или халькогена), легированием примесями других атомов, образованием тройных соединений из бинарных соединений и др. [35].

Отметим, что у материалов на основе соединений A^4B^6 температура фазового перехода, T_k , либо значительно ниже комнатных температур, либо существенно выше, что затрудняет практическое использование их необычных свойств при создании приборов.

Разработка технологических основ получения композитного наноматериала на основе селенида и селенита свинца, обладающего сегнетоэлектрическим фазовым переходом при температурах близких к комнатным ($\sim 87^\circ\text{C}$) может быть перспективным направлением при создании материалов для микроэлектроники.

Целью исследований являлось обнаружение сегнетоэлектрического фазового перехода и влияние беспорядка в структуре сегнетоэлектрического композитного материала $x\text{PbSe} \cdot (1-x)\text{PbSeO}_3$, где x изменяется от 0 до 1, на его размытость.

РАЗМЫТОСТЬ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Исследование фазовых переходов является одной из наиболее важных и в то же время наиболее трудных проблем термодинамики и статистики конденсированных систем [36–38].

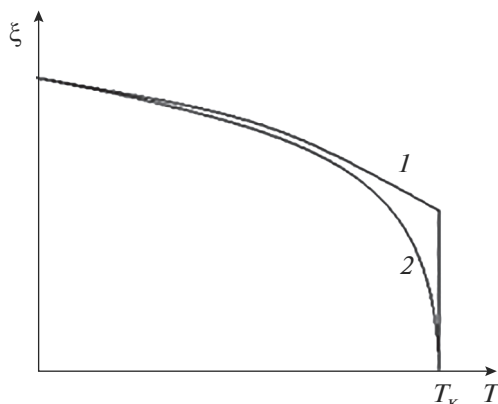


Рис. 1. Температурная зависимость параметра упорядочения ξ при фазовых переходах: 1 — фазовый переход первого рода; 2 — фазовый переход второго рода.

В конденсированных средах при изменении температуры или давления происходит множество фазовых переходов различного типа и характера, которые необходимо учитывать как в научных исследованиях, так и в практических применениях [39–41].

Простейшая теория таких переходов основывается на термодинамических соображениях [42]. Термодинамическая теория фазовых переходов, впервые изложенная в 1937 г. Ландау в двух работах [43, 44] показывает, что устойчивость существования той или другой фазы заканчивается в одной точке, соответствующей определенной совокупности переменных системы. Ввиду этого в термодинамической теории переходов, где не учитываются флуктуации, любой переход следует рассматривать как точечный. Если предположить, что низкотемпературную фазу можно описывать некоторым параметром упорядочения ξ , то эта величина в точке фазового перехода T_K обращается в ноль. Согласно схеме феноменологической теории Ландау [45, 46], параметр ξ может обращаться в ноль скачком (фазовый переход первого рода), или непрерывно (фазовый переход второго рода). В плоскости переменных ξ и T в этих случаях получаются различные графические изображения (рис. 1, (1) и (2)).

Можно, однако, выбрать такое представление, в котором получаются тождественные графики [47]. Это будет, например, в случаях изменения массы, объема, поляризации или других аддитивных величин старой или новой фазы с температурой. В качестве примера на рис. 2 показано изменение массы m старой фазы в зависимости от температуры. Как в случае фазового перехода первого рода, так и в случае фазового перехода второго рода получается скачкообразное изменение массы старой фазы вещества при температуре T_K , соответствующей точке перехода. В этом случае ясно виден точечный характер фазового перехода, так как процесс перехода, т.е. смена фаз, происходят при одной, в рамках термодинамической теории строго определенной температуре.

Накопленные экспериментальные исследования [48] убедительно свидетельствуют о том, что предположение о точечном характере фазовых переходов является весьма упрощенным и во многих случаях фазовый переход происходит не при одной температуре, а простирается на определенный интервал температур или других переменных (давлений, концентраций и т.д.).

Подобные переходы достаточно распространены и объединяются под общим названием размытых фазовых переходов [49]. Можно предположить, что точечные пере-

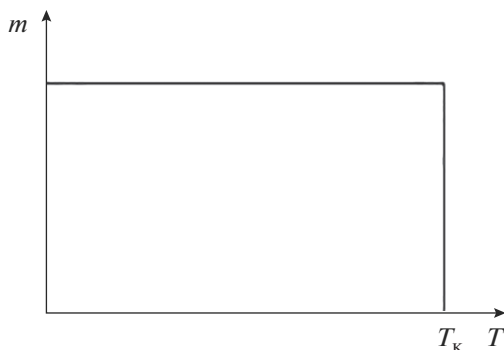


Рис. 2. Температурная зависимость изменения массы m старой фазы при фазовых переходах первого и второго родов.

ходы являются абстракциями, которые соответствуют переходам в бесконечных, идеальных, бездефектных системах.

Тогда для реальных систем должно наблюдаться определенное размытие фазовых переходов. Вопрос в том, в каком интервале простирается размытие перехода. В некоторых случаях, из-за особенностей структуры, размытие столь слабо выражено, что приближенно можно говорить о точечном фазовом переходе. Для других случаев фазовый переход может быть так сильно размыт, что трудно установить сам факт существования перехода.

В случае размытого фазового перехода, который может проявлять себя как результат размытия фазовых переходов первого и второго родов, для температурного изменения параметра упорядочения и объема старой фазы имеем графики, показанные на рис. 3, 4.

Как видно, для размытых фазовых переходов исчезает резкая граница между фазовыми переходами первого и второго родов.

Фазовые переходы в сегнетоэлектриках, о которых мы сообщаем в настоящем исследовании, интерпретируются на основании теории Ландау–Гинзбурга–Девоншира [50].

В работе [51] Гинзбург и Ландау для объяснения фазового перехода в сверхпроводящих материалах дали симметричное описание. В качестве параметра порядка они ввели комплексную волновую функцию сверхпроводящего конденсата. Эта работа внесла значительный вклад не только в разработку теории сверхпроводимости, но и значительно повлияла на многие области физики и математики. В частности, теория Гинзбурга–Ландау и ее применение к описанию вихревого состояния сверхпроводников послужила основанием для присуждения Нобелевской премии в 2003 г. Абрикосову и Гинзбургу.

Исследование общих закономерностей размытых фазовых переходов представляет интерес не только как логическое обобщение классического понятия фазового перехода, но и как перспектива создания материалов с заданными физическими свойствами и правильной интерпретации имеющихся экспериментальных данных.

Первые теоретические исследования размытых фазовых переходов начаты в 1963 г. на кафедре Теоретической физики Латвийского государственного университета им. П. Стучки, а первыми объектами изучения были сегнетоэлектрические твердые растворы [52–54].

Для объяснения основных закономерностей сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом в этих работах было дано математическое описание так называемой модели областей Кенцига. Согласно этой модели, сегнетоэлектрический кристалл

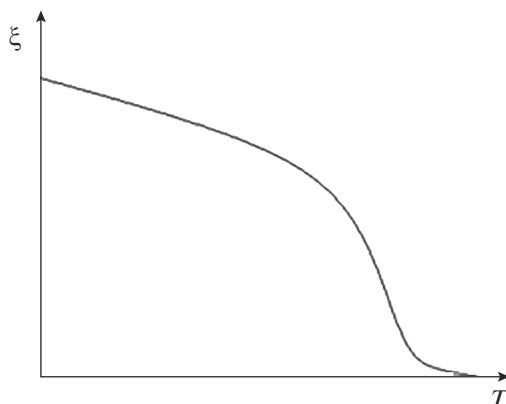


Рис. 3. Температурная зависимость изменения параметра упорядочения ξ при размытых фазовых переходах.

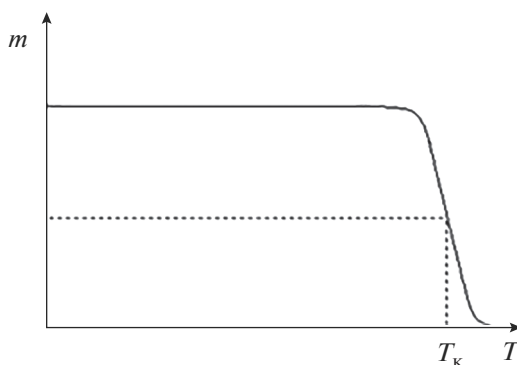


Рис. 4. Температурная зависимость изменения массы m старой фазы при размытом фазовом переходе.

вблизи точки фазового перехода расщепляется на ряд областей (области Кенцига), в которых наблюдаются интенсивные флуктуации поляризации.

Модель областей Кенцига была сначала применена для объяснения характера поведения теплоемкости и спонтанной поляризации. В более поздних работах эта модель была использована в основном для качественного, а в ряде случаев и количественного анализа поведения целого ряда физических величин: теплоемкости, спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости, коэффициента термического расширения, коэффициента теплопроводности, характеристик Мессбауера, смещения точки Кюри в сегнетоэлектриках под действием внешнего электрического поля, процесса релаксации и др.

Таким образом влияние беспорядка в структуре кристаллов на сегнетоэлектрический фазовый переход может проявляться как в изменении температуры перехода, так и в его размытии [46, 47, 53]. В отличие от нормальных сегнетоэлектрических фазовых переходов, при которых резкое изменение структуры и свойств кристалла происходит в определенной температурной точке (или при определенном значении других внеш-

них параметров), в случае размытых фазовых переходов такую точку определить проблематично.

Аномалии физических характеристик вещества, связанные с размытыми фазовыми переходами, можно наблюдать в широком температурном интервале, составляющем десятки, а иногда и сотни градусов [54].

При этом вклад в размытие сегнетоэлектрического фазового перехода в реальных образцах могут вносить неоднородности химического состава и распределения дефектов, размерные эффекты (например, в тонких пленках и мелкозернистой керамике), неоднородные внутренние и внешние напряжения. В макроскопически однородных образцах сегнетоэлектрические фазовые переходы могут размываться точечными дефектами, если их концентрация достаточно высока [55]. Все перечисленные факторы непосредственно связаны с технологией получения и обработки реальных образцов, и их роль может быть сведена к минимуму технологическим путем.

Практический и научный интерес к проблеме размытости фазового перехода вытекает из свойств полиморфизма и связан со скачкообразным изменением многих физических свойств вещества, таких как: кристаллическая структура, тепловые, электрические, сегнетоэлектрические, магнитные, оптические и др. свойства [56].

Скачкообразное изменение физических свойств веществ при фазовых переходах служит основой для создания различного рода преобразователей. Для стабильной работы таких преобразователей необходимы достоверные данные о величине и закономерности изменения исследуемых эффектов в области фазовых переходов, о значении температурного интервала перехода, о влиянии примесей, отклонении от стехиометрии, влияние давления, электрического и магнитного полей, а также других внешних воздействий. Совокупность таких данных позволяет выявить пути повышения чувствительности, стабилизации и управления явлениями при фазовых переходах. Несмотря на множество экспериментальных и теоретических работ, посвященных исследованию фазовых переходов в твердых телах, остается все еще много невыясненных вопросов. В частности, возникает много вопросов относительно классификации фазовых переходов. Поэтому только более подробные исследования и интерпретация полученных результатов дают возможность выявлять характерные изменения физических свойств при фазовых переходах, устанавливать закономерности изменения сосуществующих фаз в области перехода, управлять свойствами петли гистерезиса и анализировать влияние на все это внешних воздействий.

Исследования в этой области все время продолжают и многие, ранее существовавшие представления, претерпевают эволюционные изменения [57–59].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использованы образцы PbSe в виде измельченных порошков, спрессованных таблеток, поликристаллических пленок, ограниченных кристаллов, которые получены из шихты, отвечающей стехиометрии PbSe, термической обработкой в вакууме по методике, описанной в работе [60]. Методика позволяла исключить присутствие включений второй фазы и сводила к минимуму концентрацию собственных дефектов.

Исходные образцы PbSe помещались сначала в керамический тигель, а затем в программируемую муфельную печь сопротивления, которую предварительно нагревали до температуры 500°C, и выдерживали в течение 0.5–4 ч в атмосфере кислорода с целью осуществления химической реакции.

Полномасштабный анализ механизмов окисления кислородом воздуха полупроводниковых образцов PbSe с различной степенью закристаллизованности и различными геометрическими формами проведен методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, Оже-электронного микроанализа, температурных иссле-

дований проводимости на постоянном токе, импедансной спектроскопии, химического сдвига, эллипсометрического контроля, инфракрасной спектроскопии, другими методами [19, 55, 60].

Необходимо отметить, что большая часть исследуемых образцов на основе селенида и селенита свинца имеет поликристаллическое строение, состоящее из агрегатов хаотически ориентированных мелких кристаллов разного размера и произвольной формы, называемых кристаллитами или кристаллическими зернами, что должно способствовать размытию фазовых переходов.

Кроме того, известно [35], что в селениде свинца концентрация собственных дефектов достаточно высока, а это тоже должно способствовать размытию фазовых переходов.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав. *Рентгенофазовый анализ (РФА).* Фазовый состав продуктов реакции при окислении селенида свинца в атмосфере сухого воздуха, анализировался методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-3 с использованием CuK_α -излучения в непрерывном режиме при напряжении 25 кВ и силе тока 20 мА. Точность оценки угла при этом составляла 0.001° . Для идентификации фаз использовали базы данных ASTM.

Обнаружено, что на рентгеновских спектрах образцов окисленных в течение 0.5 ч присутствуют преимущественно рефлексы кубической фазы PbSe , а на рентгеновских спектрах образцов, окисленных в течение 4 ч — рефлексы моноклинной фазы PbSeO_3 . Для всех остальных образцов PbSe окисленных кислородом воздуха при температурах 500°C и находящихся внутри временного диапазона 0.5–4 ч, на рентгеновских спектрах наблюдается одновременное присутствие рентгеновских рефлексов обеих фаз, с тенденцией увеличения фазы PbSeO_3 по мере увеличения времени окисления [19, 55, 60].

Структура. *Структурный анализ (СА).* Проводился методами: сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Carl Zeiss SUPRA-40VP [19, 55, 60]; ИК-Фурье спектроскопии на спектрометре Perkin-Elmer 1760X (США) [19, 55, 60]; рентгеновского эмиссионного анализа (метод химического сдвига (ХС)) на спектрометре типа Кошуа [19, 55, 60], ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на спектрометре Bruker Avance III 400 WB на ядрах ^{77}Se [19, 55, 60].

Методом СЭМ установлено [19, 55, 60], что структура поверхности пленок PbSe состоит из отдельных кубических кристаллов ориентированных вдоль направления (111) с размером 150–200 нм, а структура поверхности окисленных при 500°C , 60 мин пленок имеет другую структуру (моноклинную, PbSeO_3) со средним размером отдельных кристаллов 250–400 нм.

Подтверждено наличие селенит-групп у окисленных порошков $(1-x)\text{PbSe} \cdot x\text{PbSeO}_3$, $x = 0-1$ по данным ИК спектров отражения в диапазоне $400-900\text{ см}^{-1}$ [19, 55, 60] и их полным отсутствием у исходного порошка PbSe . Свободный SeO_3^{2-} ион обладает фундаментальными колебаниями с частотами $\nu_1(\text{A}_1) - 788\text{ см}^{-1}$, $\nu_2(\text{A}_1) - 450\text{ см}^{-1}$, $\nu_3(\text{E}) - 740\text{ см}^{-1}$ и $\nu_4(\text{E}) - 395\text{ см}^{-1}$, которые активны как в ИК спектрах, так и в комбинационном рассеянии.

При окислении порошкообразного селенида свинца в атмосфере сухого воздуха при температуре, не превышающей 500°C , рентгеновский эмиссионный анализ (метод химического сдвига (ХС)) на спектрометре типа Кошуа позволил сделать следующие выводы [19, 55, 60]: внутри образца PbSe встречается только фаза селенида свинца; внешняя оболочка зерен PbSe формируется начиная с комнатной температуры и содержит фазу PbSeO_3 ; при повышении температуры объем фазы PbSeO_3 на поверхности

PbSe увеличивается пропорционально уменьшению содержания фазы PbSe; других фаз, кроме PbSe и PbSeO₃ не обнаружено в исследуемых образцах при нагревании.

При окислении порошкообразного селенида свинца в атмосфере сухого воздуха при температуре, не превышающей 500°C, наблюдается образование поверхностного слоя PbSeO₃ толщиной ~300–700 нм [19, 55, 60]. При этом химический сдвиг ядер ⁷⁷Se на спектрах ЯМР образцов при 500°C практически не меняется от времени отжига, что свидетельствует о замедлении или завершении процессов изменения локального окружения атомов селена, связанных с диффузией кислорода и релаксацией дефектов в объеме образца уже после 15 мин отжига, в то время как кристаллическая структура поверхностной пленки PbSeO₃ продолжает формироваться в течение нескольких часов. Таким образом, при помощи твердотельной спектроскопии ЯМР можно наблюдать изменение локального окружения атомов селена при малых временах термического окисления селенида свинца по изменению химического сдвига сигнала от ядер ⁷⁷Se.

Свойства. *Анализ фазового перехода (АФП).* Проводился методами: импедансной спектроскопии; измерения проводимости на постоянном токе; дифференциальной сканирующей калориметрии.

Исследованы изменения сопротивления поликристаллических пленок и спрессованных таблеток в интервале температур 298–498 К в атмосфере сухого воздуха [19, 55, 60] на постоянном токе. Исследовались образцы двух видов – пленки толщиной 1 мкм и площадью 1 × 2 мм и прессованные таблетки диаметром 8 и высотой 6 мм. Следует отметить, что оба вида образцов имеют зернистую структуру, причем пленки сформированы вакуумным испарением, и размер зерен по результатам электронной микроскопии составляет 1–3 мкм, а таблетки изготовлены методом холодного прессования из порошка с размером гранул 3–5 мкм. На рис. 5 представлены температурные зависимости электрического сопротивления пленки и спрессованной таблетки селенида свинца в атмосфере сухого воздуха.

Выявлено аномальное изменение электрического сопротивления на начальном этапе окисления как для пленок, так и для компактированного материала, а дальнейшее окисление способствует капсулированию зерен PbSe диэлектрической оболочкой PbSeO₃ и плавному возрастанию сопротивления материала по мере окисления.

Вблизи температуры $77 \pm 15^\circ\text{C}$ у обоих образцов (пленки и таблетки) появился аномальный скачок сопротивления, который, очевидно связан с наличием фазового перехода. Разный характер скачка сопротивления и разная размытость перехода указывают на различную дисперсность и морфологию исследуемых образцов.

С целью уточнения предположения о существовании фазового перехода в двухфазном материале $(1 - x)\text{PbSe} \cdot x\text{PbSeO}_3$ и изучения температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ на рис. 6 приведены соответствующие графики при постоянных частотах 1, 10 и 100 кГц методом импедансной спектроскопии [19, 55, 60].

Порошок PbSe подвергался термической обработке в атмосфере кислорода при температуре 550°C в течение 2 ч. Температурная зависимость на частоте 1 кГц характеризуется наличием аномального изменения диэлектрической проницаемости в интервале температур 25–125°C и его слабой зависимостью при более высоких частотах (10 и 100 кГц).

Такое изменение диэлектрической проницаемости на низких частотах может быть связано с фазовым переходом в PbSeO₃ при температуре $T_c \approx 77 \pm 15^\circ\text{C}$. При более высоких частотах влияние высокоомной части PbSeO₃ материала становится существенно меньше, и мы фактически наблюдаем диэлектрическую проницаемость фазы PbSe.

Согласно теории Ландау [42–44], в точке сегнетоэлектрического фазового перехода зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ должна иметь особенность (раз-

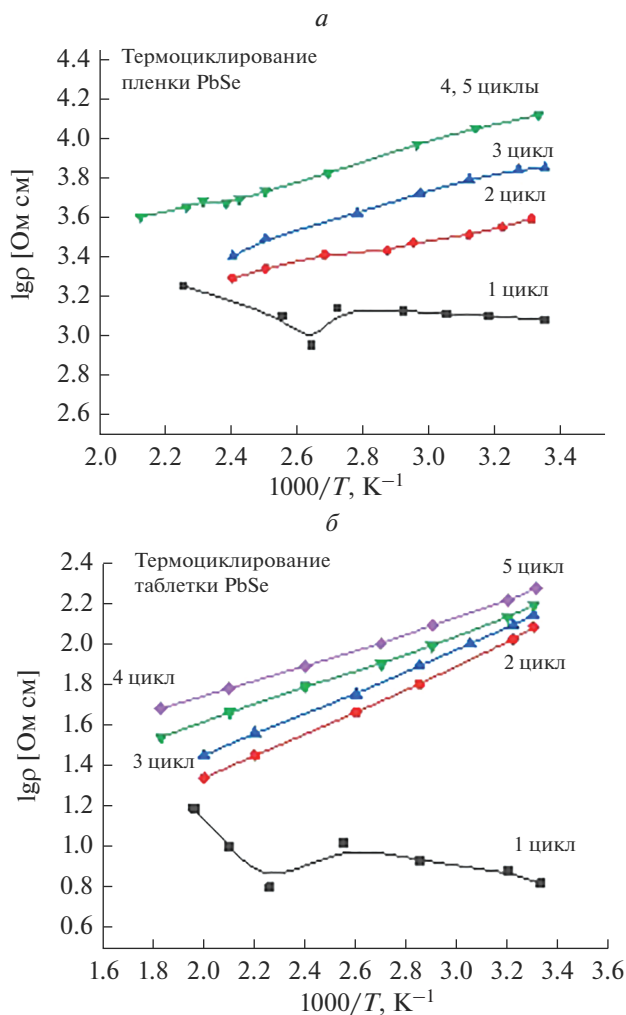


Рис. 5. Удельное сопротивление пленки (а), удельное сопротивление таблетки (б).

рыв или расхожимость), что мы и наблюдаем на низких частотах (1 кГц) в диапазоне температур 77–127°C.

Для изучения структурных и фазовых изменений на начальных этапах окисления в атмосфере сухого воздуха ($\sim 10^5$ Па) проведены исследования температурной зависимости сопротивления поликристаллических образцов селенида свинца в форме пленки и таблетки на постоянном токе.

На рис. 7 представлены температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ селенида свинца в атмосфере сухого воздуха в виде прессованной таблетки (а) и в виде пленки (б). На обоих графиках обнаруживается резкий пик, связанный с образованием новой фазы и наличием фазового перехода при температуре $T_c \approx 77 \pm 15^\circ\text{C}$.

На рис. 8 представлен график зависимости обратной величины действительной части ϵ' диэлектрической проницаемости вещества от температуры при частоте 1 кГц.

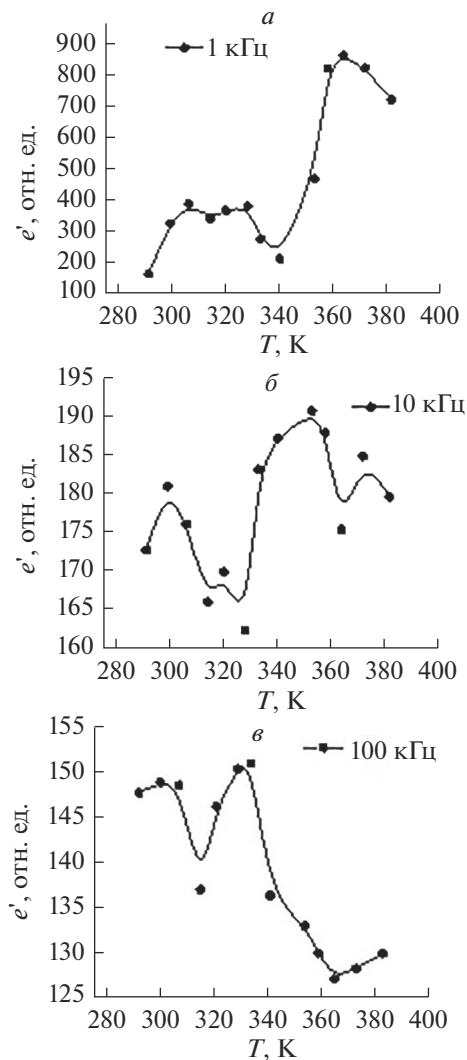


Рис. 6. Температурные зависимости $\epsilon'(T)$ материала $(1-x)\text{PbSe}:x\text{PbSeO}_3$ при частотах 1 (а), 10 (б) и 100 кГц (в).

Известно, что постоянная Кюри–Вейсса составляет $\sim 10^5$ К для переходов типа смещения и $\sim 10^3$ К для перехода типа порядок–беспорядок.

Из экспериментальных данных, представленных на рис. 8 определена величина константы Кюри для композита $(1-x)\text{PbSe}:x\text{PbSeO}_3$, которая оказалась равной $\sim 1.5 \times 10^6$ К. Из этого же графика можно определить величину χ_+/χ_- , которая выражает отношение наклонов $d(1/\epsilon')/dT$ ниже и выше температуры Кюри (T_C). Здесь χ_+ и χ_- – диэлектрические восприимчивости для областей $T < T_C$ и $T > T_C$.

Для нашего случая эта величина оказалась равна

$$\frac{\chi_+}{\chi_-} = -1.85 \approx -2.$$

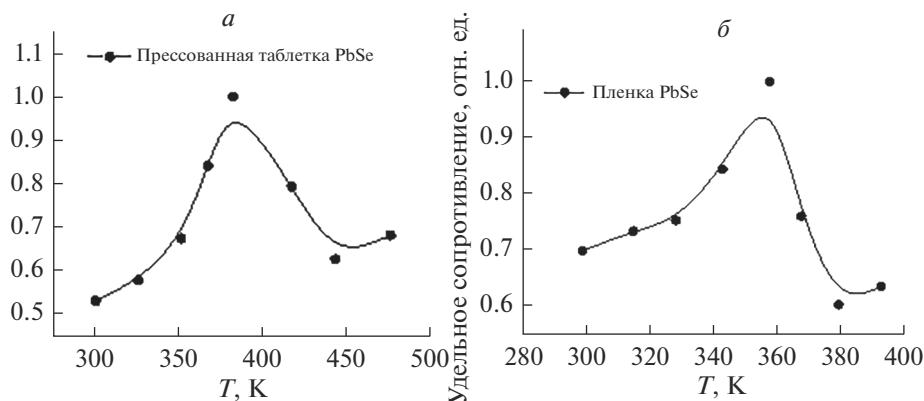


Рис. 7. Температурные зависимости удельного сопротивления PbSe в атмосфере сухого воздуха ($\sim 10^5$ Па) в форме прессованной таблетки (а) и в виде пленки (б).

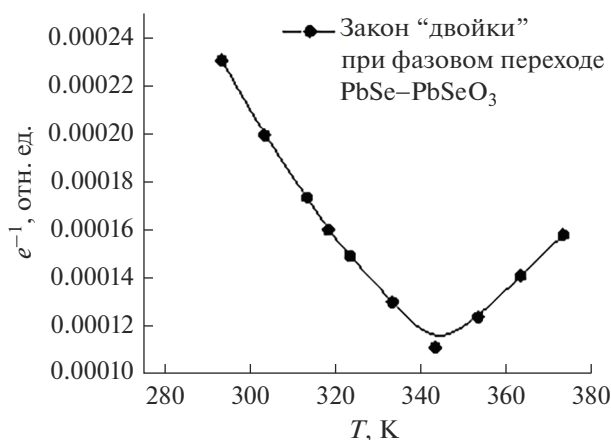


Рис. 8. Зависимость $1/\epsilon'$ от температуры для композита $(1-x)\text{PbSe}:x\text{PbSeO}_3$ при частоте 1 кГц.

Из исследований следует, что температура Кюри в композите $(1-x)\text{PbSe}:x\text{PbSeO}_3$ равна $T_C = 77 \pm 15^\circ\text{C}$.

Таким образом, в двухфазном материале $(1-x)\text{PbSe}:x\text{PbSeO}_3$ наблюдается удовлетворительное соответствие температурной зависимости ϵ' закону Кюри–Вейсса.

Высокие значения постоянной Кюри ($\sim 1.5 \times 10^6$ К) могут быть объяснены переходами типа смещения.

То, что отношение χ_+/χ_- с некоторым приближением равно -2 , свидетельствует о наличии в исследуемых образцах фазового перехода второго рода, типа металл–диэлектрик.

Таким образом, исследование электрических свойств двухфазного композитного материала $(1-x)\text{PbSe}:x\text{PbSeO}_3$ методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур $20\text{--}120^\circ\text{C}$ подтвердило результаты, полученные ранее методами рентгенофазового анализа, химического сдвига, температурных измерений проводимости на

постоянном токе, связанные с наличием в исследуемых образцах только двух фаз PbSe и PbSeO₃.

Результаты работы, изложенные в настоящей статье, находят поддержку и процитированы в публикациях коллег, проводящих исследования по окислению селенида свинца как фундаментального, так и прикладного характера [61–74].

В настоящей работе сегнетоэлектрический фазовый переход в структуре композитного материала $x\text{PbSe} \cdot (1-x)\text{PbSeO}_3$, где x изменяется от 0 до 1 был обнаружен на основании анализа диэлектрической проницаемости от температуры. С другой стороны, в работе [75] проведен сравнительный анализ двух графиков, теплоемкости и диэлектрической проницаемости титаната бария от температуры и было обнаружено, что оба графика имеют резкие температурные максимумы вблизи 80°C. Это позволяет предположить, что дальнейшие исследования теплоемкости от температуры в структуре композитного материала $x\text{PbSe} \cdot (1-x)\text{PbSeO}_3$, где x изменяется от 0 до 1 по методикам [76, 77] позволят обнаружить температурные максимумы, как и для зависимости диэлектрической проницаемости от температуры. Поэтому исследования в этом направлении будут продолжены.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод получения композита $(1-x)\text{PbSe} \cdot x\text{PbSeO}_3$, где $x = 0-1$, путем окисления кислородом воздуха полупроводниковых образцов PbSe в форме порошка, пленки или компактированного материала.

Впервые для структуры PbSeO₃ оценен фактор устойчивости по Гольдшмидту $t_{\text{PbSeO}_3} \approx 0.83$, и показано, что структура может быть отнесена к перовскитоподобной и обладать сегнетоэлектрическими свойствами.

В композите $(1-x)\text{PbSe} \cdot x\text{PbSeO}_3$ обнаружен сегнетоэлектрический фазовый переход, соответствующий закону Кюри–Вейсса, определена температура Кюри $T_c \approx 77 \pm 15^\circ\text{C}$, а также зарегистрированы аномально-высокие значения диэлектрической проницаемости на низких частотах $\epsilon_{\text{н.ч.}} = \sim 380-15000$ отн. ед. (при частотах от 1 кГц и ниже).

Рассчитана постоянная Кюри–Вейсса для фазового перехода $\text{PbSe} \rightarrow \text{PbSeO}_3$ ($C = \sim 1.5 \times 10^6$ °C) и по ее величине согласно теории Девоншира оценен тип фазового перехода, который отнесен к переходам смещения.

Показана принципиальная возможность формирования мельчайших (вплоть до нанометровых) зерен PbSe в диэлектрической матрице PbSeO₃.

Обнаружение в исследуемом композите $(1-x)\text{PbSe} \cdot x\text{PbSeO}_3$ позисторного эффекта, наличие слоя аморфного биселенита $\text{Pb}(\text{HSeO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на поверхности, а также низкотемпературного сегнетоэлектрического фазового перехода predisполагают к изготовлению на его основе чувствительных сенсорных элементов.

Размытость фазового перехода в структуре сегнетоэлектрического композитного материала $x\text{PbSe} \cdot (1-x)\text{PbSeO}_3$, проявляющаяся как в изменении температуры перехода, так и в его размытии и объясняется на основании поликристаллического строения большинства исследуемых образцов, состоящих из агрегатов хаотически ориентированных мелких кристаллов разного размера и произвольной формы, а также высокой концентрации собственных дефектов типичных для рассматриваемых соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang, S. High entropy design: a new pathway to promote the piezoelectricity and dielectric energy storage in perovskite oxides // *Microstructures*. 2023. V. 3. P. 2023003.
2. Ding, W., Lu J., Tang X., Kou L., Liu L. Ferroelectric Materials and Their Applications in Activation of Small Molecules // *ACS Omega*. 2023. V. 8. № 7. P. 6164–6174.

3. Mikolajick, T., Slesazek S., Mulaosmanovic H., Park M.H., Fichtner S., Lomenzo P.D., Hoffmann M., Schroeder U. Next generation ferroelectric materials for semiconductor process integration and their applications // *J. Appl. Phys.* 2021. V. 129. № 11. P. 100901.
4. Mustafaev A.S., Yarygin V.I., Soukhomlinov V.S., Tsyganov A.B., Kaganovich I.D. Nano-size effects in graphite/graphene structure exposed to cesium vapor // *J. Applied Physics*. 2018. V. 124. № 12. P. 1–10.
5. Sukhomlinov V.S., Mustafaev A.S., Koubaji H., Timofeev N.A., Murillo O. Kinetic theory of instability in the interaction of an electron beam and plasma with an arbitrary anisotropic electron velocity distribution function // *New J. Physics*. 2021. V. 23. № 12. P. 1–23.
6. Sukhomlinov V.S., Mustafaev A.S., Zaitsev A., Timofeev V.A. Influence of Beam and Plasma Noise on the Instability of the “Fast Electron Beam–Confined Collisional Plasma” System. Kinetic Consideration // *J. Physical Society of Japan*. 2022. V. 2. № 91. P. 1–16.
7. Egorova A.Yu., Lomakina E.S., Popova A.N. Determination of the composition of chalcogenid glasses $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ by the method of X-ray fluorescent analysis // *J. Physics: Conference Series*. 2019. V. 1384. 012009 IOP Publishing
8. Kuroiwa Y., Kim S., Fujii I., Ueno S., Nakahira Y., Moriyoshi C., Sato Y., Wada S. Piezoelectricity in perovskite-type pseudo-cubic ferroelectrics by partial ordering of off-centered cations // *Communications Materials*. 2020. V. 1. № 71. P. 1–8.
9. Ivanov S.A., Stash A.I., Riekehr L., Chen Y.S., Ye Z.G. Structure of $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ single crystals with partial cation order // *Scientific Reports*. 2020. V. 10. № 1. P. 1–15.
10. Hou Y., Wu C., Yang D., Ye T., Honavar V.G., van Duin A.C.T., Wang K., Priya S. Two-dimensional hybrid organic–inorganic perovskites as emergent ferroelectric materials // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 128. № 6. P. 1–17.
11. Celano U., Gomez A., Piedimonte P., Neumayer S., Collins L., Popovici M., Florent K., McMitchell S.R.C., Favia P., Drijbooms Ch., Bender H., Paredis K., Di Piazza L., Jesse S., Houdt J.V., van der Heide P. Ferroelectricity in Si-Doped Hafnia: Probing Challenges in Absence of Screening Charges // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 8. P. 1–15.
12. Kyatkovskii O.E. Point Defects in Ferroelectrics with Perovskite Structure // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2010. V. 74. № 9. P. 1190–1197.
13. Tyunina M. Oxygen Vacancies in Perovskite Oxide Piezoelectrics // *Materials*. 2020. V. 13. № 24. P. 1–11.
14. Xu L., Wang Z., Su B., Wang C., Yang X., Su R., Long X., He C. Origin of Structural Change Driven by A-Site Lanthanide Doping in ABO_3 -Type Perovskite Ferroelectrics // *Crystals*. 2020. V. 10. № 6. 434. P. 1–12.
15. Setter N., Damjanovic D., Eng L., Fox G., Gevorgian S., Hong S., Kingon A., Kohlstedt H., Park N.Y., Stephenson G.B., Stolichnov I., Taganste A.K., Taylor D.V., Yamada T., Streiffer S. Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. № 5. P. 1–46.
16. Smidt T.E., Mack S.A., Reyes-Lillo S.E., Jain A., Neaton J.B. An automatically curated first-principles database of ferroelectrics // *Sci. Data*. 2020. V. 7. № 1. P. 1–22.
17. Mozeiti M. Surface Modification to Improve Properties of Materials // *Materials*. 2019. V. 12. № 3. P. 1–8.
18. Acharya M., Mack S., Fernandez A., Kim J., Wang H., Eriguchi K., Meyers D., Gopalan V., Neaton J., Martin L.W. Searching for New Ferroelectric Materials Using High-Throughput Databases: An Experimental Perspective on BiAlO_3 and BiInO_3 // *Chem. Mater.* 2020. V. 32. P. 7274–7283.
19. Tomaev V.V. Ferroelectric Phase Transition in the $\text{PbSe} + \text{PbSeO}_3$ Composite // *Glass Physics and Chemistry*. 2009. V. 35. № 6. P. 660–667.
20. Si M., Saha A.K., Gao S., Qiu G., Qin J., Duan Y., Jian J., Niu C., Wang H., Wu W., Gupta S.K., Ye P.D. A ferroelectric semiconductor field-effect transistor // *Nat. Electron.* 2019. V. 2. P. 580–586.
21. Damjanovic D., Murat P., Setter N. Ferroelectric Sensors // *IEEE Sensors J.* 2001. V. 1. № 3. P. 191–206.
22. Kim J.Y., Choi M.-J., Jang H.W. Ferroelectric field effect transistors: Progress and perspective // *APL Mater.* 2021. V. 9. № 2. P. 1–19.
23. Mikolajick T., Slesazek S., Mulaosmanovic H., Park M.H., Fichtner S., Lomenzo P.D., Hoffmann M., Schroeder U. Next generation ferroelectric materials for semiconductor process integration and their applications // *J. Appl. Phys.* 2021. V. 129. № 10. P. 1–22.
24. Jiang Y., Zhou M., Shen Z., Zhang X., Pan H., Lin Y.-H. Ferroelectric polymers and their nanocomposites for dielectric energy storage applications // *APL Mater.* 2021. V. 9. № 2. P. 1–12.
25. Hoshino S., Shimaoka S., Nimura K. Ferroelectricity in Solid Hydrogen Halides // *Phys. Rev. Lett.* 1967. V. 19. P. 1286–1288.
26. Cochran W. Crystal Stability and the Theory of Ferroelectricity // *Phys. Rev. Lett.* 1959. V. 3. P. 412.
27. Cochran W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity // *Adv. Phys.* 1960. V. 9. P. 387.
28. Cochran W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity part II. Piezoelectric crystals // *Adv. Phys.* 1961. V. 10. P. 401.

29. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. М.: Наука, 1968. 383 с.
30. Kyatkovskii O.E. Microscopic theory of lattice instability in displacive type ferroelectrics // *Ferroelectrics*. 1994. V. 153. P. 201–206.
31. Kyatkovskii O.E. On Local-Field Effects in Semiconductors and Dielectrics // *Fizika Tverdogo Tela*. 1985. V. 27. № 9. P. 2673–2682.
32. Kyatkovskii O.E. Dipole-Dipole Interactions in Crystals and Ferroelectric Properties of A^4B^6 Compounds // *Fizika Tverdogo Tela*. 1986. V. 28. № 4. P. 983–990.
33. Volkov B.A., Pankratov O.A. Crystal structures and symmetry of the electron spectrum of IV–VI semiconductors // *JETP*. 1978. V. 48. № 4. P. 687–696.
34. Volkov B.A., Pankratov O.A. Electronic structure of point defects in A^4B^6 semiconductors // *JETP*. 1984. V. 88. № 1. P. 280–293.
35. Kalyuzhnaya G.A., Kiseleva K.V. The problem of the institute of stoichiometry in semiconductors of variable composition, such as A^2B^6 and A^4B^6 // *Proceedings of the Lebedev Physics Institute Academy of Sciences of the USSR Series (Stoichiometry in Crystal Compounds and Its Influence on their Physical Properties)*. Editor N.G. Basov. 1987. V. 177. P. 5–84.
36. Mnyukh Y. On the Phase Transitions that cannot Materialize // *American J. Condensed Matter Physics*. 2014. V. 4. № 1. P. 1–12.
37. Mnyukh Y., Vodyanoy V.J. Superconducting State and Phase Transitions // *American J. Condensed Matter Physics*. 2017. V. 7. № 1. P. 17–32.
38. Mnyukh Y. Searching for a Critical Phenomenon // *American J. Condensed Matter Physics*. 2020. V. 10. № 1. P. 1–13.
39. Roy A., Jahani S., Langrock C., Fejer M., Marandi A. Spectral phase transitions in optical parametric Oscillators // *Nat. Commun.* 2021. V. 12. № 1. P. 1–9.
40. Li Z., Wu Q., Wu C. Surface/Interface Chemistry Engineering of Correlated-Electron Materials: From Conducting Solids, Phase Transitions to External-Field Response // *Adv. Sci.* 2021. V. 8. № 4. P. 1–14.
41. Li X., Dreon D., Zupancic P., Baumgärtner A., Morales A., Zheng W., Cooper N.R., Donner T., Esslinger T. First order phase transition between two centro-symmetric superradiant crystals // *Phys. Rev.* 2021. V. 3. № 1. P. 1–6.
42. Pokrovsky V.L. Landau and modern physics // *Usp. Fiz. Nauk*. 2009. V. 52. № 11. P. 1169–1176.
43. Landau L.D. Theory of phase transformations. I // *Phys. Z. Sowjetunion*. 1937. V. 11. P. 26.
44. Landau L.D. Theory of phase transformations. II // *Phys. Z. Sowjetunion*. 1937. V. 11. P. 545.
45. Mnyukh Yu. Fundamentals of Solid-State Phase Transitions, Ferromagnetism and Ferroelectricity. — 2nd ed. Princeton: Architectural Press. 2009. 335 p.
46. Cross L.E. Relaxor ferroelectrics // *Ferroelectrics*. 1987. V. 76. № 1. P. 241–267.
47. Bokov A.A., Ye Z.-G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure // *J. Materials Science*. 2006. V. 41. P. 31–52.
48. Levanyuk A.P. Anomalies in Dielectric Properties in Phase Transitions / A.P. Levanyuk, D.G. Sannikov // *Soviet Physics JETP*. 1969. V. 28. № 1. P. 134–139.
49. Ginzburg V.L., Landau L.D. On the Theory of Superconductivity // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 1950. V. 20. P. 1064. English translation in: L.D. Landau, *Collected papers* (Oxford: Pergamon Press, 1965) P. 546.
50. Фрицберг В.Я., Ролов Б.Н. О некоторых факторах, определяющих характер сегнетоэлектрического фазового перехода // *Изв. АН СССР. сер. физ.* 1964. Т. 28. С. 649.
51. Ролов Б.Н. Влияние флуктуаций состава на размытие сегнетоэлектрических фазовых переходов // *ФТТ*. 1964. Т. 6. С. 2128.
52. Фрицберг В.Я., Ролов Б.Н. Некоторые закономерности размытия фазовых переходов в сегнетоэлектрических твердых растворах // *Изв. АН СССР. сер. физ.* 1965. Т. 29. С. 1019.
53. Боков А.А. Закономерности влияния беспорядка в кристаллической структуре на сегнетоэлектрические фазовые переходы // *ЖЭТФ*. 1997. Т. 111. Вып. 5. С. 1817–1832.
54. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Соколов А.И., Юшин Н.К. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 396 с.
55. Томаев В.В., Макаров Л.Л., Солонеников А.А., Тихонов Р.А. Oxidation Kinetics of Lead Selenide // *Glass Physics and Chemistry*. 2004. V. 30. № 4. P. 349–355.
56. Алиев С.А. Размытие фазовых переходов в полупроводниках и высокотемпературных сверхпроводниках. Монография. Баку: Элм. 2007. 286 с.
57. Mnyukh Y., Vodyanoy V.J. Superconducting State and Phase Transitions // *American J. Condensed Matter Physics*. 2017. V. 7. № 1. P. 17–32.
58. Nuzhnyy D., Kamba S., Kužel P., Veljko S., Bovtun V., Savinov M., Petzelt J., Amorín H., Costa M.E.V., Kholkin A.L., Boullay Ph., Adamczyk M. Dynamics of the phase transitions in Bi-layered ferroelectrics with Aurivillius structure: Dielectric response in the terahertz spectral range // *Physical Review B* 74. 2006. 134105. P. 1–7.

59. *Rosas B.Y., Instan A.A., Mishra K.K., Achary S.N., Katiyar R.S.* Studies of Optical, Dielectric, Ferroelectric, and Structural Phase Transitions in $0.9[\text{KNbO}_3]-0.1[\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{3-\delta}]$ // *Crystals*. 2022. V. 35. № 12. P. 1–19.
60. *Tomaev V.V., Syrkov A.G.* Structure-Properties Correlation of Lead Selenide-Lead Selenite Composite // *Key Engineering Materials*. 2020. Zurich. V. 854. (Jul): P. 39–44.
61. *Ueda S.T., Kwak I., Abelson A., Wolf S., Qian C., Law M., Kummel A.C.* Electronic passivation of PbSe quantum dot solids by trimethylaluminum vapor dosing // *Applied Surface Science*. 2020. V. 513. P. 1–8.
62. *Zhao F., Mukherjee S., Ma J., Li D., Elizondo S.L., Shi Z.* Influence of oxygen passivation on optical properties of PbSe thin films // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. № 21. P. 1–4.
63. *Peters J.L., van der Bok J.C., Hofmann J.P., Vanmaekelbergh D.* Hybrid Oleate–Iodide Ligand Shell for Air-Stable PbSe Nanocrystals and Superstructures // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. P. 5808–5815.
64. *Bi G., Zhao F., Ma J., Mukherjee S., Li D., Shi Z.* Modeling of the Potential Profile for the Annealed Polycrystalline PbSe Film // *PIERS Online*. 2009. V. 5. № 1. P. 61–64.
65. *Zhao F., Ma J., Li D., Mukherjee S., Bi G., Shi Z.* Influence of Oxygen Post-Growth Annealing on Optical and Electrical Properties of PbSe Thin Films // *J. Electronic Materials*. 2009. V. 38. № 8. P. 1661–1665.
66. *Thanikaikarasan S., Mahalingam T., Kathalingam A., Rhee J.-K.* Growth and characterization of lead selenide thin films // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2012. V. 23. P. 1562–1568.
67. *Raju G.S.R., Pavitra E., Nagaraju G., Guan X.-Y., Yu J.S.* UV-A and UV-B excitation region broadened novel green color-emitting $\text{CaGd}_2\text{ZnO}_5:\text{Tb}^{3+}$ nanophosphors // *RSC Advances*. 2015. V. 5. № 28. P. 22217–2223.
68. *Zarubina N.V., Zarubin I.V., Maskaeva L.N., Markov V.F.* Composition, Structure, Morphology of thin Films Produced by Hydrochemical Deposition in PbSe–CdSe System // *European Reviews of Chemical Research*. 2015. V. 3. № 1. P. 290–293.
69. *Li Y., He B., Heremans J.P., Zhao J.-C.* High-temperature oxidation behavior of thermoelectric SnSe // *J. Alloys and Compounds*. 2016. V. 669. P. 224–231.
70. *Razina A.G.* Thermochromism of the semiconductor film system Pb–Se // *IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series*. 2019. V. 1189. № 1. P. 1–3.
71. *Peng X., Abelson A., Wang Y., Qian C., Shangguan J., Zhang Q., Yu L., Yin Z.-W., Zheng W., Bustillo K.C., Guo X., Liao H.-G., Sun S.-G., Law M., Zheng H.* In Situ TEM Study of the Degradation of PbSe Nanocrystals in Air // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. P. 190–199.
72. *McDowell L.L., Qiu J., Weng B., Shi Z.* Growth Study of New Complex Oxide $\text{PbO}_x\text{Se}_{1-x}$ Thin Films by Oxygen Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy // *Cryst. Growth Des.* 2019. V. 19. P. 2253–2258.
73. *Goodfellow B.W., Patel R.N., Panthani M.G., Smilgies D.-M., Korgel B.A.* Melting and Sintering of a Body-Centered Cubic Superlattice of PbSe Nanocrystals Followed by Small Angle X-ray Scattering // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. № 14. P. 6397–6404.
74. *Tretyakova N.A.* IR Sensitization of PbSnSe Films by Heat Treatment in Air // *Inorganic Materials*. 2017. V. 53. № 10. P. 1005–1008.
75. *Ржанов А.В.* Титанат бария – новый сегнетоэлектрик // *Успехи физических наук*. 1949. Т. 38. № 4. С. 461–489.
76. *Proshkin S.* Multipurpose calorimetr to measure thermophysical properties // *ARPN J. Engineering and Applied Sciences*. 2018. V. 13. № 5. P. 1–6.
77. *Proshkin S.* Multifunctional Device for Measuring Thermal Properties Under Phase Transitions // *IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series*. 2019. V. 1172. P. 1–6.