

ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
АРХИТЕКТУРНО–СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ГУЖАКОВСКАЯ КРИСТИНА ПЕТРОВНА

**ВЛИЯНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКОГО ДИАПАЗОНА НА НИЗКО- И  
ИНФРАНИЗКОЧАСТОТНЫЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК  
МОНОКРИСТАЛЛА–РЕЛАКСОРА SBN–75**

(Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния)

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата физико–математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико–математических  
наук, доцент Бурханов А.И.

Волгоград – 2014

ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИОБАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ КАК ПРЕДСТАВИТЕЛЯ КИСЛОРОДНО-ОКТАЭДРИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ. РЕЛАКСОРНОЕ СОСТОЯНИЕ. МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ .....	11
1.1. Микроструктурные исследования .....	11
1.2. SBN как сегнетоэлектрик, обладающий релаксорными свойствами.....	17
1.2.1. Сегнетоэлектрические свойства.....	17
1.2.2. Термическое расширение SBN .....	19
1.2.3. Влияние легирования на свойства SBN .....	22
1.2.4. Диэлектрические свойства в сильных полях.....	25
1.2.5. Доменная структура SBN .....	27
1.2.6. Оптические свойства.....	33
1.2.7. Фоторефрактивные и фотоэлектрические свойства .....	38
1.3. Основные модели, описывающие поведение физических свойств в релаксорах .....	46
1.3.1. Модель флуктуации состава (Исупова В.А. – Смоленского Г.А.).....	47
1.3.2. Модель суперпараэлектрического состояния.....	50
1.3.3. Стекольный характер поведения поляризации .....	51
1.3.4. Модель локализации зарядов на дефектных уровнях .....	55
Выводы .....	60
ГЛАВА 2. ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ...	62
2.1. Экспериментальные установки для исследования диэлектрического отклика образцов.....	62
2.2. Режимы измерений.....	72
2.3. Образцы .....	76
ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ НИЗКО- И ИНФРАНИЗКОЧАСТОТНОГО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА МОНОКРИСТАЛЛА SBN-75 + Cr В СЛАБЫХ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПОЛЯХ.....	78

3.1. Частотно-температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(\nu, T)$ и диэлектрических потерь $\epsilon''(\nu, T)$ .....	78
3.2. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(\nu)$ и диэлектрических потерь $\epsilon''(\nu)$ .....	81
3.3. Проверка выполнимости закона Кюри-Вейсса и квадратичной зависимости для диэлектрического отклика материалов SBN-75 и SBN-75 + Cr .....	86
3.4. Влияние освещения на характер диэлектрического отклика в монокристалле SBN-75 + Cr.....	91
3.4.1. Температурные зависимости $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ при воздействии освещения. 91	
3.4.2. Поведение кинетики диэлектрической проницаемости при освещении. 96	
3.4.3. Сравнение поведения кинетики диэлектрической проницаемости и фототока в SBN-75 + Cr .....	98
3.4.4. Влияние освещения на процессы диэлектрического старения материала SBN-75 + Cr.....	107
3.5. Выводы .....	111
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ И ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В SBN-75 + Cr.....	113
4.1. Петли диэлектрического гистерезиса.....	113
4.2. Температурно-амплитудные зависимости эффективной диэлектрической проницаемости $\epsilon'_{\text{эфф}}(T, E)$ .....	117
4.3. Дифференциальная диэлектрическая проницаемость.....	120
4.4. Влияние освещения на поведение реверсивных зависимостей монокристалла SBN-75 + Cr.....	125
4.5. Влияние старения на характер реверсивных зависимостей в условиях воздействия освещения на образец .....	127
4.6. Выводы .....	130
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	133
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	135
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Принципиальная электрическая схема моста инфранизкой частоты .....	156

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Принципиальные схемы составных блоков модифицированной схемы Сойера-Тауэра.....	157
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Принципиальная электрическая схема термостабилизатора.	158

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы

В настоящее время активно развивается направление, связанное с изучением свойств релаксорных сегнетоэлектриков в силу их перспективности в современном приборостроении. Одним из представителей таких материалов является система ниобата бария-стронция (SBN). Данная система интересна как оптический материал, где возможна голографическая запись, динамическая голографическая интерферометрия, использование в оптических голографических усилителях.

Большие возможности для фундаментальных исследований и практического применения монокристаллов  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN-x) обусловлены сильным влиянием примесей на их физические свойства, а также тем фактом, что SBN является весьма фоточувствительным материалом. Поэтому исследование свойств SBN при влиянии таких внешних воздействий, как температура, электрическое поле, излучение, является важной задачей, как в плане расширения технического применения, так и в фундаментальном аспекте изучения проблем размытых фазовых переходов (РФП).

Из-за неупорядоченности структуры релаксоров процессы релаксации физических свойств в такого рода материалах, как правило, существенным образом зависят от предыстории материала. Надо отметить, что природа поведения релаксорных материалов остается неясной до конца. При добавлении примеси хрома на диэлектрические свойства ниобата бария-стронция сильное влияние оказывает его дефектная структура. Исследование дефектной структуры наиболее информативно можно проводить с помощью инфранизкочастотной (ИНЧ) и низкочастотной (НЧ) диэлектрической спектроскопии. При этом воздействие различных типов излучений на диэлектрический отклик и эффекты последствия (эффекты памяти) в SBN также может особым образом проявляться в ИНЧ-НЧ диапазоне измерительных полей.

**Цель работы** заключалась в установлении закономерностей влияния излучения оптического диапазона на низко- и инфранизкочастотные диэлектрические и поляризационные свойства монокристалла SBN-75 с примесью хрома (0.01at.%Cr), общая формула  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ , при различной температурной и полевой предыстории.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **основные задачи**:

1. Исследование характера частотно-температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и коэффициента диэлектрических потерь в монокристаллах SBN-75 в области размытого фазового перехода при воздействии излучения оптического и ультрафиолетового диапазона;
2. Изучение влияния излучения оптического диапазона на характер протекания медленных процессов релаксации поляризации в монокристаллах SBN-75;
3. Исследование кинетики диэлектрического отклика монокристалла SBN-75+0.01at.%Cr и сравнение с кинетикой фототока под действием оптического и ультрафиолетового излучения;
4. Изучение влияния излучения оптического диапазона на процессы диэлектрического старения в SBN-75+0.01at.%Cr и сопровождающие процессы старения эффекты диэлектрической памяти в релаксаторах;
5. Изучение характера поляризационных и переполаризационных процессов в монокристалле SBN-75+0.01at.%Cr при температурах, соответствующих области размытого фазового перехода под действием излучения оптического диапазона.

### **Объекты исследований**

В качестве объектов исследований были выбраны монокристаллы ниобата бария-стронция с примесью хрома SBN-75+0.01at.%Cr, выращенные модифицированным методом Степанова старшим научным сотрудником Института общей физики Российской Академии Наук им. А.М. Прохорова,

доктором технических наук Л. И. Ивлевой. Данные монокристаллы являются материалами релаксорного типа.

При всей перспективности применения сегнеторелаксоров, в частности, материалов семейства SBN, несмотря на большое количество исследований, многие вопросы о поведении таких материалов при различных внешних воздействиях остаются открытыми. Примесь хрома заметно смещает температуру  $T_m$ , соответствующую максимуму диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'(T)$ , в область более низких температур. При этом основные характеристики материала, такие как, например, дисперсия диэлектрического отклика и электрооптические свойства становятся более выраженными в диапазоне так называемых «рабочих» температур. В свою очередь, это позволяет проводить детальные исследования долговременных процессов релаксации поляризации в материалах с размытым фазовым переходом. Все эти факторы и обусловили выбор отмеченного выше монокристалла-релаксора SBN-75+0.01at.%Cr.

### **Научная новизна**

1. Показано, что при воздействии излучения оптического и ультрафиолетового диапазона на монокристалл SBN-75+0.01at.%Cr значения параметров ИНЧ-НЧ диэлектрического отклика увеличиваются в области средней температуры размытого фазового перехода, а сама температура понижается;
2. Впервые получены экспериментальные данные, устанавливающие корреляцию процессов кинетики инфранизкочастотного диэлектрического отклика и фототока при воздействии излучения на монокристалл SBN-75+0.01at.%Cr;
3. Обнаружено появление на временных зависимостях фототока  $I(t)$  помимо основного максимума дополнительных аномалий в виде локальных максимумов, обусловленных влиянием поля объемного заряда, формирующегося под действием излучения на материал SBN-75+0.01at.%Cr;

4. Установлено, что при используемых в эксперименте интенсивностях излучения эффект полевой диэлектрической памяти, характерный для релаксоров типа SBN-75, полностью исчезает.

### **Практическая значимость**

Новые экспериментальные результаты и установленные закономерности влияния освещения на характер ИНЧ и НЧ диэлектрического отклика и поведение фототока в монокристаллах  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$  и  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6+0.01\text{at.}\%\text{Cr}$  позволяют существенно расширить имеющиеся сведения о физических свойствах материалов семейства ниобата бария-стронция. Данные о процессах переполаризации в условиях воздействия излучения малой мощности могут быть использованы при учете параметров элементов различных приборов в плане их возможного применения, например, в голографической записи или при создании сегнетоэлектрической памяти.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Экспериментальные результаты, устанавливающие влияние излучения оптического и ультрафиолетового диапазона на положение средней температуры размытого фазового перехода в монокристалле  $\text{SBN-75}+0.01\text{at.}\%\text{Cr}$ ;
2. Совокупность экспериментальных данных, определяющих влияние излучения оптического диапазона на поведение диэлектрического отклика монокристалла  $\text{SBN-75}+0.01\text{at.}\%\text{Cr}$  в слабых синусоидальных измерительных полях при одновременном воздействии на материал смещающего поля  $E_{\rightarrow}$ , не превосходящего коэрцитивное  $E_c$ ;
3. Поведение кинетики диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(t)$  на инфранизких и низких частотах и кинетики фототока  $I(t)$  в монокристалле  $\text{SBN-75}+0.01\text{at.}\%\text{Cr}$  при воздействии на образец излучения оптического и ультрафиолетового диапазона;



4. Экспериментальные результаты, устанавливающие влияние излучения оптического диапазона на характер процессов переполаризации в области размытого фазового перехода в монокристалле SBN-75+0.01at.%Cr;
5. Совокупность экспериментальных данных, определяющих влияние излучения оптического диапазона на долговременные процессы релаксации диэлектрической поляризации (старение, память) в монокристалле SBN-75+0.01at.%Cr.

### **Апробация работы**

Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались на: XVIII и XIX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков ВКС-18 (ВКС-18, 9-14 июня 2008 г. Санкт-Петербург; ВКС-19, 20-23 июня 2011, Москва); XXII Международной конференции «Релаксационные явления в твердых телах» (RPS-22, 14-18 сентября, 2010, Воронеж); Шестнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-16, Волгоградский государственный университет, г. Волгоград, 22-29 апреля 2010); 6th and 7th International Seminar on Ferroelastics Physics (ISFP-6, September 22-25, 2009, Voronezh; ISFP-7, September 10-13, 2012, Voronezh); Международных научно-технических конференциях «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного и оптоэлектронного приборостроения» (INTERMATIC – 2010, 2012, 2013, Москва); The International Workshop of Relaxor Ferroelectrics (IWRFF, Ioffe Physical Technical Institute, July 1-6, 2013, St. Petersburg);

### **Публикации**

В диссертационную работу включены результаты, опубликованные в 15 научных работах, в том числе 3 в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

### **Структура и объем**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка и 3 приложений. Общий объем диссертации

включает 158 страниц, 62 рисунка, 12 таблиц. Список литературы содержит 195 наименований.

# ГЛАВА 1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИОБАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ КАК ПРЕДСТАВИТЕЛЯ КИСЛОРОДНО-ОКТАЭДРИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ. РЕЛАКСОРНОЕ СОСТОЯНИЕ. МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

## 1.1. Микроструктурные исследования

Кислородно-октаэдрические сегнетоэлектрики (СЭ) делятся на два основных семейства: перовскитов и калий-вольфрамовых бронз. Общая формула для перовскитов может быть представлена в виде  $ABO_3$ . Место А может занимать одно- или двухвалентный металл, В – четырех- или пятивалентный металл. В целом кристалл можно представить в виде сцепленных через атомы кислорода О октаэдров  $BO_3$ , атомы А занимают пространства между октаэдрами. Данная структура представляет собой простую кубическую решетку с атомами А в вершинах куба, атомами кислорода в центрах граней и атомом В в центре куба (Рисунок 1.1).

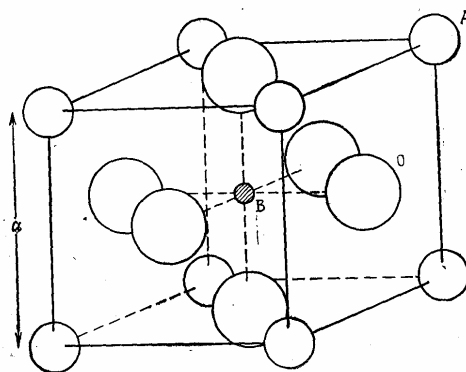


Рисунок 1.1. Структура кубического перовскита [1].

Впервые сегнетоэлектричество у веществ со структурой перовскита было открыто у  $BaTiO_3$ . Но данный материал не является простым сегнетоэлектриком типа смещения. Движение атомов вблизи фазового перехода из параэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое весьма ангармонично, поэтому описание его с помощью представлений о квазигармоническом

движении, развиваемых теорией сегнетоэлектриков типа смещения, вызывало затруднения.

Более простое поведение сегнетоэлектрических мягких мод характерно, например, для перовскитов  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$  и может быть описано с помощью теоретического подхода, разработанного для сегнетоэлектриков типа смещения [2].

У представителей семейства калий-вольфрамовых бронз кристаллическая решетка имеет искаженные тетрагональные элементарные ячейки, содержащие десять  $\text{VO}_6$  октаэдров, которые расположены вдоль полярной в сегнетоэлектрической фазе оси  $c$ . Элементарные ячейки таких веществ имеют размеры порядка  $12,5 \times 12,5 \times 4$  Å. Место атома В может занимать, например, Nb, либо Ta, Ti. На Рисунке 1.2 на примере ниобата бария-стронция показано как кислородные октаэдры сцеплены между собой атомами кислорода в трехмерный каркас таким образом, что образуют три типа каналов, простирающихся вдоль оси  $c$ .

Самые маленькие каналы – тригональные (С), тетрагональные (А1) – имеют среднее сечение, и самые большие – пентагональные (А2) (Рисунок 1.3). Каналы А1, А2, С могут быть заняты щелочными, щелочно-земельными и редкоземельными ионами в соотношении, определяемом электронейтральностью кристаллической решетки. Химическая формула одной элементарной ячейки может быть записана в виде  $[(\text{A1})_2(\text{A2})_4(\text{C})_4][(\text{B1})_2(\text{B2})_8]\text{O}_{30}$ .

Структура вольфрамовых бронз имеет слоевой тип, в котором кислородные атомы образуют слегка деформированные слои с координатами  $z \approx 0$  и  $1/2$ . Атомы В расположены в слоях с координатами  $z \approx 0$  и  $1/2$ , атомы А – в слоях с  $z \approx 1/4$ .

Примером структуры такого типа является представленный ниже ниобат бария-стронция  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , при  $0.25 \leq x \leq 0.75$ .

В параэлектрической фазе данные материалы содержат зеркальные плоскости, перпендикулярные оси  $c$ , все атомы располагаются в плоскостях  $z = 0$  и  $1/2$ . Симметрия решетки  $4/mmm$ . Смещение атомов металла относительно кислородных плоскостей вызывает спонтанную поляризацию.

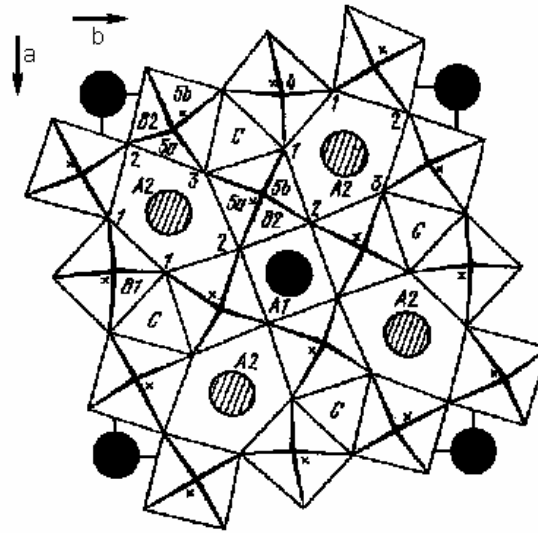


Рисунок 1.2. Вид структуры SBN в плоскости  $ab$ . Черными кружками отмечены предпочтительные положения ионов Sr ( $z=1/2$ ), заштрихованными – положения, статистически занимаемые ионами Ba и Sr ( $z=1/2$ ). Цифрами 1–5 и крестиками обозначены положения ионов O в октаэдрах [3].

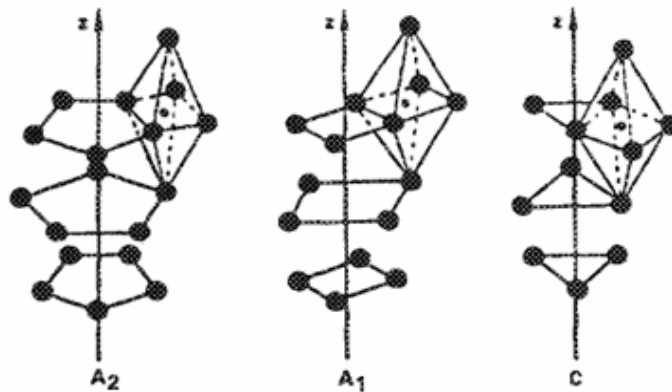


Рисунок. 1.3. Структурные каналы трех типов: треугольные – C, тетрагональные – A1 и пентагональные – A2 [4].

При реполяризации атомы металла переходят через зеркальные плоскости – слои атомов кислорода. Таким образом, семейство калий-вольфрамовых бронз относится к сегнетоэлектрикам типа смещения [5].

Для ниобата бария-стронция (SBN) структурные исследования [6-9] показывают, что треугольные каналы C имеют самое узкое сечение и остаются не занятыми, каналы тетрагонального сечения A1 средние по диаметру и заполнены

только атомами Sr, самые крупные пентагональные каналы A2 заполнены атомами Ba и Sr. Кристаллы SBN-x ( $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) существуют в следующем диапазоне концентраций  $0.2 \leq x \leq 0.8$  [6-9] с тетрагональной структурой и пространственной группой симметрии P4bm.

В работе [6] был исследован кристалл  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.27}\text{Nb}_2\text{O}_{5.78}$ . Показано, что атомы Ba расположены в пентагональных каналах с вероятностью 34.4%. Эти же четырехкратные положения занимают атомы Sr с вероятностью 50.3%. Заселение данной позиции статистическое и в сумме дает 84.7%. Остальной Sr расположен в двукратных позициях тетрагональных каналов, заселяя их с вероятностью 82.2%.

В [7] при рентгеноструктурном исследовании SBN-33 было показано, что атомы Ba расположены только в пентагональных каналах с вероятностью 84.0%, а атомы Sr только в тетрагональных с вероятностью 70.5%, то есть атомы Ba и Sr полностью разделены.

Для SBN-61 в [8] установлено, что атомы Sr заселяют тетрагональные каналы с вероятностью 72.5%. Остальной Sr и атомы Ba расположены в пентагональных каналах. Обнаружено расщепление позиций атомов Sr и Ba в широких (пентагональных) каналах. Атомы Ba находятся в четырехкратных позициях на плоскостях симметрии зеркального отражения  $m$  с вероятностью 48.7%. Атомы Sr смещены от этих плоскостей на  $0.292(1) \text{ \AA}$  в восьмикратные позиции. Sr расположен с обеих сторон от плоскостей симметрии и заселяет эти положения с вероятностью 20.2%. Общая вероятность заселения атомов Ba в плоскости и атомов Sr над и под плоскостью симметрии составляет 89.1%. Расстояния между атомами Sr и Ba равны  $0.305(1) \text{ \AA}$ .

Важно отметить влияние предыстории на различное распределение атомов Sr. Так в [9] показано, что после отжига порошкового материала SBN-50 заселенность позиций в тетрагональных каналах увеличилась от 54.1 до 61.9%, а в пентагональных уменьшилась соответственно от 36.5 до 32.6%. При этом заселенность пентагональных каналов Ba после отжига не изменилась.

Рисунок 1.4 иллюстрирует структуру SBN-75 согласно [10].

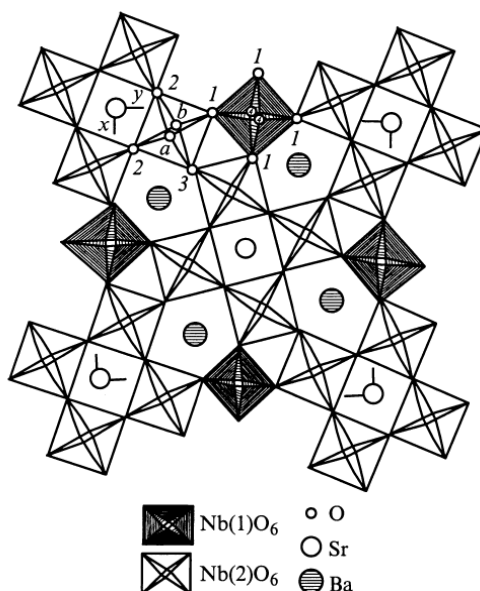


Рисунок 1.4. Проекция структуры  $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$  на координатную плоскость  $xy$  [10].

Весь Ba расположен в пентагональных каналах с вероятностью 30.9%. Sr в данных каналах смещен из плоскости симметрии  $m$  на расстояние  $0.255(1) \text{ \AA}$ , располагаясь над и под плоскостью симметрии с вероятностью 28.6%. Остальной стронций находится в тетрагональных каналах с вероятностью заселения 71.5%. Как и для SBN-61 [8] в данной работе показано, что атомы Sr в пентагональных каналах смещены относительно атомов Ba (расщепление позиций атомов Ba и Sr) и точечная симметрия занимаемых ими позиций различна. Проведена численная оценка отклонения атомов Nb от центра координирующих их кислородных октаэдров.

Два вида атомов кислорода O4 и O5 занимают свои позиции A и B с вероятностью 50% (Рисунок 1.5). Октаэдры Nb(1) и Nb(2), располагающиеся вдоль оси  $c$  разупорядочены. Разупорядоченность и приводит к размытию фазового перехода в данных материалах.

В Таблице 1.1 приведены данные по расстояниям смещений атомов Nb из центров октаэдров (ацентричность октаэдра). Видно, что ацентричность обоих октаэдров уменьшается по мере увеличения содержания Sr.

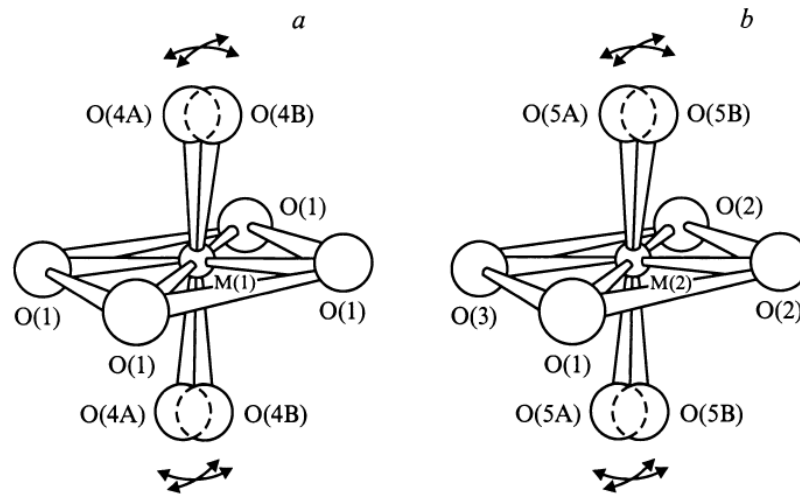


Рисунок 1.5. Кислородное окружение атомов Nb(1) – (a) и Nb(2) – (b) в структуре (Sr, Ba)Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и разупорядоченное положение атомов O(4) и O(5) [10].

Таблица 1.1. Зависимости от состава SBN ацентричности Nb(1)- и Nb(2)-октаэдров и оптических свойств соответствующих соединений [10].

Состав	$\Delta[\text{Nb}(1)\text{-O}]$ , Å	$\Delta[\text{Nb}(2)\text{-O}]$ , Å	$d_{33}$ , $10^9$ , CGSE	$n_e$	$\Delta n$
SBN-0.33	0.35	0.28	38	2.303	0.54
SBN-0.61	0.3	0.19	22	2.324	0.3
SBN-0.75	0.13	0.1	17	2.343	0.13
SBN-0.73	0.11	0.15			

где  $d_{33}$  – компонента тензора квадратичной оптической восприимчивости,  $n_e$  – коэффициент преломления необыкновенного луча (необыкновенный показатель преломления),  $\Delta n$  – показатель дупреломления.

В [11] проведена оценка связи ацентричности NbO<sub>6</sub>-октаэдров. Выявлено, что компонента  $d_{33}$  определяется разностью расстояний Nb-O в NbO<sub>6</sub>-октаэдрах.



## 1.2. SBN как сегнетоэлектрик, обладающий релаксорными свойствами

### 1.2.1. Сегнетоэлектрические свойства

Поведение диэлектрической проницаемости SBN в зависимости от частоты представлено на Рисунок 1.6 [12]:

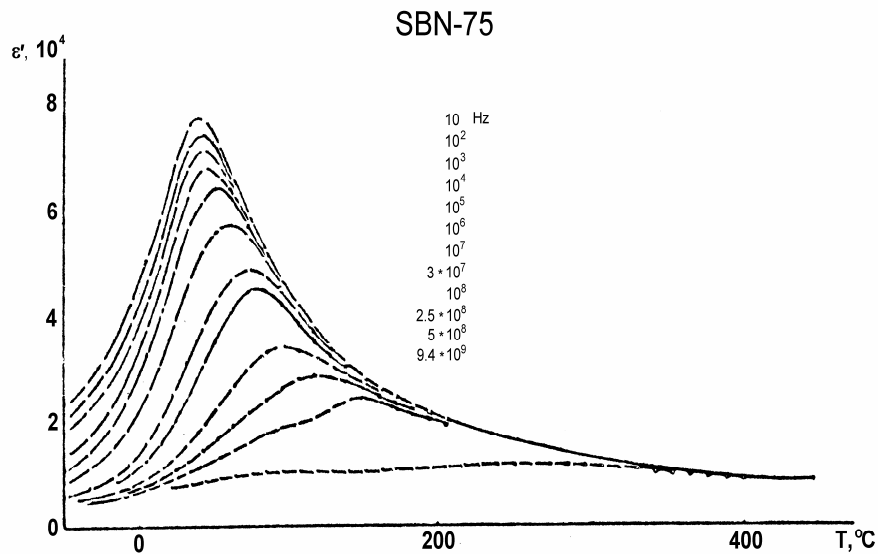


Рисунок 1.6. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости на различных частотах [12].

Помимо уменьшения максимума диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и сдвига его к более высоким температурам с повышением частоты, что характерно для релаксоров, здесь (Рисунок 1.6) можно выделить еще один максимум на частоте 0.5 и 9.4 ГГц. Аналогичное поведение отмечалось для нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$  [12]. В данном материале также был выделен второй максимум на частоте на 0.1 ГГц, который связан с переходом параэлектрическая – несоразмерная фаза или несоразмерная – сегнетоэлектрическая фаза. Это позволяет предполагать [12], что аналогичные процессы происходят в кристалле SBN-75.

Увеличение соотношения Sr/Ba приводит к уменьшению температуры фазового перехода, его размытию и усилению релаксорных свойств [1, 5, 13, 14]. Релаксорные свойства связаны с микроскопическим разупорядочением

структуры, которое, в свою очередь, связывалось с разупорядочением катионов Sr и Ba по двум структурным позициям [13, 14] тетрагонального канала. Авторы работы [10] предполагают, что заселенность тетрагонального канала слабо зависит от состава и релаксорные свойства связаны прежде всего с заселением атомами Ba и Sr пентагональных каналов. При уменьшении концентрации атомов Sr упорядочение возрастает, что приводит к уменьшению размытия фазового перехода и релаксорных свойств материала.

На Рисунке 1.7 представлены результаты измерения диэлектрической проницаемости для различных составов SBN [3] (в [3] используется обозначение состава  $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$  вместо общепринятого  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ). Видно, что при уменьшении концентрации Sr фазовый переход становится более четким, температура максимума  $T_m$  диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  сдвигается в сторону более высоких температур. В [15] при увеличении концентрации Ba фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую становится менее размытым, при этом температура Кюри состава  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  увеличивается при уменьшении содержания Sr от  $T_c \approx 50^\circ\text{C}$  для значения  $x = 0.75$  до  $T_c \approx 250^\circ\text{C}$  для  $x = 0.25$ . Самый четкий фазовый переход наблюдается в составе  $Sr_{0.33}Ba_{0.67}Nb_2O_6$ , где реализуется наиболее упорядоченное катионное размещение [16]. В целом авторы [16] отмечают, что твердые растворы ниобата бария-стронция имеют наиболее упорядоченную структуру в отношении размещения в решетке ионов Ba и Sr при соотношении концентрации компонентов твердого раствора  $SrNb_2O_6$  и  $BaNb_2O_6$  равного 1:2.

Неупорядоченность структуры определяет релаксорные свойства материала [17, 18]. В результате неупорядоченности размещения ионов Ba и Sr элементарные ячейки становятся неидентичными и параметры, определяющие свойства кристалла (например, локальные температуры Кюри), меняются от одной ячейки к другой, что приводит к расширению фазового перехода и появлению значительной дисперсии  $\epsilon^*$ .

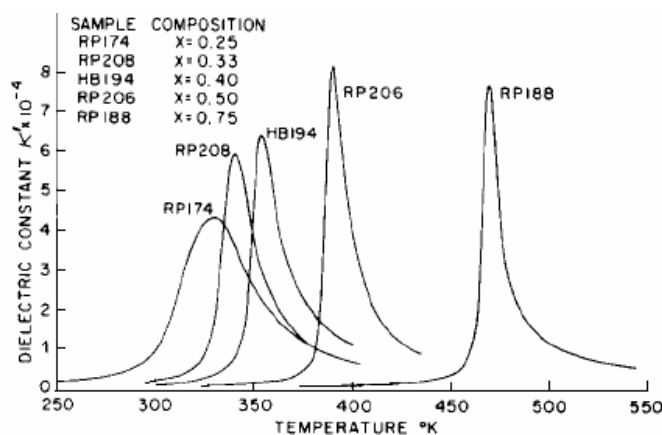


Рисунок 1.7. Зависимость от композиционного состава диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  однодоменного кристалла  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$  на частоте 1 кГц [3].

Значения диэлектрической проницаемости, измеренные вдоль кристаллографических осей **a** и **c**, сильно отличаются. Величина  $\epsilon'_c$ , измеренная вдоль полярной оси **c** достигает весьма больших значений, в то время как значения  $\epsilon'_a$ , измеренные вдоль оси **a**, перпендикулярно оси **c** существенно ниже [14, 15, 19, 20]. Так, например, в [21] для состава SBN-61 приведены температуры максимума диэлектрической проницаемости и их абсолютные значения вдоль двух кристаллографических осей (Таблица 1.2).

Таблица 1.2. Температуры максимумов и абсолютные значения  $\epsilon'_c(\omega)$  и  $\epsilon'_a(\omega)$  [21]

Кристалл	$T_c$ (2 kHz)	$\epsilon'_c$ (2 kHz)	$T_a$ (796 Hz)	$\epsilon'_a$ (796 Hz)
SBN-61	~ 341 К	50900	~ 88 К	530

### 1.2.2. Термическое расширение SBN

В [16] было исследовано термическое расширение кристаллов SBN вдоль оси **c** в области сегнетоэлектрического фазового перехода. Показано, что в полярной фазе при температурах выше комнатных для системы твердых растворов  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  в диапазоне концентраций  $0.18 \leq x \leq 0.75$  имеет место

отрицательный коэффициент линейного термического расширения  $\alpha(T)$ , кроме  $\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , у которого  $\alpha(T)$  становится отрицательным при  $T > 100^\circ\text{C}$ . При низких температурах (до  $-190^\circ\text{C}$ ) существует область температур, в которой  $\alpha(T)$  данных кристаллов положителен, например, для  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$   $\alpha(T) > 0$  ниже  $-80^\circ\text{C}$ . В неполярной фазе, при температурах, отдаленных от фазового перехода, кристаллы имеют положительные значения  $\alpha(T)$ .

В [22] отмечается неравномерное термическое расширение вдоль осей **a** и **c** в кристалле SBN-75 (Рисунок 1.8). Рентгеноструктурные исследования показали отрицательное термическое расширение вдоль оси **c**, а расширение вдоль оси **a** положительно на всем интервале температур. При этом объем элементарной ячейки увеличивается в исследуемом температурном интервале (Рисунок 1.9).

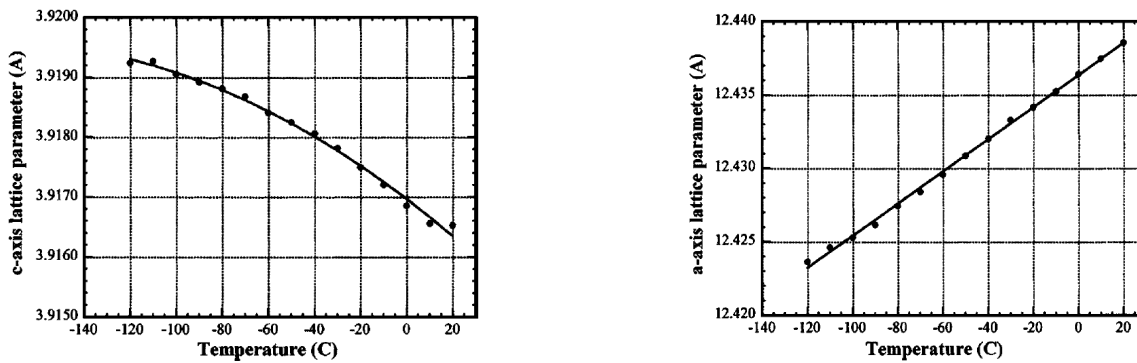


Рисунок 1.8. Изменение **c** и **a** параметров решетки SBN-75 в зависимости от температуры [22].

В другой работе [23] исследовался тот же кристалл SBN-75 при более высоких температурах. Показано, что при температурах, близких к температуре Кюри и выше, отрицательное тепловое расширение вдоль оси **c** меняется на положительное (Рисунок 1.10).

Изменение параметра решетки **a**, как функции от температуры, показано в виде изменения наклона кривой вблизи температуры Кюри (Рисунок 1.10). Данные результаты могут указывать на наличие фазового перехода второго рода вблизи температуры Кюри.

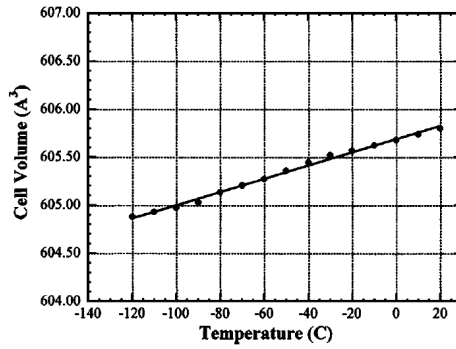


Рисунок 1.9. Изменение объема тетрагональной ячейки SBN-75 в зависимости от температуры [22].

При этом температура Кюри, определенная из дифракционных пиков, где её значение  $90^{\circ}\text{C}$ , существенно превышает температуру  $T_m$ , фиксируемую на низких частотах (Рисунок 1.6).

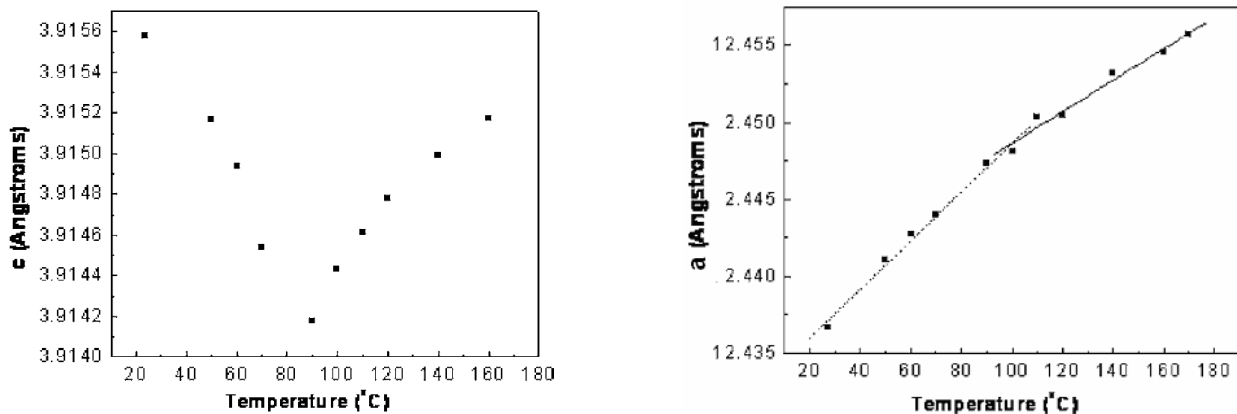


Рисунок 1.10. Изменение  $c$  и  $a$  параметров решетки тетрагональной ячейки SBN-75 в зависимости от температуры [23].

Согласно [3] в случае SBN структура состоит из двух независимых октаэдров  $\text{NbO}_6$ , объединенных узлами кислорода в трехмерную сеть. Расстояния между атомами Nb выше и ниже атомов кислорода в цепи вдоль оси  $c$  отличаются друг от друга. Таким образом, отрицательное температурное расширение вдоль оси  $c$  в SBN-75 может быть приписано сдвигу точек расположения Nb из центра кислородного октаэдра и неупорядоченности в цепочках вдоль оси  $c$ , которые соединяют два типа Nb-содержащих октаэдров. Результатом теплового движения атомов Nb перпендикулярно O-Nb-O соединениям является уменьшение в

расстоянии О-О вдоль оси  $c$ , которое, в свою очередь, приводит к отрицательному тепловому расширению.

Подобное поведение параметров решетки  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  показано в работе [24] (Рисунок 1.11).

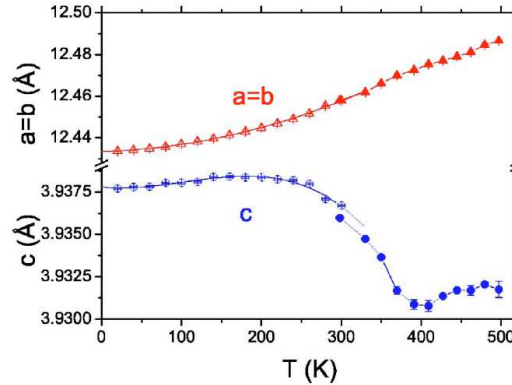


Рисунок 1.11. Изменение параметров  $a$  и  $c$  тетрагональной решетки SBN-61 в зависимости от температуры [24].

Параметр  $a$  возрастает на всем интервале температур, кривая параметра  $a$  меняет свой наклон при температуре выше 300 К. Значения параметра  $c$  начинают уменьшаться при температуре от 200 К до 400, а затем снова возрастают выше 400 К. Также показано, что структурные изменения, связанные с высокотемпературным фазовым переходом при  $T_c \approx 350$  К берут свое начало уже при температуре 200 К, низкотемпературные аномалии при  $T < 100$  К могут быть обусловлены несоразмерной модуляцией и поворотами кислородных октаэдров [24].

Авторами [25] отмечено, что в направлении оси  $a$  в области фазового перехода заметных аномалий термического расширения кристалла SBN не обнаружено.

### 1.2.3. Влияние легирования на свойства SBN

Добавление примесей редкоземельных элементов в структуру SBN существенно изменяет свойства материала. Например, легирование SBN-61 примесями La [25], Tb [26], Ce [27, 28] так же как и увеличение соотношения

Sr/Ba приводит к уменьшению  $T_m$  (Таблица 1.3), а также возрастанию пьезокоэффициентов [25] и электрооптических коэффициентов SBN-61:Ce [29]. В работе [30] проведено исследование влияния примесей Nd, Yb, Tm и комбинированного легирования на свойства SBN-61 (Таблица 1.3).

Таблица 1.3. Влияние примесей редкоземельных металлов на температуру фазового перехода кристаллов SBN-61 [30] (1 kHz).

Кристалл	Концентрация примеси		$T_{max}$ °C, (1 kHz)	$\Delta T_{max}$ °C, на 1 at.% примеси
	в расплаве, wt.%	в кристалле, at.%		
SBN-0.75			48	
SBN-0.61			83	
SBN-0.61 : Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	1.4	54-56	18
SBN-0.61 : Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	1.4	58-60	17-18
SBN-0.61 : La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	0.9	61	22
SBN-0.61 : CeO <sub>2</sub>	0.4	0.66	63	
SBN-0.61 : CeO <sub>2</sub>	1.6	2.1	27-30	25
SBN-0.61 : La + Ce	1 + 0.01		35-37	
SBN-0.61 : Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.6	2.6	62	7
SBN-0.61 : Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0		70	≤ 10

Показано, что добавление этих примесей весьма сильно понижает температуру фазового перехода SBN-61, для некоторых редкоземельных элементов достигает 20°C на 1 at.% примеси в кристалле (Таблица 1.3). При этом значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ , пьезо- и электрооптические коэффициенты значительно увеличиваются при легировании Yb, Tm, La+Ce (Таблица 1.4). Тем самым легирование является способом оптимизации свойств SBN. Например, при

увеличении содержания Sr от 61 до 75 at.% уменьшает температуру  $T_m$  с 80°C до 40-50°C [1, 5] (Таблицы 1.3, 1.4), тех же результатов можно добиться добавлением примеси редкоземельных элементов всего 1-2 at.%. Примесь La + Ce приводит к заметному увеличению значений диэлектрической проницаемости.

Таблица 1.4. Параметры кристаллов SBN беспримесных и с примесью редкоземельных элементов при комнатной температуре [30].

Кристалл (концентрация примесей в расплаве приведена в wt.%)	$\epsilon_{33}$ (1 kHz)	$d_{33}$ , C/N, $10^{-12}$	$r_{33}$ , pm/V	$V_{\lambda/2}$ , V
SBN-0.75	3500		770	80
SBN-0.61	800	140	250	250
SBN-0.61 : 0.4%CeO <sub>2</sub>	1500	190	330	
SBN-0.61 : 0.5%Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2000			180
SBN-0.61 : 2.6%Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2500	210		130
SBN-0.61 : 1%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1800			160
SBN-0.61 : (1%La + 0.01%Ce)	6000			130
SBN-0.61 : (1%La + 0.1%Ce)	8000			$\leq 100$

здесь  $d_{33}$  - пьезокоэффициент,  $\epsilon_{33}$  - диэлектрическая проницаемость,  $r_{33}$  - коэффициент линейного электрооптического эффекта,  $V_{\lambda/2}$  - полуволновое напряжение.



### 1.2.4. Диэлектрические свойства в сильных полях

В данном разделе представлены результаты исследования диэлектрического отклика SBN при подаче на образец сильного измерительного поля, например, когда исследовались поляризационные свойства материала.

На Рисунке 1.12 [31] представлены петли диэлектрического гистерезиса (ПГ) для монокристалла SBN–75, измеренные на частоте 0.1 Гц и температуре  $T \approx 0$  °С. Установлено, что если после отжига образца при температуре  $T \approx 2T_m$  сначала медленно его охладить до низких температур ( $\sim 0$ °С), а затем на инфранизкой частоте (0.1 Гц) измерить ПГ, то возникают петли с очень высокой прямоугольностью и высокими значениями  $P_S$  (Рисунок 1.12 (I)). Полученные при анализе этих петель значения  $P_S$  близки к данным, рассчитанным по методу Абрахамса [32] ( $\sim 30$  мкКл/см<sup>2</sup>), и больше, чем значения  $P_S$  ( $\sim 10$  мкКл/см<sup>2</sup>) у других авторов [3, 33]. Такое различие в определении  $P_S$  в [31] связано с тем, что циклирование поля при низких температурах вызывает резкое уменьшение поляризации с каждым циклом. Как показано на Рисунке 1.12 (I), достаточно 1 мин. тренировки при 50 Гц, чтобы поляризация образца уменьшилась почти в 5–6 раз. Такое поведение ПГ характерно для релаксорных сегнетоэлектриков.

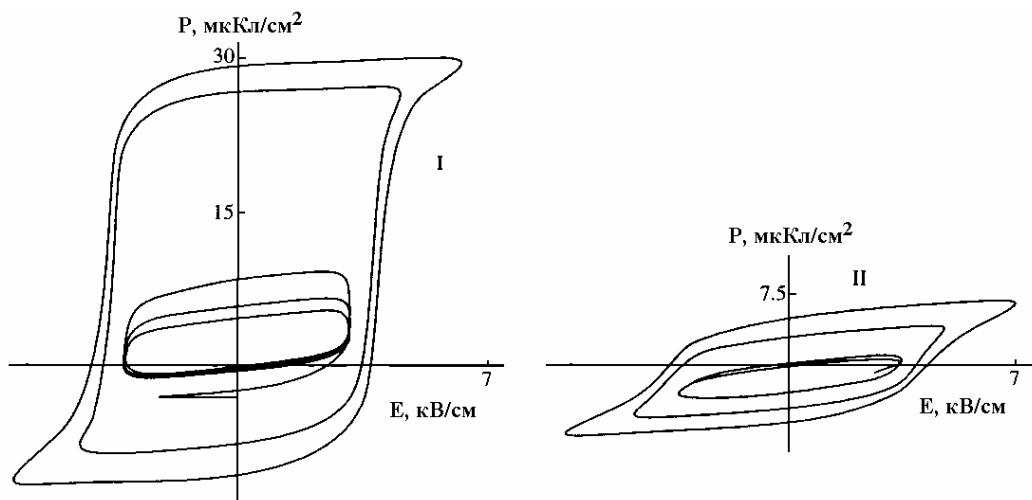


Рисунок 1.12. Петли диэлектрического гистерезиса монокристалла  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$  при различных амплитудах поля на частоте 0.1 Гц. Измерения проведены при  $T \approx 0$  °С сразу после охлаждения образца (I) и после тренировки (II) в поле 7 кВ/см и частоте 50 Гц [31].

Следующей особенностью поведения ПГ в релаксорах, в том числе и в SBN, является то, что при  $T \approx T_m$  и больших полях  $E_0$  форма ПГ начинает становиться похожей на двойную ПГ (Рисунок 1.13), как это было показано на SBN-61 в [34].

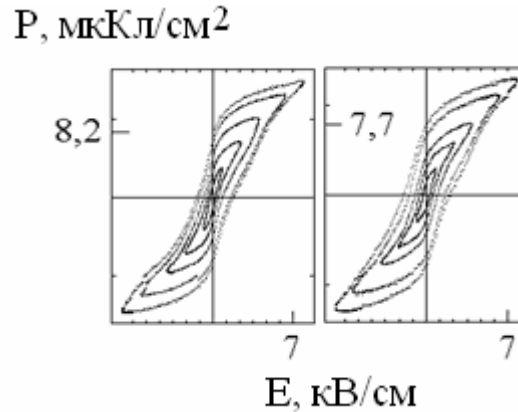


Рисунок 1.13. ПГ для состава SBN-61, амплитуда измерительного поля 7 кВ/см [34].

Подобное поведение отмечено позже в [35], [36] (Рисунок 1.14). Из рисунка видно, что первые несколько циклов петли представляют собой незамкнутые и не совпадающие траектории с уменьшающейся от одного цикла к другому амплитудой. Возможной причиной такого поведения может быть следующее. В результате разупорядочения локальная энергия становится асимметричной двухминимумной функцией поляризации, которая в том числе зависит от приложенного и внутреннего поля  $E_i$ . Если внешнее поле  $E=0$ , то одни части кристалла находятся в стабильных состояниях, а другие – в долгоживущих метастабильных, отвечающих глубоким и мелким минимумам с свободной энергии  $F$  соответственно. При включении медленно меняющегося поля  $E$  барьеры уменьшаются и термоактивационный переход в стабильные состояния ускоряется. Обратный переход практически невозможен, некоторые области переходят в состояния с глубокими минимумами и не участвуют в переполаризации внешним полем той же амплитуды  $E$ , амплитуда поляризации  $P$  уменьшается.

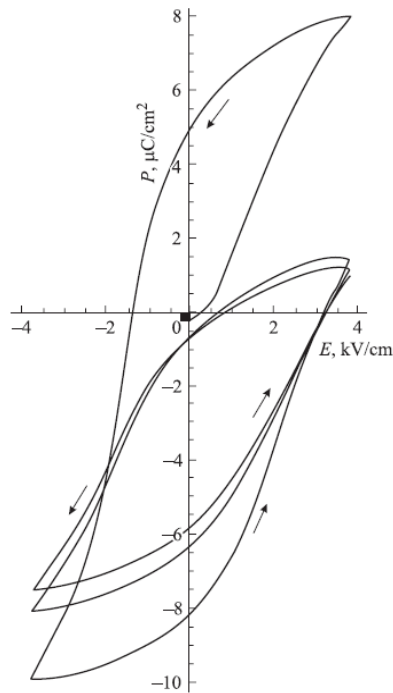


Рисунок 1.14. Квазистатическая петля (в переменных полях с частотой не более  $10^{-4}$  Hz) диэлектрического гистерезиса релаксора SBN-61 с примесью La и Ce при  $T = 293$  K [35].

### 1.2.5. Доменная структура SBN

В ранних работах по изучению кристаллов SBN доменная структура была исследована с помощью методов травления и декорирования [37].

Для декорирования использовались сколы, полученные при раскалывании кристаллической булы перпендикулярно оси **c**. Сравнение структуры поверхности скола с доменной структурой ТГС, исследованной с помощью декорирования в [38], показало, что линзо- и сигарообразная форма областей кристалла SBN (несколько десятков микрон) подобна по форме доменам в ТГС. При этом в SBN они вытянуты в направлении сегнетоэлектрической оси.

Как отмечено в [5] доменная структура SBN весьма нестабильна, помимо внешних воздействий, она изменяется также и в отсутствие воздействий, с течением времени (так называемый эффект «старения»).

Это особенно выражено при низком содержании бария ( $1 - x \leq 0.4$ ) в SBN, где существует неустойчивая доменная структура при комнатной температуре,

когда даже небольшие колебания температуры приводят к частичной деполяризации материала [3, 39]. Введение примесей редкоземельных элементов, например La, при такой концентрации бария устраняет частичную деполяризацию, монодоменность сохраняется длительное время.

В то же время, например, в [40] при избирательном травлении SBN не выявлено доменной структуры, характерной для родственных соединений  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  (доменные границы не имеют формы спиралей и концентрических окружностей).

В [5] доменная структура SBN была выявлена при изучении механизма переполаризации кристалла под действием поля (Рисунок 1.15). На Рисунке 1.15 видны домены одного знака, вкрапленные в доменную область другого.

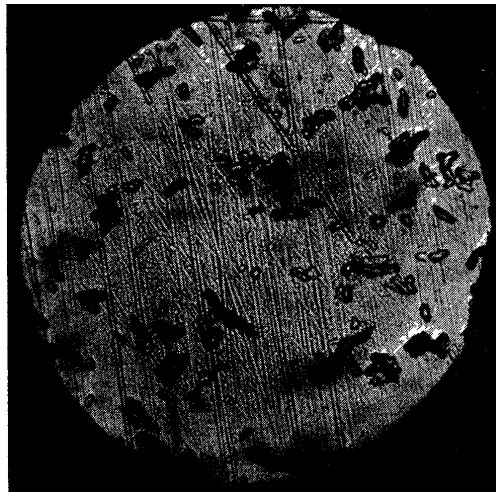


Рисунок 1.15. Микрофотография доменной структуры SBN-75 (увеличение  $\times 156$ ) [5].

В более поздних работах были выявлены размеры и форма доменов. Для кристаллов SBN характерны иглообразные домены – четырехгранные пирамиды с поперечным сечением порядка нескольких микрометров, длиной до 0.2 – 0.5 мм и углом при вершине порядка  $0.5^\circ$  [41-43]. При приложении поля преобладает их фронтальное прорастание, а стадия бокового движения доменных стенок и «слипания» доменов выражена слабо [41].

В работе [44] при исследовании методом  $90^\circ$  рассеяния света на доменах было выявлено, что при приложении поля в СЭ фазе зарождение и прорастание доменов происходит преимущественно у отрицательного электрода в большом интервале полей  $E > E_c$ , то есть там наблюдается максимальная остаточная доменная плотность и минимальная величина электрооптических коэффициентов  $r_{ij}$ .

Доменная структура кристалла SBN, допированного Eu (Рисунок 1.16) или Rh была показана в [45, 46]. Установлено, что плотность распределения доменов вдоль полярной оси, полученная из изображений доменов, согласуется с распределением пьезоэлектрического коэффициента по всей толщине исследуемых кристаллов.

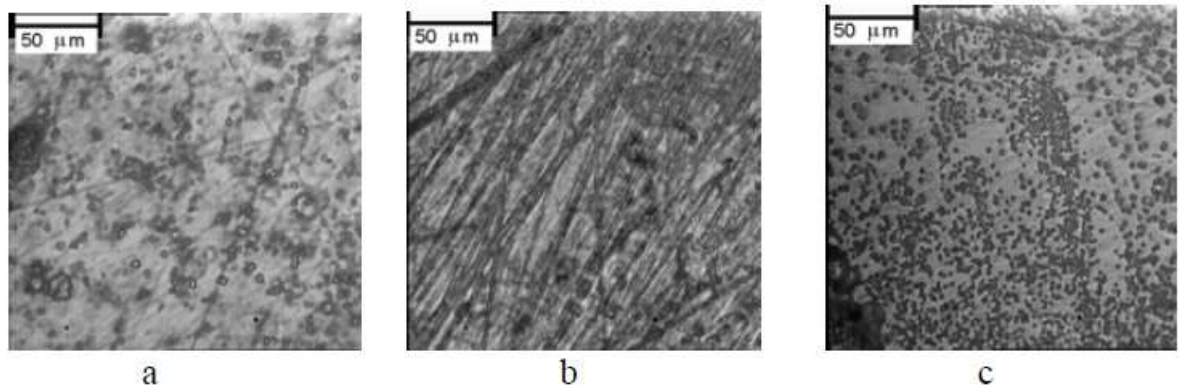


Рисунок 1.16. Травление образцов SBN:Eu (2000 ppm) (a, b) полярные срезы поляризованного образца: размеры соответствуют отрицательной (a) и положительной (b) частям вектора поляризации. Неполярный срез деполяризованного образца (c) [45].

В еще одной работе авторов [46] было проведено исследование реальной структуры SBN-61 с примесями Ce, Cr и Eu. Для нелегированного монокристалла доменная структура представляется в виде матрицы основного домена с включениями полидоменных областей (Рисунок 1.17).

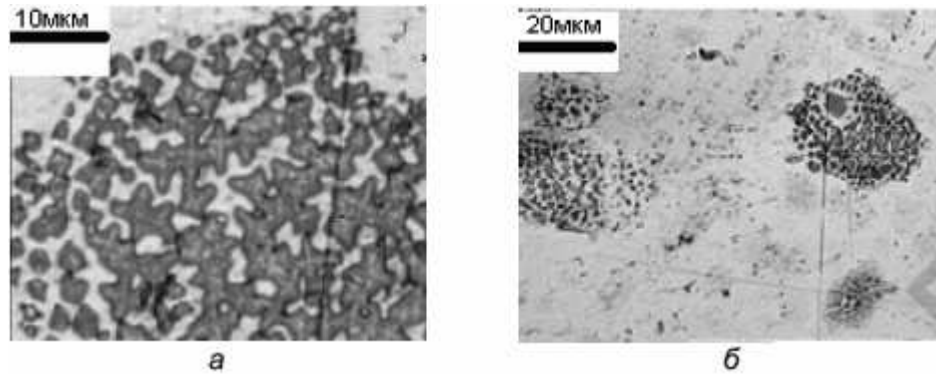


Рисунок 1.17. Доменная структура монокристалла SBN – 75, полученная путем травления: (а, б) – полярные срезы [46].

При легировании Cr доменная структура становится существенно меньше, чем для нелегированного (размер доменного порядка 1 мкм). Примесь Се доменную структуру практически не меняет, при этом отмечено наличие крупных областей с преобладающей ориентацией спонтанной поляризации (до 200 мкм), в которой визуализируется мелкая доменная структура (5 – 10 мкм). При легировании Eu доменная структура SBN существенно изменяется: отмечена крупная доменная структура (10 – 200 мкм), в то время как мелкая не обнаружена.

В работе [47] была изучена эволюция доменной структуры в монокристаллах SBN-61+0.22mol.%Ce при помощи оптической визуализации с одновременной регистрацией токов переключения. Показано, что в процессе переключения поляризации удается наблюдать лабиринтовые структуры, которые обусловлены локальным изменением коэффициента преломления при формировании микродоменов с заряженными доменными стенками. При этом данные структуры постепенно исчезают при дальнейшем переключении. Такое поведение объясняется как переход от начального состояния из нанодоменов через промежуточное состояние из микродоменов в конечное состояние из макродоменов. Оптически неоднородные области соответствуют областям, где происходит переключение, а однородные - где переключение еще не началось или уже закончилось.

В последнее время достаточно широко применяется такой метод создания и изучения микродоменной структуры, как метод атомно-силовой микроскопии

(АСМ) [48, 49, 50]. Так в [48] была произведена запись микродоменов методом АСМ при приложении к зонду постоянных напряжений 1- 10В в полидоменных образцах SBN-61. Зависимость площади доменов от напряжения и времени экспозиции представлены на Рисунке 1.18.

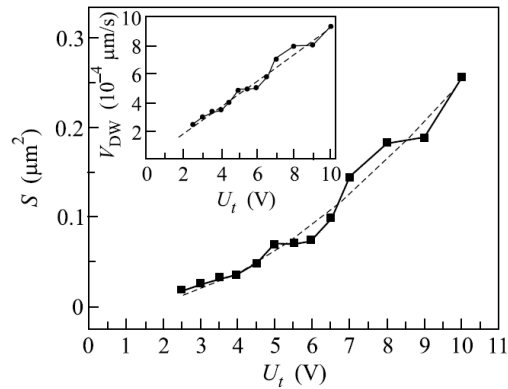


Рисунок 1.18. Зависимость площади домена от напряжения на острие зонда (время выдержки  $t=5$  мин), на вставке зависимость скорости бокового движения доменной стенки от напряжения [48].

Кинетика распада микродоменов качественно согласуется с кинетикой деполяризации твердых растворов SBN и может быть описана с помощью выражения [49]:

$$p(t) = (P_e - P(t)) / (P_e - P_0) = 1 / (1 + t/a)^n, \quad (1.1)$$

$P_0$  - начальная поляризация,  $P_e$  - неравновесная поляризация,  $P(t)$  - поляризация в момент времени  $t$ .  $P_e$ ,  $a$ ,  $n$  – свободные параметры.

Результаты исследований кинетики релаксации регулярных 1D и 2D микродоменных структур, созданных в SBN-61 с помощью АСМ, приведены в [50]. Показано, что время распада 2D структур (доменных квадратов) на порядки превышает времена распада 1D структур (линий и цепочек). При этом линии и цепочки на порядки более устойчивые, чем пространственно разрозненные домены. На Рисунке 1.19. представлены одиночные домены и доменные линии (1D структуры). Авторы отмечают, что ниобат бария-стронция является

привлекательным материалом с точки зрения «записи доменов», благодаря относительно низким коэрцитивным полям ( $E_c \approx 1-2$  кВ/см).

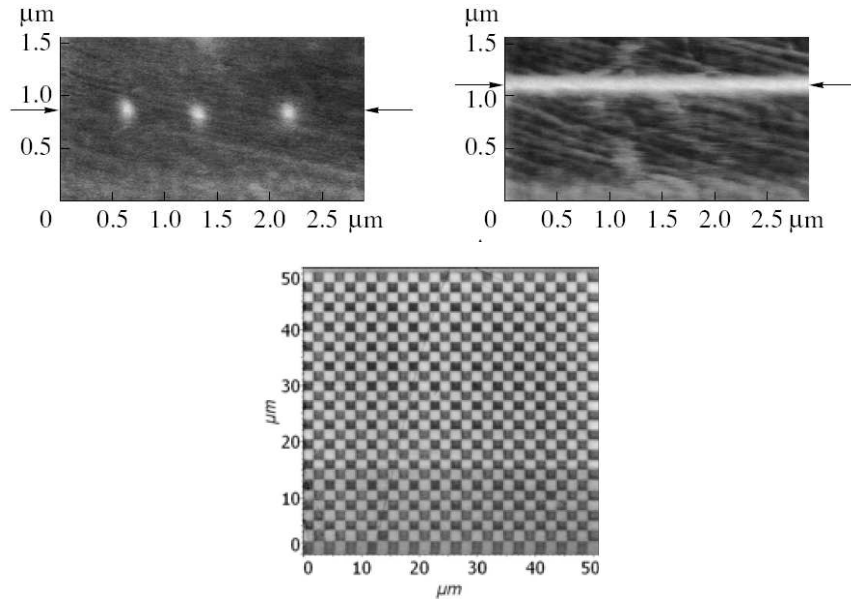


Рисунок 1.19. Одиночные домены, доменные линии (1D структуры) и доменные квадраты (2D структуры) в SBN-61 [50].

Исследование динамики разрушения доменов в одноосной релаксорной системе  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}_{3+}$  представлено в [51]. Доменная структура была исследована методом пьезоэлектрической силовой микроскопии. Эволюция естественных и искусственных доменов выше температуры фазового перехода  $T_c$  выявляет очень медленную релаксацию в деполяризованное многокластерное состояние. Это указывает на значительный пиннинг, обусловленный наличием случайных полей. Распределение размеров охлажденных ниже  $T_c$  в нулевом поле нанодоменов может быть описано степенным законом с экспоненциальной отсечкой:

$$N_D(A_D) \propto A_D^{-\delta} \exp(-A_D/A_0), \quad (1.2)$$

что согласуется с моделью Изинга [52, 53] в случайных полях. Здесь  $N_D$  – количество доменов на площади размером  $A_D \times A_D$ , показатель  $\delta = 1.53 \pm 0.13$ .

«Разрушение» домена, созданного в предшествующем процессе поляризации [51] происходит следующим образом. При температуре ниже  $T_c$



доменная стенка гладкая и хорошо различима. При повышении температуры выше  $T_c$  начинается постепенное «разрыхление» доменной стенки: домен и окружающая его среда распадаются на маленькие изолированные полярные кластеры. Контраст между доменом и окружающей средой уменьшается при  $T > T_c$ , но при этом сохраняется вплоть до  $T=350$  К. Это отличается от поведения «нормального» СЭ материала и намекает на локальную память фазы с нарушенной симметрией, а также отражает флуктуации «сдерживающих» случайных полей, сохраняющихся в высокотемпературной релаксорной фазе.

### 1.2.6. Оптические свойства

Ниобат бария-стронция является оптически отрицательным одноосным материалом с широкой областью пропускания от 0.3 до 6 мкм [54].

При этом показатель преломления обыкновенного луча  $n_o$  практически не зависит от соотношения Ba/Sr, показатель преломления необыкновенного луча  $n_e$  зависит как от состава, так и от температуры (Рисунок 1.20 [55]).

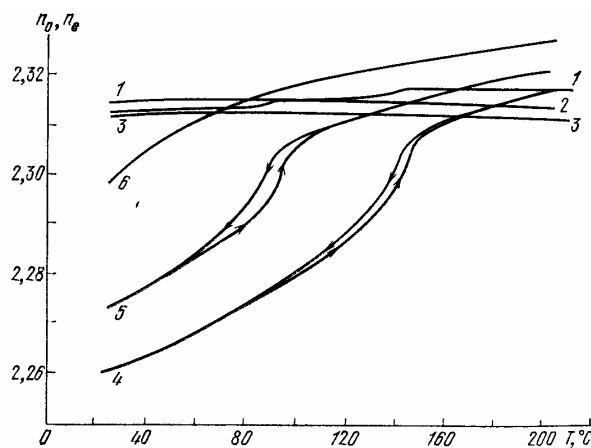


Рисунок 1.20. Изменение показателей преломления 1, 2, 3 – обыкновенного  $n_o$ , 4, 5, 6 – необыкновенного  $n_e$  лучей в зависимости от температуры для кристаллов  $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$ ,  $x=0.25$  (1, 4); 0.5 (2, 5); 0.75 (3, 6) [55].

Для кристаллов точечной группы симметрии  $4mm$  матрица электрооптических коэффициентов имеет 3 независимых ненулевых компоненты ( $r_{13} = r_{23}$ ,  $r_{42} = r_{51}$ ,  $r_{33}$ ). В  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  большой электрооптический эффект наблюдался для электрического поля, параллельного оси симметрии четвертого порядка, которая является полярной осью, а свет распространялся перпендикулярно этому направлению.

Одной из первых работ по измерению электрооптических коэффициентов в системе SBN является [56]. Измерения диэлектрической проницаемости и полуволнового напряжения проведены вдоль оптической оси. Величина полуволнового напряжения с поляризацией падающего света  $6328 \text{ \AA}$  при  $45^\circ$  по отношению к основным осям, представлена в Таблица 1.5 [56].

Таблица 1.5. Произведение напряженности поля  $E$  и оптической длины пути  $l$  (полуволновое напряжение) для  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  и  $\lambda = 6328 \text{ \AA}$  при различных частотах  $f$  электрического поля [56].

f, МГц	$[E \cdot l]_{\lambda/2}$ , В		
	x = 0.75	x = 0.50	x = 0.25
0	37	250	-
1	80	676	1340
15	48	580	1236
100	-	580	-

При комнатной температуре эффективные линейные электрооптические коэффициенты увеличиваются при возрастании концентрации Sr.

В кристаллах SBN, монодоменизированных в СЭ фазе обнаружены координатные зависимости электрооптических коэффициентов  $r_{ij}$  и полуволнового напряжения  $V_{\lambda/2}$  вдоль полярной оси. Распределение данных величин свидетельствуют об остаточной доменной плотности  $D(z)$  и зависит от знака поляризующего поля: минимальная величина  $r_{ij}$ , то есть максимальная

доменная плотность  $D(z)$ , всегда наблюдается у отрицательного электрода. Такое распределение  $D(z)$  обусловлено возникновением доменов у отрицательного электрода в широком интервале полей  $E > E_c$ . Координатная зависимость электрооптических коэффициентов и их деградация при повторном приложении поля являются, по мнению авторов, основными причинами их невоспроизводимости.

В работе [57] электрооптические коэффициенты были измерены в кристаллическом оптическом волокне SBN в микроволновом частотном диапазоне (0.2-1.8 ГГц). Этот метод в значительной степени устраняет действие пространственного заряда при частоте приложенного поля в микроволновой области и за ее пределами. Значение электрооптического коэффициента для монокристалла SBN-61  $r_{33} \sim 200$  pm/V на частоте 10 ГГц. При этом данное значение меньше, чем измеренное на низких частотах, где содержится вторичное распределение и возможно другое внешнее влияние. В этом методе не требуется покрытие поверхности образца электродами и имеется возможность проводить измерения коэффициентов на других более высоких частотах.

Согласно [58] полуволновое напряжение в 45°-ной пластине  $\text{Sr}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$  при комнатной температуре составляет  $\approx 1$  кВ, такое высокое значение определяется сильными нелинейными поляризационными характеристиками кристалла. При увеличении температуры его значение уменьшается, при 55°C достигает минимума 100 В.

Помимо линейного в кристаллах SBN существует достаточно сильный квадратичный электрооптический эффект [58, 59, 60], который возникает немного ниже температуры фазового перехода (ФП) и существует вплоть до температур, существенно превышающих ФП, когда материал находится в неполярной фазе.

Линейный электрооптический эффект зависит от направления спонтанной поляризации, поэтому в полидоменном кристалле может иметь место только квадратичный эффект, при этом остаточная поляризация связана с неравнозначными размерами доменов, либо число их невелико [58].

Значения квадратичного электрооптического коэффициента  $g_{33}$  для SBN определяется как:  $g_{33} = (g_{11})_p/\eta$ , где  $\eta$  – относительная плотность упаковки – отношение числа ионов В в единице объема SBN к числу ионов В в единице объема идеального перовскита;  $(g_{11})_p$  – коэффициент квадратичного электрооптического эффекта кристалла перовскита. Для SBN-75  $g_{33} = 0.14 \text{ м}^4/\text{Кл}^2$  [60], что согласуется с данными других работ. Но значения полуволнового напряжения, рассчитанные с использованием полученных коэффициентов, оказались аномально низкими. Это связывается с неупорядоченностью структуры SBN, где  $P_s$  и  $\epsilon_c$  меняются в объеме кристалла от ячейки к ячейке.

Также наиболее низкими значениями полуволнового напряжения обладают кристаллы, выращенные из расплава с недостатком (1,5 мол.%) стронция по отношению к стехиометрии [61, 62].

Аномальный электрооптический эффект в монокристалле  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$  был выявлен в работе [63] в результате сканирования вдоль направления поляризации (вдоль оси  $z$ ) при воздействии внешних полей (Рисунок 1.21). Происхождение этого эффекта предположительно обусловлено неоднородностью градиента показателя преломления вблизи поверхностей кристалла, возможно, возникающего из пространственно-распределенных объемных полей. Из-за фоторефрактивных свойств, объемные заряды могут быть созданы внутри монокристалла, в результате увеличивается неоднородное электрическое поле внутри кристалла вдоль направления приложенного электрического поля. Это вызывает увеличение градиента показателя преломления вследствие электрооптического эффекта.

Авторы [64], используя метод фотоиндуцированного рассеяния света, определили значение линейного электрооптического коэффициента  $r_{33}$  в спектральном диапазоне  $\lambda=450\text{-}600\text{нм}$ . Произведение линейного электрооптического коэффициента  $r_{33}$  и коэффициента  $\zeta$  определено как функция длины волны  $r_{33}\zeta$  совместно с фоторефрактивной плотностью ловушек  $N_{\text{eff}}$  в SBN-61+0.04mol%Ce. В работе был использован метод фотоиндуцированного рассеяния света. Метод заключается в том, что пучок когерентного излучения с

волновым вектором  $\mathbf{k}_p$ , падающий перпендикулярно оси  $\mathbf{c}$ , рассеивается на неоднородностях и дефектах в кристалле.

На Рисунке 1.22 представлена интенсивность «рассеянных» волн для трех длин волн спектрального диапазона в зависимости от угла отклонения вектора  $\mathbf{k}_s$  от вектора  $\mathbf{k}_p$  падающего пучка.

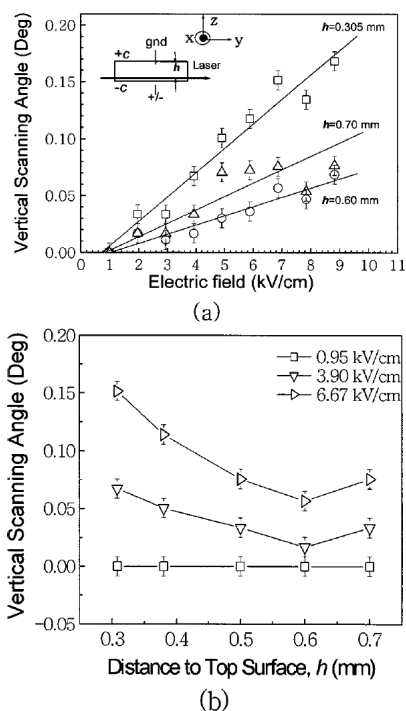


Рисунок 1.21. Угол вертикального сканирования в направлении оси  $z$  в зависимости от электрического поля (1 Гц) – (a); угол вертикального сканирования в зависимости от расстояния от поверхности кристалла, при котором падающий пучок перемещается через кристалл (b) [63].

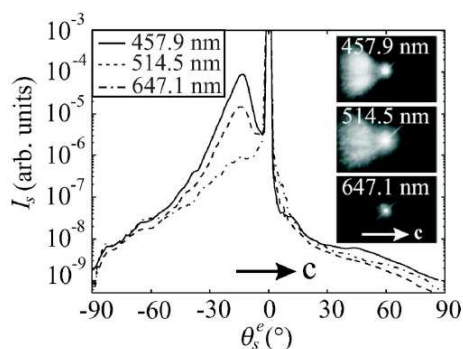


Рисунок 1.22. Угловое распределение рассеянного света в SBN для трех различных длин волн  $\lambda = 457.9, 514.5$  и  $647.1$  нм при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  и интенсивности (падающего излучения)  $I=700$  мВт/см<sup>2</sup>. На вставке показаны соответствующие фотографии, полученные на экране позади кристалла [64].

### 1.2.7. Фоторефрактивные и фотоэлектрические свойства

В настоящем разделе представлены фоторефрактивные и фотоэлектрические свойства материала ниобата бария-стронция, а также рассмотрен общий подход, описывающий фотосегнетоэлектрические явления в сегнетоэлектриках.

Исследованию фоторефрактивных свойств ниобата бария-стронция посвящено достаточно много работ Т.Р. Волк с соавторами, например [65-68].

Сам фоторефрактивный эффект (или эффект оптического искажения) [5] представляет собой локальное изменение двупреломления  $\Delta(n_e - n_o)$  в СЭ кристаллах при освещении их лазерным лучом. Изменение показателя преломления кристалла в фокусе луча света искажает волновой фронт проходящего оптического луча, в связи с чем это явление часто называлось лазерным разрушением, хотя природа данного явления отличается от сильного необратимого разрушения, возникающего при больших интенсивностях света [1].

Для количественного измерения фоторефрактивного эффекта имеется два основных метода:

- 1) запись изменений показателя преломления  $\Delta(n_x - n_z)$  с помощью считывающего луча, который не влияет на изменение показателя преломления (x и z перпендикулярны падающему излучению).

Этот метод не позволяет выделить изменения показателя преломления за счет нагрева, которые могут превосходить фоторефрактивный эффект;

- 2) голографический метод – две плоские волны одинаковой интенсивности пересекаются в кристалле, в результате чего возникает оптическая интерференционная картина с определенным пространственным периодом  $2\pi/k$ :  $I(x) = I_0(1 + \cos(kx))$ .

Для исследования фоторефрактивных свойств используется аналог голографии – метод двухволнового взаимодействия (наиболее полно для SBN, легированного церием данный метод представлен в [69-71]). В данном методе запись решетки производится посредством сигнального пучка и пучка накачки. Одним из

параметров, характеризующих двухволновое взаимодействие, является коэффициент усиления  $\Gamma$  (или константа двухволнового взаимодействия), который можно рассчитать с помощью следующего соотношения:  $\Gamma = \frac{1}{L} \ln \frac{I_1'}{I_1}$ , где  $L$  – длина взаимодействия (для пластинок  $L$  равно толщине кристалла);  $I_1, I_1'$  – интенсивности сигнального пучка в отсутствие пучка накачки и при взаимодействии с пучком накачки соответственно [72].

В [65] фоторефрактивный эффект наблюдался в униполярных кристаллах SBN в отсутствие внешнего смещающего поля. Формирование фоторефрактивного поля объемного (пространственного) заряда происходит благодаря существованию внутреннего неоднородного поля в объеме кристалла. Совместно с этим наблюдался эффект фотопамяти, который является характеристикой неоднородных фотопроводников. Эффект фотопамяти заключается в очень медленном уменьшении фототока при исчезновении освещения. При комнатной температуре время релаксации в полидоменных кристаллах составляло порядка 1 часа для данного эффекта, в монодоменных униполярных кристаллах время релаксации возрастает до 20 часов. Фотоэлектрические и фоторефрактивные свойства авторы связывают с неоднородностями кристаллов SBN.

В более ранней работе [68] авторами также был исследован фоторефрактивный эффект в SBN, который появлялся при низких температурах в отсутствие внешнего электрического поля ( $\Delta(n_e - n_o)$  порядка от  $10^{-5}$  до  $10^{-4}$  при  $120^\circ\text{K}$ ). Изменение показателя преломления линейно зависит от спонтанной поляризации, в монодоменном кристалле становится устойчивым. При этом к локальному изменению спонтанной поляризации приводит освещение кристалла SBN сфокусированным лазерным лучом.

При исследовании фоторефрактивных свойств в [4] использовались кристаллы SBN как без примеси, так и с примесью 0.1wt.%Ce при различном соотношении Sr/Ba (61/39 и 75/25). Авторами отмечается, что добавление примесей для изменения фоторефрактивных свойств, гораздо удобнее производить в SBN, чем, например, в  $\text{BaTiO}_3$ . Это объясняется неполной

заселенностью структурных каналов (наличием вакансий) в этом материале, в отличие от титаната бария.

В [4] были определены следующие фоторефрактивные параметры: эффективная плотность заряда, след и спектральный отклик преобладающих носителей заряда, класс формирования решетки, темновая проводимость и длина диффузии носителей заряда. Обнаружено, что электроны являются преобладающими носителями заряда во всех образцах. Для беспримесного образца SBN-61 эффективная фоторефрактивная зарядовая плотность составила  $\sim 1 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Отмечено, что легирование Се улучшает как зарядовую плотность (увеличивается примерно в три раза), так и скорость на единицу интенсивности (примерно в 5 раз быстрее).

Авторами [73] представлены результаты измерения фоторефрактивных свойств кристаллов ниобата бария-стронция SBN-60 с различной концентрацией примеси Cr (0.01wt.% и 0.016wt.%) и проведено сравнение со свойствами SBN-60 с примесью Се (0.01wt.%). Так, согласно [73], коэффициент усиления  $\Gamma$  и время отклика  $\tau$  были соответственно  $5.7 \text{ см}^{-1}$  и  $0.6 \text{ с}$  для примеси 0.016wt.%Cr и  $3.0 \text{ см}^{-1}$   $0.2 \text{ с}$  для примеси 0.01wt.%Cr SBN-60 при поле  $0.27 \text{ Вт/см}^2$  и  $T = 20^\circ\text{C}$ . Это отличается от значений  $\Gamma=10 \text{ см}^{-1}$  и  $\tau=3.0 \text{ с}$  для SBN-60 с примесью 0.01wt.%Се, полученных при тех же условиях. Хотя примесь Cr приводит к уменьшению фоторефрактивного коэффициента усиления, этот материалы используются практически, например, в обработке сигналов, где желателен быстрый отклик, а не большие значения коэффициента усиления.

В другой работе данных авторов [74] представлены экспериментальные результаты, полученные при изучении фоторефрактивных характеристик в ниобате бария-стронция с примесью Cr и зависимость их от концентрации примесей. Возрастание коэффициента усиления более чем в 2 раза наблюдалось при приложении поля вплоть до  $10 \text{ кВ/см}$ , что позволяет применять данный материал для обращения волнового фронта оптического излучения. На Рисунке 1.23 представлена зависимость константы двухволнового взаимодействия от приложенного поля.



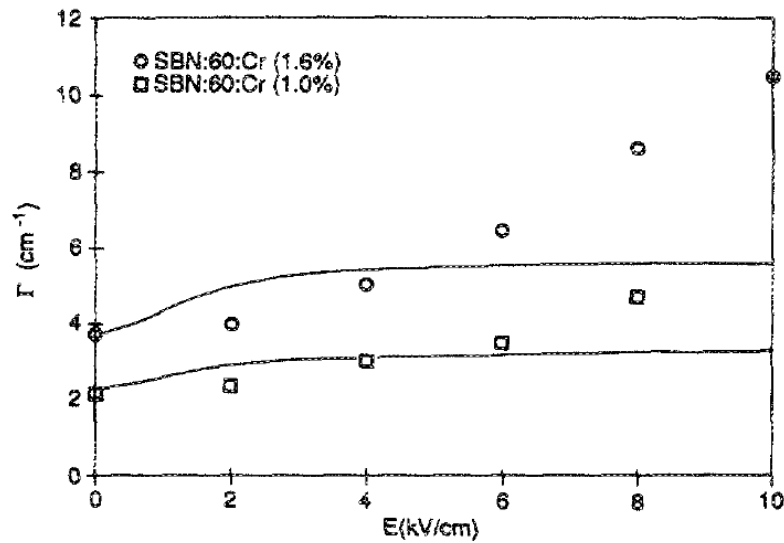


Рисунок 1.23. Константа двухволнового взаимодействия для двух образцов SBN-60 с различными примесями Cr как функция от приложенного постоянного поля [74].

Видно, что в обоих случаях значение константы  $\Gamma$  возрастает с увеличением поля от менее чем  $4 \text{ cm}^{-1}$  до более чем  $10 \text{ cm}^{-1}$  для SBN-60 + 0.016wt.%Cr. Для кристалла SBN-60+0.01wt.%Cr такое увеличение наблюдается от  $2.15 \text{ cm}^{-1}$  до  $4.7 \text{ cm}^{-1}$  при  $E = 8 \text{ kV/cm}$ . Обнаруженное поведение константы  $\Gamma$  является результатом зависимости объемного поля от приложенного поля  $E_0$ , начальная величина которого равна нулю. При увеличении приложенного поля значения константы  $\Gamma$  увеличиваются и находятся выше теоретических вследствие действия приложенного поля на другие параметры вещества, которые предполагались постоянными при  $E_0$ .

В работе [75] показана возможность использования кристаллов SBN для голографической записи. Высокая оптическая чувствительность в ниобате бария-стронция с примесью 0.1wt.%Ce наблюдалась в отсутствие внешнего электрического поля. Только  $5\text{-}10 \text{ мДж/см}^2$  падающего  $0.488 \text{ мкм}$  излучения затрачивалось для получения 10% коэффициента дифракционной эффективности, в то время как энергия для стирания голограмм - от 80% до его  $1/e$  дифракционного эффективного уровня составляла  $30\text{-}40 \text{ мДж/см}^2$  при той же

длине волны. Голограммы, записанные в SBN с примесью Ce продолжают существовать по меньшей мере в течение месяца при хранении их в темноте при комнатной температуре.

Как отмечают авторы [76], легирование La кристаллов SBN, а также другими редкоземельными элементами, аналогично по действию уменьшению Sr в SBN. На Рисунке 1.24 показаны спектры поглощения для SBN с примесью Ce и SBN с двойной примесью - Ce и La, а в Таблица 1.6 основные характеристики данных кристаллов.

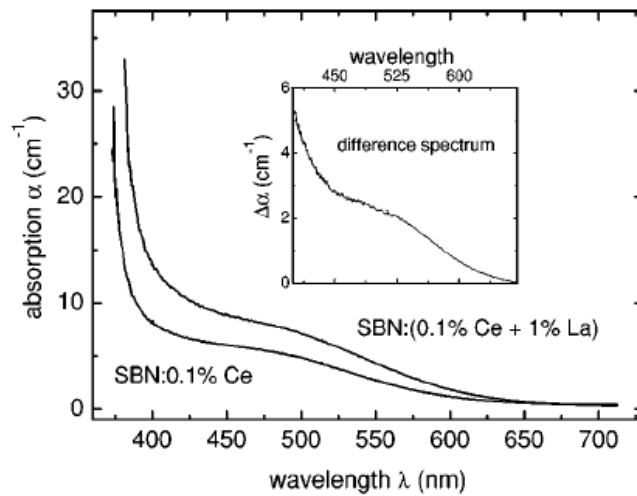


Рисунок 1.24. Спектры поглощения неполяризованного SBN с примесями [76].

Таблица 1.6. Действие примесей редкоземельных элементов на СЭ свойства SBN-0.61 [76].

Кристалл	Примесь (wt.%) в расплаве	Примесь (at.%) в кристалле	T <sub>c</sub> (°C)	$\epsilon_{33}$ (25 °C)	$V_{\lambda/2}$ (633 nm)	$r_{33}$ (pm/V)	$E_c$ (kV/cm)
SBN-0.61			81	800	250	235-250	$\geq 2$
SBN:CeO <sub>2</sub>	0.1	0.22	75	1000	240	290	
SBN: (Ce+La)	0.1+1	0.2+1.4	$\approx 41$	8000	60-70	1000	$\approx 1$

Так как SBN является сегнетоэлектриком, то при объяснении фотоэлектрических свойств необходимо это учитывать. Достаточно подробно исследование фотоэлектрических свойств было рассмотрено в [77, 78].

В [78] рассмотрено поведение СЭ вблизи температуры фазового перехода. В выражении для свободной энергии кристалла в области фазового перехода произведен учет свободной энергии электронной подсистемы, так как для СЭ-полупроводника концентрация носителей велика.

Предполагается, что свободная энергия электронной подсистемы  $F_2$  всюду (кроме окрестности точки Кюри) мала по сравнению со свободной энергией решетки  $F_1$ , при этом фазовый переход связан с неустойчивостью колебаний решетки.

Свободная энергия кристалла  $F$  представлена как сумма свободных энергий решетки в параэлектрической области  $F_0$ , в сегнетоэлектрической области  $F_1$  и свободной энергии электронной подсистемы  $F_2$  [77, 78]:

$$F = F_0 + F_1 + F_2, \quad (1.3)$$

где:

$$F_0(T) = F(P = 0, \sigma_k = 0, N_i = 0), \quad (1.4)$$

$$F_1 = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 - \frac{1}{2} \sum_i \sum_k s_{ik} \sigma_i \sigma_k - P^2 \sum_k v_k \sigma_k, \quad (1.5)$$

$$F_2 = \sum_i N_i E_i(T, P, \sigma_k). \quad (1.6)$$

Здесь  $\alpha, \beta, \gamma$  – коэффициенты в разложении свободной энергии по поляризации  $P$

[79, 80, 81],  $\sigma_k$  – компоненты тензора механических напряжений,  $s_{ik} = s_{ik}^P = \frac{\partial^2 F_1}{\partial \sigma_i \partial \sigma_k}$

– компоненты тензора упругой податливости,  $v_k = \frac{\partial^3 F_1}{\partial P^2 \partial \sigma_k}$  – компоненты тензора

электрострикции,  $E_i$  и  $N_i$  – энергии уровней и соответствующие им концентрации электронов (дырок) в кристалле. В (1.6) пренебрегают концентрационной частью свободной энергии, а в (1.5) поляризацию полагают однородной и пренебрегают корреляционным членом. Уравнение (1.5) в общем случае должно быть

дополнено уравнением Пуассона. Выражение (1.6) описывает вклад в свободную энергию только свободных электронов и дырок, когда можно пренебречь влиянием электронных состояний на пространственное распределение поляризации  $P$ .

Рассматривая СЭ-полупроводник  $n$ -типа в [78] предполагалось, что в кристалле с шириной запрещенной зоны  $E_g$  и концентрацией свободных электронов  $n$  присутствует один тип уровней прилипания электронов (с энергией  $u_1$ , концентрацией  $M$  и концентрацией электронов на этих уровнях  $N$ ) и один тип уровней прилипания дырок (с энергией  $u_2$  и концентрацией дырок на уровнях  $p$ ). Вкладом уровней рекомбинации пренебрегается и положено (как в высокоомных полупроводниках), что  $N, p \gg n$ , свободная энергия  $F_2$  может быть представлена в виде:

$$F_2 = nE_g + N(E_g - u_1) - pu_2 \sim N(E_g - u_1 - u_2) = N\tilde{E}, \quad (1.7)$$

где использовано условие электрической нейтральности  $p = n + N$  и введено обозначение  $\tilde{E} = E_g - u_1 - u_2$ . Здесь  $\tilde{E}$  – ширина запрещенной зоны с точностью до энергий уровней прилипания,  $N$  – концентрация электронов (дырок) на уровнях прилипания, которая на много порядков превышает концентрацию свободных электронов (дырок).

Из предположения, что функция  $F_2$  должна быть инвариантна по отношению к тем же преобразованиям симметрии, что и функция  $F_1$  выражение для  $\tilde{E}$  вблизи температуры фазового перехода в ряд по абсолютным значениям  $P$  и  $\sigma_k$  записывается как [77, 78]:

$$\begin{aligned} \tilde{E}(T, P, \sigma_k) = & \tilde{E}_0(T) + \frac{1}{2}(\tilde{E}_P^{II})_0 P^2 + \frac{1}{4}(\tilde{E}_P^{IV})_0 P^4 + \\ & + \frac{1}{6}(\tilde{E}_P^{VI})_0 P^6 + \sum_k \tilde{E}'_k \sigma_k + \frac{1}{2} \sum_k \sum_i \tilde{E}''_{ki} \sigma_k \sigma_i + P^2 \sum_k \tilde{E}'''_k \sigma_k \end{aligned} \quad (1.8)$$

где приняты следующие обозначения:

$$(\tilde{E}_P^{II})_0 = \left( \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial P^2} \right)_0 = a, \quad (\tilde{E}_P^{IV})_0 = \left( \frac{\partial^4 \tilde{E}}{\partial P^4} \right)_0 = b, \quad (\tilde{E}_P^{VI})_0 = \left( \frac{\partial^6 \tilde{E}}{\partial P^6} \right)_0 = c,$$

$$\tilde{E}'_k = \left( \frac{\partial \tilde{E}}{\partial \sigma_k} \right)_0, \quad \tilde{E}''_{ki} = \left( \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \sigma_k \partial \sigma_i} \right)_0, \quad \tilde{E}'''_k = \left( \frac{\partial^3 \tilde{E}}{\partial P^2 \partial \sigma_k} \right)_0. \quad (1.9)$$

Из объединения (1.4), (1.5), (1.7) и (1.9) получено окончательное выражение для свободной энергии сегнетоэлектрика-полупроводника:

$$F(T, P, \sigma_k, N) = F_{0N} + \frac{1}{2} \alpha_N P^2 + \frac{1}{4} \beta_N P^4 + \frac{1}{6} \gamma_N P^6 + N \sum_k \tilde{E}'_k \sigma_k - \frac{1}{2} \sum_i \sum_k s_{Nik} \sigma_i \sigma_k - P^2 \sum_k v_{Nk} \sigma_k. \quad (1.10)$$

Перенормировка коэффициентов в (1.5) приводит к следующим соотношениям:

$$F_{0N} = F_0 + N \tilde{E}_0, \quad \alpha_N = \alpha + aN, \quad \beta_N = \beta + bN, \\ \gamma_N = \gamma + cN, \quad v_{Nk} = v_k - \tilde{E}'''_k N, \quad s_{Nik} = s_{ik} - \tilde{E}''_{ik} N. \quad (1.11)$$

Уравнение (1.10) должно быть дополнено двумя уравнениями состояния:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = E = \alpha_N P + \beta_N P^3 + \gamma_N P^5 - 2P \sum_k v_{Nk} \sigma_k, \\ \frac{\partial F}{\partial \sigma_k} = -u_k = N \tilde{E}'_k - \frac{1}{2} \sum_i s_{Nik} \sigma_i - P^2 v_{Nk}, \quad (1.12)$$

где  $E$  – электрическое поле,  $u_k$  – компоненты тензора деформации.

Раскладывая  $\alpha$  в ряд вблизи точки Кюри ( $T_0$ ) и ограничиваясь линейным членом можно представить  $\alpha$  в виде:

$$\alpha = \alpha'_T (T - T_0) = \frac{2\pi}{C} (T - T_0), \quad (1.13)$$

где  $C$  – константа Кюри-Вейсса.

В предположении, что  $\beta$  не зависит от температуры и в сегнетоэлектрической фазе  $\beta > 0$ , то температурная зависимость спонтанной поляризации  $P(T)$  вблизи точки Кюри определяется соотношением:

$$P^2 = \frac{\alpha'_T}{\beta} (T_0 - T), \quad T < T_0. \quad (1.14)$$

Ниже представлен ряд эффектов, являющихся следствием соотношений перенормировки (1.11).

Так, сдвиг точки Кюри пропорционален концентрации электронов  $N$  (для высокоомных СЭ  $N$  – концентрация электронов (дырок) в ловушках) [77, 78]:

$$T_{0N} - T_0 = \Delta T_N = -\frac{C}{2\pi} aN, \quad (1.15)$$

где  $T_0$  – температура Кюри в отсутствие электронов,  $T_{0N}$  – температура Кюри при наличии электронов с концентрацией  $N$ ,  $a = \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial P^2}$  – коэффициент в разложении энергии  $\tilde{E}$  [ $a = (\tilde{E}_p'')_0 = \left(\frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial P^2}\right)_0$ ] по поляризации (1.8).

Из условия минимума свободной энергии  $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial P^2}\right)_0 = Na > 0$  следует, что  $Na > 0$  и, таким образом, электроны сдвигают точку Кюри в сторону более низких температур.

Важно отметить, что соотношение (1.15) выполняется для небольших  $\Delta T_N$ , при которых выполняется соотношение Ландау-Гинзбурга-Девоншира.

Данный подход [77, 78] объяснения фотосегнетоэлектрических свойств был положен в основу одной из моделей, описывающей свойства релаксорных материалов – модели локализации зарядов на дефектных уровнях, которая рассмотрена ниже в разделе 1.3.4.

### 1.3. Основные модели, описывающие поведение физических свойств в релаксорах

Рассмотрим некоторые модели, описывающие особое фазовое состояние, которое часто называют релаксорным состоянием. Практически во всех из них рассматриваются случайно ориентированные полярные области (ПО) в неполярной параэлектрической матрице. Образование ПО происходит при охлаждении от температур выше  $T_m$  на десятки и сотни градусов. Существование ПО подтверждается результатами измерений температурных зависимостей рассеяния нейтронов [82, 83], рентгеновской дифракции [84, 85], просвечивающей

электронной микроскопии [86, 87], двойного лучепреломления [88] и измерением оптических свойств [89].

При этом причины возникновения и размеры ПО различны для разных моделей.

### 1.3.1. Модель флуктуации состава (Исупова В.А. – Смоленского Г.А.)

Данная модель была разработана в середине прошлого века В.А.Исуповым [90-94], развита совместно с Г.А.Смоленским [2] и с В.В.Кирилловым [95-97], получила свое продолжение в работах других исследователей, например [98-100]. Возникновение ПО в рамках данной модели объяснялось следующим образом. Исходя из того, что релаксоры являются достаточно сложными соединениями, кристаллографически эквивалентные положения могут занимать ионы разных типов. В связи с этим, в отдельно взятой области кристалла существует локальная температура Кюри, которая отличается от соответствующих температур Кюри для других областей кристалла. Фазовый переход для различных областей происходит при разных температурах, вследствие чего наблюдается его размытие. Вектор спонтанной поляризации в каждой ПО при отсутствии внешних воздействий имеет произвольное направление.

Следующее соотношение (1.16) [2, 96], описывающее температурную зависимость диэлектрической проницаемости релаксоров  $\varepsilon'(T)$  получено в предположении, что локальные температуры Кюри областей с разными локальными точками Кюри распределены по гауссовскому закону:

$$\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\infty}} = \frac{1}{\varepsilon_m} + \frac{(T - T_m)^2}{2\varepsilon_m\sigma^2}, \quad (1.16)$$

где  $\varepsilon_{\infty}$  – диэлектрическая проницаемость, обусловленная упругой электронной и ионной поляризацией,  $\varepsilon_m$  – значение диэлектрической проницаемости (максимальное) при  $T_m$ ,  $\sigma$  – параметр, характеризующий размытие ФП. В рамках модели Исупова-Смоленского параметр размытия ФП ( $\sigma$ ), отражает

распределения полярных областей по их локальным температурам Кюри в объёме образца.

Таким образом, такое различие в локальных  $T_c$  объясняется наличием разных ионов в эквивалентных положениях - флуктуацией состава, откуда модель и получила свое название.

Наличие пика на зависимости  $\epsilon(T)$  и частотная дисперсия объясняется релаксацией ПО, число которых меняется при охлаждении и достигает максимума вблизи  $T_m$ . Отсутствие видимых изменений макроскопической симметрии при охлаждении в нулевом поле объясняется относительной независимостью ПО, тогда как при охлаждении в поле в объёме материала происходит объединение ПО в бесконечные сегнетоэлектрические кластеры. Подтверждением этого могут служить возникающие дополнительные пики на зависимости  $\epsilon(T)$ , измеренной в режиме нагрева после охлаждения в ненулевом поле (Рисунок 1.25).

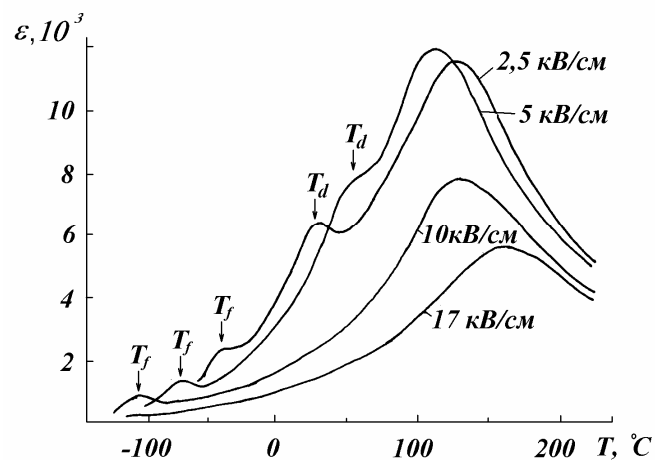


Рисунок 1.25. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры в прозрачной керамике PLZT при различных смещающих полях [94].

Дополнительные пики на зависимости  $\epsilon(T)$  объясняются образованием макродоменного состояния при температуре  $T_f$  (Рисунок 1.25), которое сохраняется до температуры  $T_d$ , выше  $T_d$  макродоменное состояние разрушается.



В работе [2] представлено выражение статистического распределения микрообластей кристалла по локальным температурам Кюри  $\theta_\ell$ :

$$\mathfrak{Z}(\theta_\ell) = (2\pi\sigma^2)^{-\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{(\theta_\ell - \theta_{\text{cp}})^2}{2\sigma^2}\right], \quad (1.17)$$

где  $\sigma^2 = \gamma^2 \frac{p(1-p)}{n}$ , коэффициент  $\gamma = \frac{\theta_\ell - \theta_{\text{cp}}}{q-p}$  определяет скорость изменения

температуры Кюри при изменении концентрации компонентов, а  $\theta_{\text{cp}}$  – средняя температура Кюри, при которой половина кристалла переходит в СЭ состояние.

В [93] указаны размеры доменов и ПО, которые составили соответственно (размер доменов)  $\sim 10^{-4}$  см, максимальный размер ПО  $\sim 10^{-6}$  см. В [86, 101] установлено наличие ПНО размером от  $5\text{\AA}$  до  $150\text{\AA}$  в PMN [86] и  $100\text{--}300\text{\AA}$  в ЦТСЛ [101], а также отсутствие их связи с тепловыми флуктуациями поляризации.

Модель Исупова-Смоленского подтверждается выполнением соотношения (1.18):

$$\frac{1}{\varepsilon'} = A + B(T - T_m)^2, \quad (1.18)$$

где  $A$  и  $B$  некоторые постоянные. Здесь, в отличие от «обычных» СЭ с четким фазовым переходом, для которых выполняется закон Кюри–Вейсса:

$\varepsilon' = C/(T - T_c)$ , где  $C$  – постоянная Кюри–Вейсса,  $T_c$  – температура Кюри, выполнение закона Кюри–Вейсса происходит лишь при  $T \gg T_m$ . В то же время при превышении некоторой температуры (например, в PMN это 600 К) начинает выполняться соотношение (1.19), аналогичное соотношению Кюри-Вейсса (Рисунок 1.26):

$$\frac{1}{\varepsilon'} = A + B(T - T_m), \quad (1.19)$$

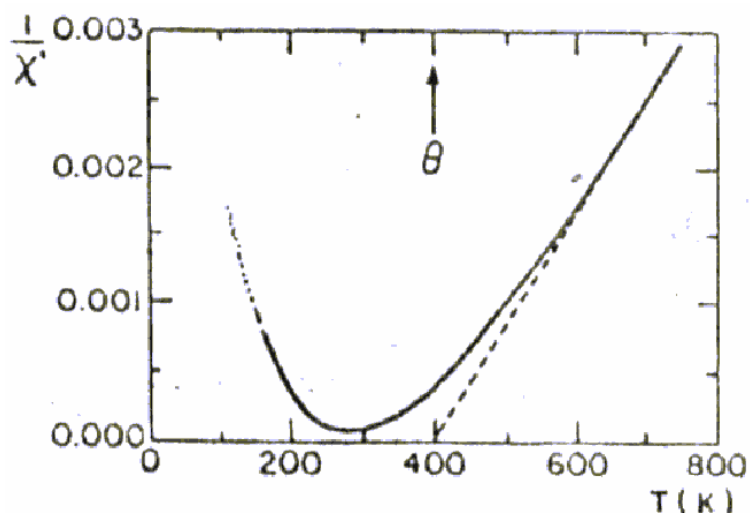


Рисунок 1.26. Температурные зависимости обратной диэлектрической восприимчивости ( $1/\chi$ ) на 100 кГц. Штриховая линия представляет экстраполированные значения  $1/\chi$  согласно закону Кюри-Вейсса.  $\theta$ -выделенная температура Кюри [102].

В [99] рассматриваемая модель флуктуации состава была применена при изучении свойств системы PMN-PZT. Были проведены оценки влияния соотношения компонент твердого раствора PMN-PZT на размеры полярных областей в области РФП, благодаря которым авторы [98-100] сделали более однозначные выводы о том, что объем возникающих при РФП полярных областей в данном материале уменьшается по мере увеличения размытия ФП.

### 1.3.2. Модель суперпараэлектрического состояния

По аналогии с суперпарамагнитным состоянием в [13] была представлена суперпараэлектрическая модель, описывающая свойства релаксорных СЭ. Например, для PMN предполагается, что полярные микрообласти выше  $T_m$  являются динамически беспорядочными, претерпевая переключения между 8-ю различными состояниями ориентации [103]. Кроме того, в этой модели предполагается, что небольшие флуктуации состава могут приводить к локальной поляризации микрообластей, где наблюдаются термические флуктуации

ориентации полярного вектора между различными кристаллографически допустимыми направлениями, вследствие чего наблюдается размытие фазового перехода.

Для теоретического описания релаксоров в рамках модели рассматривается разложение термодинамического потенциала, согласно формализму Гинзбурга–Ландау, по чётным степеням параметра порядка [52]. На нестабильность структуры полярных кластеров оказывают влияние размерные эффекты. Локальная температура Кюри и локальная поляризация полярных кластеров имеют распределение по объёму кристалла и зависят от геометрических размеров полярных кластеров, начальный размер которых определяется пространственной неоднородностью. По мере понижения температуры полярные кластеры размером 4-5 нм укрупняются и образуют полярные нанобласти размером 8-10 нм.

При этом локальная температура Кюри кластера меняется на границе ПНО и параэлектрической фазы и достаточно быстро спадает при движении от границы вглубь параэлектрической фазы.

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  объясняется зависимостью локальных температур Кюри не только от размеров ПО, но и коэффициентов упругости полярной и неполярной фаз. С повышением частоты коэффициенты упругости уменьшаются, а локальная температура Кюри смещается в сторону более высоких температур, чем и может быть объяснена дисперсия  $\varepsilon$ .

### 1.3.3. Стекольный характер поведения поляризации

Идея полярных микрообластей была модифицирована Бёрнсом [104, 105], который предположил, что в смешанных сегнетоэлектрических системах, таких как PLZT, вследствие структурного разупорядочения существует температура  $T_d$ , при которой происходит концентрация диполей, что приводит к появлению областей с локальной, случайно ориентированной поляризацией  $P_d$ . Но суммарная макроскопическая поляризация остается равной нулю, из-за случайно

ориентированной локальной, что и характеризует состояние материала, как стекольное. При этом у материалов со стекольным поведением поляризации температура  $T_d$ , намного выше  $T_m$ .

Такая точка зрения была сформулирована исходя из температурной зависимости оптического коэффициента рефракции, который имеет отклонение от индекса нулевой поляризации при  $T_d=600$  К. Будучи пропорциональным квадрату поляризации, изменение оптического индекса локальных полярных областей (на несколько параметров ячейки) будет приводить к существованию ненулевого среднеквадратичного отклонения поляризации  $P_{rms}$ . Результирующая макроскопическая поляризация остается нулевой, так как локальная поляризация является случайно ориентированной. Следовательно, кристалл испытывает состояние стекольной поляризации ниже  $T_d$ , что подтверждается нелинейным изменением термической остаточной деформации и термического коэффициента растяжения, а так же Рамановской спектроскопией. Схожее поведение стекольной поляризации наблюдалось теми же авторами в керамике  $BaTiO_3$  выше  $T_C$  [105], где флуктуации состава отсутствуют.

В модели дипольного или спинового стекла предполагается, что в релаксорных сегнетоэлектриках существуют термически активированные флуктуации поляризации отдельных полярных областей при температуре выше температуры замораживания  $T_f$ , а размытие фазового перехода обусловлено дисперсией частот флуктуации поляризации [106].

Очевидность сходства в поведении дипольного стекла и PMN была представлена Вихландом и др. [106, 107] при анализе диэлектрической релаксации кристалла PMN в понятиях активационной динамики, использующей соотношения Фогеля–Фулчера [108–110]:

$$\nu = \nu_0 \exp\left[\frac{U_a}{k(T_m - T_f)}\right], \quad (1.20)$$

где  $\nu_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $U_a$  – энергия активации релаксационного процесса,  $T_m$  – температура максимума диэлектрической проницаемости,  $T_f$  – температура Фогеля–Фулчера.

Физическое описание соотношения Фогеля–Фулчера применительно к релаксорам было представлено в работах [106, 107, 111]. Характерные длинные пологие хвосты в зависимости диэлектрической проницаемости от температуры и распределение времени релаксации указывают на процесс замораживания дипольных моментов при соответствующей температуре  $T_f=217\text{K}$ , которая коррелирует с экстраполируемой температурой тепловой деполяризации, вызванной поляризующим полем. Стекольная природа, как предполагается в [106], вытекает из случайным образом ориентированных дипольных и электрострикционных полей между суперпараэлектрическими моментами. Рост корреляции между этими моментами приводит к их замораживанию при  $T_f$ .

Тем не менее, в противоположность идее стеклоподобного состояния [112]  $T_f$  может быть в качестве альтернативы рассмотрена как температура появления поляризации нанодоменов, управляемая сдерживающими случайными электрическими полями [113], появляющимися от случайного распределения  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{2+}$  по решетке кристалла.

Объединенная идея была выдвинута Глинчук, согласно которой низкотемпературная фаза в PMN может быть названа Смешанным Сегнетостеклом [114].

В последнее время появляются различные модели, описывающие поведение материалов с размытыми фазовыми переходами. Так, например, в [115] для PMN фаза, характеризующая температурой  $T_d$ , была названа фазой сферического стекла за счет смещений ионов свинца  $\text{Pb}^{2+}$  в параэлектрической фазе из высокосимметричных положений [116–118]. Из-за равновероятности направлений локальных смещений в «среднем кристалле» будет происходить равномерное распределение ионов свинца по поверхности сферы радиусом  $\Delta\text{Pb}$ .

В этой же работе [115] вводится понятие квадрупольного стекла. В этом случае рассматривается существование некоторой температуры  $T^*$ , указывающей

на переход материала из фазы сферического стекла к фазе квадрупольного стекла. При этом авторы [115] выделяют два значения температуры:  $T_1^*$  и  $T_2^*$ . Температура  $T_1^*$  меньше температуры Бёрнса (для PMN  $T_d = 620$  K), и эта область  $T_1^* - T_d$  соответствует фазе сферического стекла. При понижении температуры от  $T_1^*$  к  $T_2^*$  начинает зарождаться фаза квадрупольного стекла. При дальнейшем понижении температуры от  $T_2^*$  до  $T_f$  возможен переход от квадрупольного стекла к сегнетостеклу. Таким образом, квадрупольное стекло – это самостоятельная фаза между сферическим стеклом и сегнетостеклом [114, 119, 120].

В [115] фаза квадрупольного стекла представлена в следующем виде. Предполагается, что диполи в ПНО вследствие сильного диполь-дипольного взаимодействия внутри каждой ПНО становятся релаксаторами. Рост радиуса корреляции ПНО может быть связан с ростом вклада релаксации в диэлектрическую проницаемость при охлаждении. Вместе с тем, когда эти динамичные ПНО «соприкасаются» друг с другом, то возникает статическая компонента деформации (предполагается, что это происходит ниже  $T_1^*$  [121]), и ПНО организуют новую фазу с квадрупольным порядком, который ниже  $T_2^*$  полностью или частично заменяет состояние сферического стекла.

Согласно [115] квадрупольное стекло может быть описано феноменологически с использованием следующего разложения свободной энергии:

$$F = \frac{1}{2}\alpha_p(T - T_2^*)P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{2}\alpha_Q(T - T_Q)Q^2 + \frac{1}{3}bQ^3 - e^2Q + \frac{1}{2}cP^2Q - e^2Q, \quad (1.21)$$

где  $P$  – поляризация,  $Q$  – параметр порядка квадрупольного стекла,  $T_Q$  – критическая температура, которая в первом приближении равна  $T_2^*$ ,  $e^2$  – дисперсия (флуктуация) случайной деформации, которая становится существенно ниже  $T_1^*$ . Квадрупольный параметр порядка  $Q$  был введен на основе параметра Эдвардса-Андерсона в [122] для магнетиков.

При уменьшении температуры от  $T_2^*$  до  $T_f$  и последующем охлаждении формируется фаза сегнетостекла. Ниже  $T_f$  PMN попадает в стеклоподобное состояние, связанное с критическим замедлением локальных диполей при

охлаждении вместе с постепенным расширением спектра частоты релаксации [111].

### 1.3.4. Модель локализации зарядов на дефектных уровнях

В ряде работ, например [123-125] исследование релаксоров рассматривается с точки зрения изучения сложных систем, состоящих из подсистем: электронной и решеточной. Воздействуя на одну из них (электронную) можно изменить свойства другой (решеточной).

Ранее в [123] сделано предположение о том, что взаимное влияние подсистем приводит к изменению энергетических интервалов электронного спектра при фазовом переходе и к сдвигу температуры фазового перехода при изменении заселенности ловушек. Описание фазовых переходов в релаксорах рассмотрено с точки зрения локализации носителей зарядов на дефектных уровнях [124, 125]. Учитывая тот факт, что в низкотемпературной фазе релаксоров проявляется неэргодическое поведение, авторы связывают такое поведение с возникновением пространственно неоднородных зарядовых состояний. Так в [124] говорится о том, что в низкотемпературной фазе (и при этом в области температуры фазового перехода) наблюдается заполнение уровней прилипания (ловушек). То есть происходит локализация носителей заряда на локальных центрах. Данные заряды создают локальные электрические поля, которые приводят к возникновению спонтанной поляризации, что обуславливает разбиение пространства образца на микрообласти с различным направлением спонтанной поляризации (Рисунок 1.27).

На термодинамическом уровне влияние электронной подсистемы на фазовый переход авторы [126] описывают через непрерывный сдвиг температуры фазового перехода  $T_{cm}$  при постепенном заполнении ловушек [127].

При этом, например, в [126] говорится о том, что сдвиг температуры  $T_{cm}$  определяется следующим соотношением (схожим с (1.15)):

$$T_{cm} = T_c - \frac{am}{\alpha'}, \quad (1.22)$$

где  $T_c$  – температура фазового перехода в отсутствие электронной подсистемы (или при отсутствии ловушек),  $a$  – коэффициент разложения энергии электронов по степеням параметра порядка,  $m$  – концентрация электронов на уровнях прилипания,  $\alpha' = \frac{2\pi}{C}$ ,  $C$  – константа Кюри-Вейса,  $am$  – определяет сдвиг температуры фазового перехода за счет электронов на уровнях прилипания (ловушках).

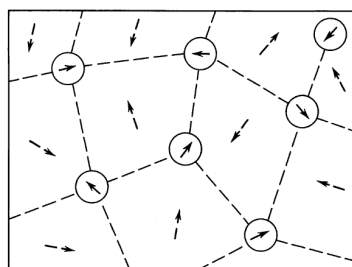


Рисунок 1.27. Схематическая картина разбиения пространства образца на области с различными направлениями спонтанной поляризации [126]. Кружки со стрелками внутри обозначают поляризованные области вокруг локализованных носителей. Штриховые стрелки показывают преимущественные направления спонтанной поляризации в микрообластях.

С понижением температуры уровни прилипания заполняются до величины, близкой  $M$  ( $M$  – концентрация ловушек). В результате эффективная температура фазового перехода  $T_{cm}$  будет иметь значение  $T_{cm}$  ( $T_{cm} = T_c - aM / \alpha'$ ). При температуре  $T_{cm}$  произойдет фазовый переход в состояние со спонтанной поляризацией. Поскольку локализованные заряды создают локальные электрические поля, в слабых внешних полях спонтанная поляризация в отдельных микрообластях будет направлена в различных направлениях в соответствии с пространственным распределением локализованных зарядов (Рисунок 1.27).



Выражение для температурного поведения дисперсии  $\varepsilon(\omega, T)$  в слабых полях для реального кристалла при размытых фазовых переходах в [126] представляется в виде:

$$\alpha = \alpha'(T - T_c), \quad (1.23)$$

$$\varepsilon(\omega, T) = \varepsilon_\infty + \frac{2\pi}{\alpha_m(T) + i\tau_0(T)\omega} - \frac{2\pi}{\alpha_M + i\tau_0(T)\omega}, \quad (1.24)$$

$$\alpha_M = \alpha'(T - T_{cM}), \quad \alpha_m(T) = \alpha'(T - T_{cm}(T)), \quad (1.25)$$

$T_{cm}(T)$  - температура фазового перехода в реальной системе. Она зависит от концентрации электронов на уровнях прилипания  $m(T)$ .

В низкотемпературной фазе процессы термоактивации мало влияют на локализованные заряды. Существенное влияние может оказать только приложение относительно большого электрического поля. В таких достаточно сильных электрических полях носители заряда делокализуются, и поляризация переориентируется вдоль поля. То есть фазовый переход в состояние с однородной поляризацией после приложения электрического поля определяется процессами ионизации локальных центров и последующим перераспределением направления поляризации в локальных микрообластях.

Так как локальная поляризация направлена вдоль поля, то энергетически более выгодно, чтобы и спонтанная поляризация также имела одно направление по всему объему образца. Происходит фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние в виде скачкообразного изменения диэлектрической проницаемости. Тем не менее, при этом в некоторых областях локальная поляризация не будет иметь общего направления с внешним полем и спонтанной поляризацией по объему кристалла. Будет происходить постепенная релаксация диэлектрической проницаемости, связанная с процессами ионизации и локализации носителей заряда в этих областях.

В подтверждение данной модели авторы приводят результаты диэлектрических и фотостимулированных явлений в PMN, полученных в [125, 128]. В [125] были проведены диэлектрические измерения  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  в зависимости от изменения частоты (диапазон частот 1-10<sup>6</sup> Гц) при различных температурах до

и после воздействия освещения. Результаты измерений представлены на Рисунке 1.28.

На Рисунке 1.28 представлены частотные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  при различной предыстории образца при температуре  $T=270$  К.

Изначально образец был отожжен при  $T=600$  К в течение 1 часа, после охлажден до исследуемой температуры. Затем образец был облучен светом ультрафиолетового диапазона ( $\lambda \approx 350 - 400$  нм). После снятия освещения и стабилизации температуры в выбранной точке ( $T=270$  К) измерения были проведены вновь. В третьем же случае освещение проводилось широкополосным инфракрасным излучением с центром вблизи 1 мкм.

Из приведенных в [123-125] результатов следует, что ультрафиолетовое излучение приводит к заметному уменьшению значений  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ . Инфракрасное излучение, в свою очередь, оказывает частичное восстанавливающее воздействие. Похожие измерения проводились и при других температурах. Наибольшее воздействие освещения наблюдается в области температуры максимума  $\epsilon'$ .

В работе [128] проведены измерения спектральной зависимости фотопроводимости и фотостимулированного тока в PMN для выяснения свойств дефектной подсистемы.

Образец кристалла PMN облучали светом, плотность потока которого в диапазоне 350-1000 нм составляла  $0.5 - 7.5$  мВт/см<sup>2</sup>. Изменение длины волны проводилось с постоянными скоростями в диапазоне 20-80 нм/мин.

Исследования электропроводности PMN на постоянном токе показали, что при  $T>300$  К проводимость имеет активационный характер обусловлена термоактивацией носителей с дефектных уровней в зону проводимости. Энергия активация  $U_a = 0.65$  эВ – от уровня химического потенциала до дна зоны проводимости.

На Рисунке 1.29 представлена зависимость фотостимулированного тока от величины длины волны и направления развертки длины волны.

Пик в спектре с максимумом 435 нм (2.85 эВ) соответствует пику плотности состояний дефектных уровней ниже дна зоны проводимости. Величина данного

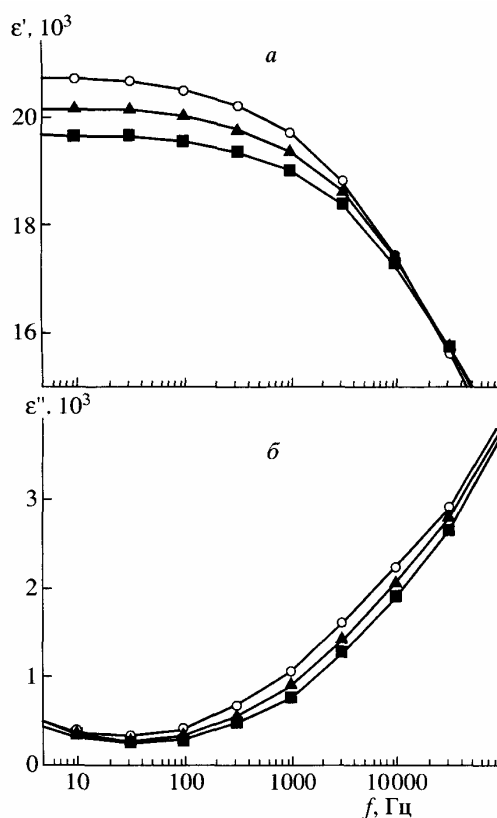


Рисунок 1.28. Частотные зависимости действительной  $\epsilon'$  (а) мнимой  $\epsilon''$  (б) частей диэлектрической проницаемости для PMN при температуре  $T=270\text{K}$ . Незаполненные кружки – до освещения; квадратики – после освещения УФ-излучением; треугольники – после повторного освещения ИК-излучением [125].

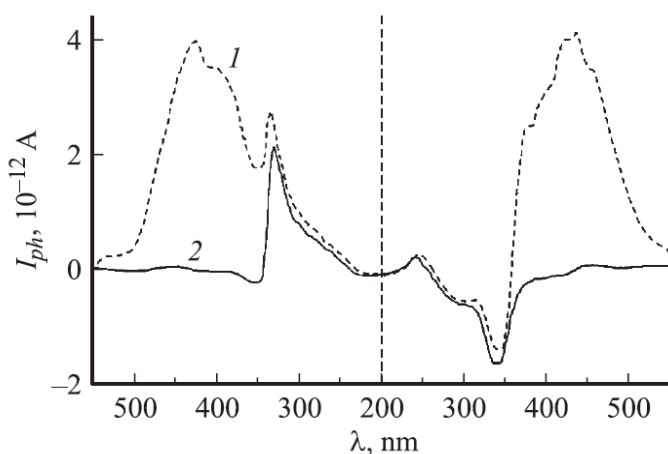


Рисунок 1.29. Спектральная зависимость фотостимулированного тока для монокристаллов PMN при комнатной температуре для поля 140 (1) и 0 (2) В/см [128].

тока пропорциональна прикладываемому внешнему напряжению на электродах и меняет знак при изменении его направления. При ультрафиолетовом облучении величина и направление фототока зависят от направления изменения длины волны и от скорости развертки. Пик в спектре с максимумом при 330 нм соответствует фотостимулированному току, возникающему при непосредственном забросе носителей заряда из валентной зоны в зону проводимости (ширина запрещенной зоны PMN 3.4 эВ). В данном случае направление тока зависит от направления изменения длины волны (ее уменьшения или увеличения). Величина тока зависит от скорости изменения длины волны. При увеличении длины волны фотостимулированный ток течет в обратном направлении – против направления приложенного поля.

Авторы полагают, что имеется достаточно широкое распределение плотности состояний дефектных уровней по энергиям вблизи дна зоны проводимости, что дает возможность участия данных состояний в формировании размытого фазового перехода [154].

## **Выводы**

В обзоре представлены основные свойства кристаллов SBN, как представителей релаксорных СЭ, и ряд теоретических моделей, описывающих релаксорное состояние как в SBN, так и в других материалах.

Достаточно большое количество работ по свойствам SBN свидетельствует об интенсивном исследовании этого объекта, что указывает на актуальность таких материалов ввиду перспективности использования их в различных областях техники. При этом, как следует из обзора, несмотря на большое количество работ, окончательная точка зрения на микроскопические механизмы, описывающие поведение физических свойств SBN, еще не выработана. Это касается и фотосегнетоэлектрических свойств кристаллов SBN. И, хотя, к настоящему времени накоплено большое количество исследований фотосегнетоэлектрических

свойств кристаллов семейства ниобата бария-стронция, тем не менее, однозначной трактовки процессов, происходящих при воздействии освещения, нет.

В этом плане исследование влияния излучения оптического диапазона на инфранизкочастотный диэлектрический отклик монокристалла-релаксора SBN-75 могло бы существенно пополнить имеющиеся данные по фотосвойствам данного материала и поэтому поставленные в настоящей работе задачи являются, безусловно, актуальными как в фундаментальном аспекте, так и с точки зрения технического применения данного материала и других релаксоров.

## ГЛАВА 2. ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

### 2.1. Экспериментальные установки для исследования диэлектрического отклика образцов

Диэлектрические свойства ниобата бария-стронция в слабых полях изучались на основе измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и диэлектрических потерь  $\epsilon''$  - действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$  в частотном диапазоне от 0.25 Гц до 1000 Гц.

На Рисунке 2.1 представлена схема измерительной установки [142]. Гармоническое напряжение амплитудой  $U_m = 10$  В подавалось через делитель на образец с генератора 1. Образец помещался в измерительную ячейку 4. Измерения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  проводились с использованием моста 2, собранного по схеме [143]. Принципиальная электрическая схема моста инфранизкой частоты 2 представлена Приложении 1.

Сигнал разбаланса моста 2 (Рисунок 2.1) подавался на усилитель 3 (коэффициент усиления которого  $K \sim 300$ ), далее на вертикально отклоняющие пластины осциллографа С1-48Б 5, а на горизонтально отклоняющие пластины подавался сигнал внешней развертки с генератора 1. Усилитель 3 сконструирован на основе операционного усилителя К544УД1А.

Фигуры Лиссажу наблюдались по осциллографу 5, затем они преобразовывались в горизонтальные прямые при помощи изменения сопротивлений потенциометров  $R'$  и  $R''$ . Преобразованные в прямые горизонтальные линии фигуры Лиссажу соответствовали равновесию моста 2. Стабилизация температуры и скорость ее изменения регулировались с помощью электронного терморегулятора 6 [142].

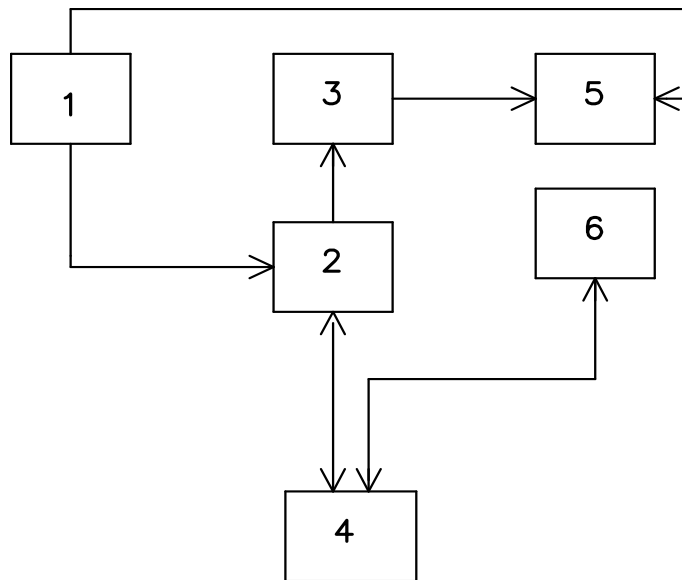


Рисунок 2.1. Структурная схема установки для измерений комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^*$  в слабых полях: 1 – генератор Г6–26; 2 – ИНЧ–мост (0.1-1000 Гц); 3 – усилитель; 4 – измерительная ячейка; 5 – осциллограф С1–48Б; 6 – терморегулятор [142]

Калибровка установки проводилась по параллельной схеме замещения с эталонными значениями  $R$  и  $C$  [142]. Значения диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$  и диэлектрических потерь  $\varepsilon''$  рассчитывались с использованием формул [142]:

$$\varepsilon' = \frac{R'}{R' + R_0} \cdot \frac{K'}{C_g} \quad (2.1)$$

$$\varepsilon'' = \frac{R''}{R'' + R_0} \cdot \frac{K''}{C_g} \quad (2.2)$$

где константы  $K'$  и  $K''$  равны соответственно:

$$K' = C_0' \cdot \frac{R_0 + R_m}{R_m}, \quad (2.3)$$

$$K'' = C_0'' \cdot \frac{R_0 + R_m}{R_m} \quad (2.4)$$

а  $C_g$  – геометрическая емкость образца, определяемая как  $C_g = \varepsilon_0 S/d$ , (где  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная,  $S$  – площадь наименьшего электрода,  $d$  – толщина образца). Значения  $C_0'$ ,  $C_0''$ ,  $R_0$  и  $R_m$  выставлялись перед началом измерений, исходя из предполагаемых максимальных значений  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  исследуемого

материала и заданной величины измерительного поля  $E_0$ , рассчитываемой из выражения:

$$E = U_m \cdot R_m / [d \cdot (R_0 + R_m)] \quad (2.5)$$

Усовершенствованная по сравнению с [143] схема усиления сигнала, экранирование моста 2 и усилителя 3 дает возможность измерять диэлектрические параметры образцов с высокой точностью.

Полученные значения на установке (Рисунок 2.1) сравнивали с данными, измеренными с помощью RLC-метров промышленного производства (E7-15 и измерителя RLC-819 «GOODWILL instek»). Разница между значениями, полученными на данных измерителях и НЧ-ИНЧ установке составила по  $\epsilon'$  около 3%, а по  $\epsilon''$  не более 5%. Эти значения совпадают с погрешностями, рассчитанными по стандартным формулам косвенных измерений [144]:

$$\Delta \epsilon' = \sqrt{\left( \frac{\partial \epsilon'}{\partial R'} \Delta R' \right)^2} \quad (2.6)$$

$$\Delta \epsilon'' = \sqrt{\left( \frac{\partial \epsilon''}{\partial R''} \Delta R'' \right)^2} \quad (2.7)$$

При более сильных измерительных полях ( $U_m > 10$  В) диэлектрический отклик материала (петли гистерезиса) измерялся на установке, представленной на Рисунке 2.2 и в Приложении 2 [142], основой которой является схема Сойера-Тауэра.

Известно, что метод Сойера-Тауэра [145] широко используется при изучении СЭ. В основе метода лежит схема, приведенная на Рисунке 2.3а. На Рисунке 2.3б представлено отдельно для удобства падение напряжения на эталонном конденсаторе  $C_0$  и на исследуемом образце, который представлен в виде параллельного соединения емкости  $C$  и сопротивления, характеризуемого проводимостью  $G$ . На конденсаторы подается синусоидальное гармоническое напряжение  $U = U_m \cdot \sin \omega t$ .



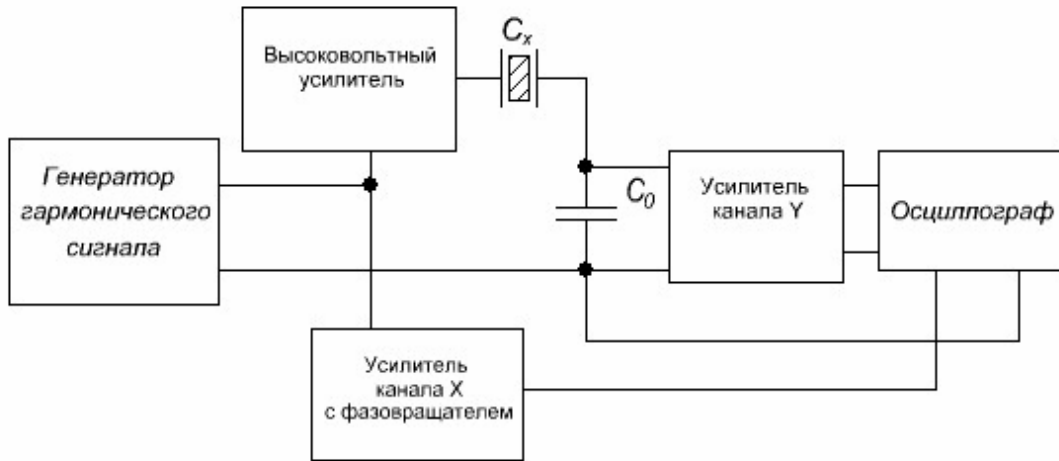


Рисунок 2.2. Блок-схема установки для наблюдения и регистрации петель гистерезиса.

В результате заряд на обкладках эталонного конденсатора можно получить в виде:

$$q = CU \mp \frac{G}{\omega} \sqrt{U_m^2 - U^2}, \quad (2.8)$$

где  $G$  – электропроводимость сопротивления  $R$ .

Если присоединить точки 2, 3 к горизонтальным пластинам осциллографа и точки 1,2 – к вертикальным (Рисунок 2.3а), то на экране осциллографа получается эллипс (Рисунок 2.4). Уравнение эллипса в осях  $q$  и  $U$ :

$$(q - CU)^2 = \frac{G^2}{\omega^2} (U_m^2 - U^2) \quad (2.9)$$

Площадь эллипса  $S$  получаем в виде:

$$S = GU_m^2 T \quad (2.10)$$

Таким образом, площадь эллипса, получаемая на экране осциллографа, представляет собой диэлектрические потери конденсатора за период  $T$ .

Тангенс диэлектрических потерь рассчитывается из выражения:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{S}{\pi U_m q_0}, \quad (2.11)$$

где величины  $S$ ,  $U_m$ ,  $q_0$  (величина заряда, соответствующая амплитудному значению напряжения  $U_m$ ) определяются из осциллограммы.

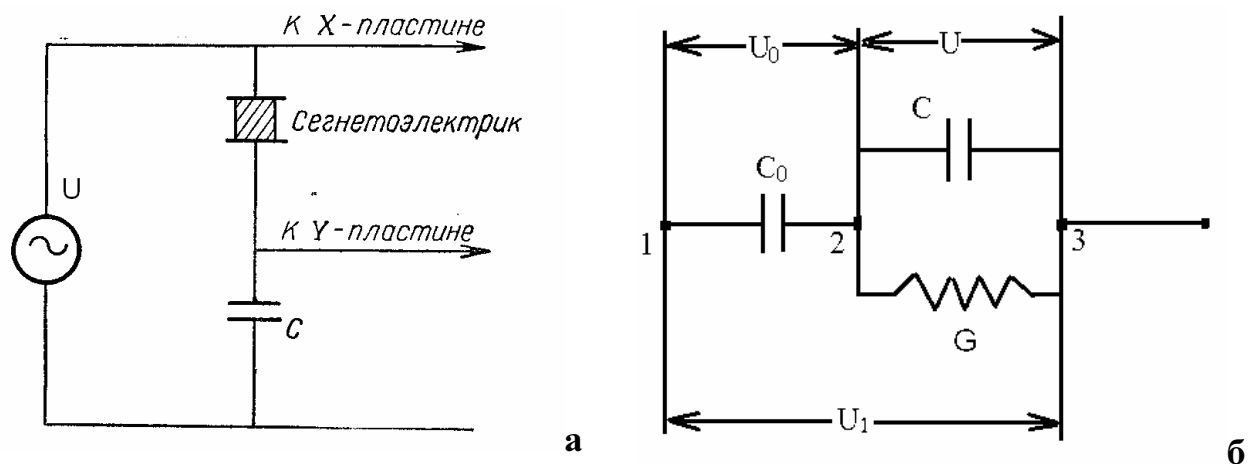


Рисунок 2.3. Принципиальные электрические схемы: (а) для изучения СЭ методом Сойера-Тауэра [145, 146]; (б) для иллюстрации падения напряжения на эталонном конденсаторе  $C_0$  и на исследуемом образце  $C$ .

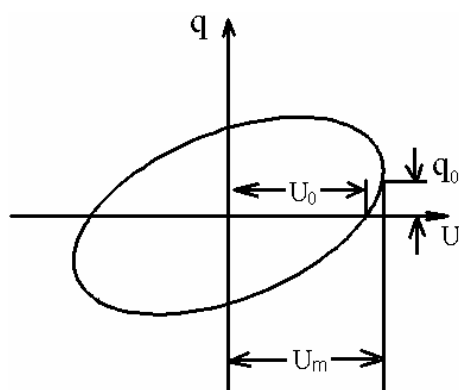


Рисунок 2.4. Эллипс, получаемый при исследовании диэлектрика (сегнетоэлектрика) с потерями в сильных полях.

Существуют различные модификации данного метода, в частности, так называемый метод замещения [147, 148]. Он заключается в том, что в ходе измерения происходит замещение исследуемого СЭ конденсатора (образца) на конденсатор с нулевыми потерями. При этом емкость такого конденсатора подбирается так, чтобы получалось совпадение концов ПГ на исследуемом СЭ с отрезком прямой  $P(E)$ , получаемой на конденсаторе замещения. Величина найденной емкости используется для расчета заряда конденсатора и, соответственно, поляризации  $P$ , а также последующего получения эффективных

параметров:  $\varepsilon'_{эфф}$ ,  $\varepsilon''_{эфф}$  и  $\text{tg}\delta$ , расчет которых производился с использованием следующих выражений [149]:

$$\varepsilon'_{эфф} = \frac{P_E}{\varepsilon_0 E_m} \quad (2.12)$$

$$\text{tg}\delta = \frac{S}{\pi E_m P_E} \quad (2.13)$$

$$\varepsilon''_{эфф} = \varepsilon'_{эфф} \text{tg}\delta, \quad (2.14)$$

где  $E_m$  – амплитуда напряженности прикладываемого поля  $U_m$ ,  $P_E$  – значение поляризации при  $E_m$ ,  $S$  – площадь петли гистерезиса,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная.

В используемой в нашей работе установке производилась предварительная градуировка показаний цифрового осциллографа ( $U_x$ ,  $U_y$ ) по линейному конденсатору, что в последующем позволяло сразу получать данные по поляризации  $P$  и  $\text{tg}\delta$  исследуемого образца для соответствующих значений  $E_m$ .

В нашем случае при измерении ПГ на установке, представленной на Рисунок 2.2, на входы запоминающего осциллографа подавали два сигнала: на вход 1 – напряжение  $U_x$ , пропорциональное напряженности поля  $E$ , на вход 2 – напряжение  $U_y$ , пропорциональное индукции  $D$ . Данные с выходов аналого-цифровых преобразователей осциллографа передавались в компьютер. Для сопряжения цифрового осциллографа с компьютером использовался адаптер канала общего пользования. Разработка адаптера, параметры которого предложены д.ф.-м.н. А.В. Шильниковым и к.ф.-м.н. В.Н. Нестеровым, произведена в научно–исследовательской лаборатории лазерной метрологии Госстандарта РФ Волгоградского Государственного Университета под руководством к.ф.-м.н. А.В. Никитина. Программа для считывания данных с осциллографа создает файл, в котором содержится дата, время записи файла, комментарии, служебная информация цифрового осциллографа и массив данных временной развертки напряжений на каналах осциллографа.

Изначально программа считывания данных была написана разработчиками адаптера и доработана к.ф.-м.н. В.Н. Нестеровым [149] путем создания

табличного опроса имени файла, температуры, состава образца и положения тумблеров модифицированной схемы Сойера-Тауэра, а позднее – к.ф.-м.н. Р.А. Лалетиным [150].

Форма петли гистерезиса зависит от входного сопротивления регистрирующей аппаратуры  $R_{вх}$  (например, осциллографа) и сопротивления утечки  $R_0$  конденсатора  $C_0$ , в цепи  $C_0C_x$ , где  $C_x$  – емкость исследуемого образца. Для того, чтобы эти параметры не действовали заметным образом на амплитуду и фазу тока в цепочке  $C_0C_x$ , сопротивление образца  $X_{C_x}$  должно быть много меньше сопротивления параллельной цепочки  $R_{вх}R_0$ .

Для частот  $\nu > 10$  Гц это требование выполняется, но затруднено на ИНЧ (при  $\nu = 0.1$  Гц,  $C_x = 1.0$  нФ,  $X_{C_x} = 1.33$  ГОм). Для измерения на ИНЧ в модифицированной установке Сойера-Тауэра в качестве входного каскада регистрирующего прибора использовался усилитель канала  $Y$  с  $R_{вх} > 10$  ГОм и с переменным коэффициентом усиления ( $1 \div 1000$ ), усилитель канала  $X$  с делителем на входе и широкополосным фазовращателем.

### **Установка для измерения диэлектрического отклика материала при его освещении**

Все измерения с использованием освещения проводились в измерительной ячейке (термостате), представленной на Рисунок 2.5. Образец был помещен в термостат, позволяющий стабилизировать температуру в необходимых для исследования пределах ( $0-130^\circ\text{C}$ ) с точностью  $0.5^\circ\text{C}$ .

В Приложении 3 представлена принципиальная электрическая схема термостабилизатора. Для задания температуры устанавливается определенная величина сопротивления на шестидекадном магазине сопротивлений М МСР-63, который включается в одно из плеч измерительного моста. Во второе плечо моста включается обмотка термосопротивления измерительной ячейки и резисторы  $R_1$ ,  $R_2$  из проволоки. Обмотка нагревателя  $H$  включена в коллекторную цепь транзистора  $T_2$ . Максимальный ток нагревателя  $\sim 500$  мА.

В качестве источника света оптического диапазона в измерительной ячейке (Рисунок 2.5) использовался светодиод 1 марки 5034W2C-DSA-A с максимумом излучения на 530 нм, для ультрафиолетового (УФ) диапазона производилась замена на светодиод UV-5 (405 нм). Мощность излучения (интенсивность) составляла 0.15-0,2 мВт/см<sup>2</sup>.

Собирающая линза 3 предназначена не только для фокусировки света на образец, но также для исключения термоконтакта между камерой, где находится образец 6 и термодатчик 11, с источником освещения 1. При проведении измерений с подачей УФ излучения линза не использовалась.

На Рисунке 2.6 представлена временная зависимость температуры  $T(t)$  внутри камеры в зависимости от условий освещения. Из Рисунка 2.6 следует, что при «прямом» облучении образца в камере без линзы происходит нагрев камеры, при этом процесс нагрева является длительным (Рисунок 2.6, кривая 1), с выходом на стационарное значение температуры в течение  $\approx 25$  минут. При включении света в камере с линзой рост температуры, связанный с нагревом от светодиода, не наблюдается (Рисунок 2.6, кривая 1).

Таким образом, отделение светодиода от камеры, в которую помещается образец, собирающей линзой является оптимальным вариантом для проведения измерений.

Образец 6 в измерительной ячейке (Рисунок 2.5) закреплен на пружинных контактах 5. Малое усиление зажима позволяет считать его механически свободным. Корпус ячейки покрыт нихромовой нагревательной обмоткой 10 и медной обмоткой термосопротивления 4 (изолированный провод диаметром 0,1 мм). Сопротивление при комнатной температуре нагревательной обмотки – 300 Ом, а обмотки термосопротивления – 85,47 Ом.

Измерение температуры внутри ячейки осуществляется при помощи платинового сопротивления ТСП-100 (термодатчик 11) и с соответствующей градуировкой в °С.

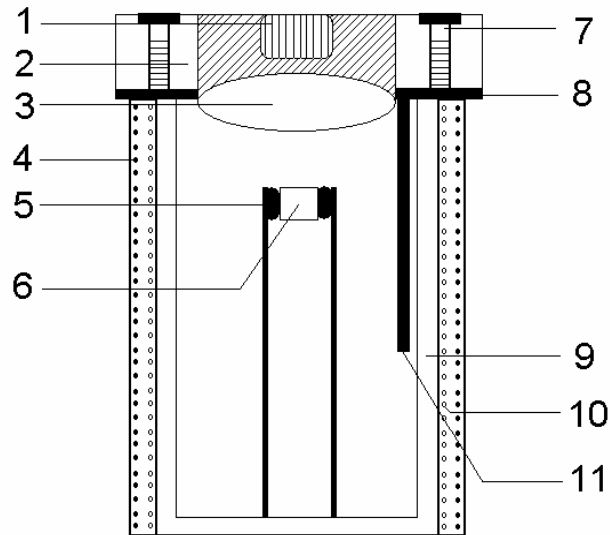


Рисунок 2.5. Измерительная ячейка: пластиковая крышка – 2 с вмонтированными светодиодом – 1 и собирающей линзой – 3; обмотка термосопротивления – 4; пружинные держатели для образца, служащие одновременно контактами – 5; образец – 6; винты – 7 для фиксации пластиковой крышки; экранирующая прокладка – 8; металлический цилиндр – 9; нагревательная обмотка – 10; термодатчик ТСП-100 – 11.

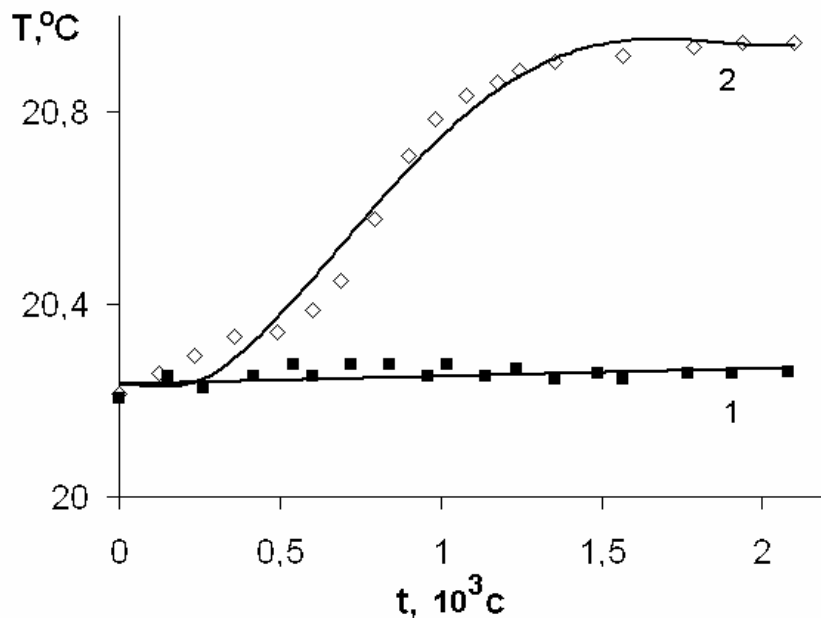


Рисунок 2.6. Зависимость температуры камеры от времени  $T(t)$  после включения светодиода: в камере с линзой – 1, в камере без линзы – 2.

## Установка для проведения измерений фото- и пиротока материала

При измерении фототока для исследуемых образцов применялась экспериментальная установка, блок-схема которой представлена на Рисунке 2.7. Измерение фототоков производилось при фиксированной с помощью терморегулятора 1 температуре. В каждой температурной точке для короткозамкнутого образца в течение 30 секунд снимались показания тока без освещения («нулевое» значение тока). Затем включали освещение и фиксировали показания вольтметра-электрометра В7-30 в течение 3-х минут при освещении образца. После чего свет отключали и снимали показания электрометра еще в течение 1 мин. Все показания цифрового табло электрометра записывались на цифровую видеокамеру с временной разверткой и далее переносились на компьютер для построения зависимостей  $I(t)$ .

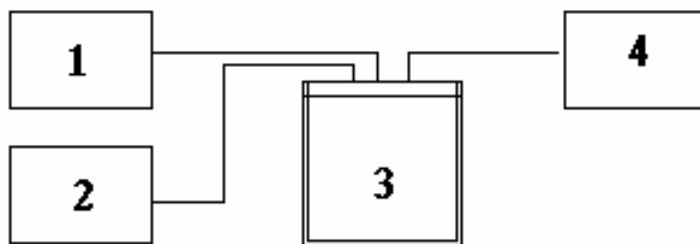


Рисунок 2.7. Блок-схема установки для измерения фототока и пиротока образцов. 1 – терморегулятор; 2 – мультиметр АРРА, фиксирующий показания датчика температуры (платиновое сопротивление ТСП–100); 3 – измерительная ячейка, с вмонтированным источником освещения (Рисунок 2.5); 4 – универсальный вольтметр-электрометр В7–30.

При измерении пиротока при помощи терморегулятора 1 поддерживалась линейная скорость изменения температуры ( $\approx 0.5^\circ\text{C}/\text{мин.}$ ), а возникающий в результате пироэффекта сигнал поступал на универсальный вольтметр – электрометр 4, показания которого снимались через  $\approx 1$  мин.

Погрешность измерения тока на электрометре В7-30 составляла  $\sim 1 \cdot 10^{-14}$  А.

При измерении пиротока без освещения осуществлялся нагрев короткозамкнутого неполяризованного образца в диапазоне температур  $+0.5 \div +72.5^\circ\text{C}$ . Образец предварительно отжигался выше температуры  $T_m$  в течение 1 часа непосредственно перед проведением измерений. Затем образец охлаждался до  $T = +0.5^\circ\text{C}$  для проведения измерений. Перед снятием пиротока при освещении процедура отжига и охлаждения материала до  $T = +0.5^\circ\text{C}$  повторялась.

## 2.2. Режимы измерений

Все измерения диэлектрических и токовых характеристик исследуемых материалов проводились после отжига образцов при температуре  $T > T_m$  в течение одного часа для устранения эффектов памяти, кроме случаев исследования действия эффекта старения на диэлектрические свойства материала (зависимости  $\varepsilon^*(\nu, T)$ , реверсивные зависимости и петли гистерезиса).

При измерении частотно-температурных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^*(\nu, T)$  в диапазоне частот от 1 Гц до 1000 Гц монокристалла SBN-75+0.01at.%Cr производился его нагрев от  $-50^\circ\text{C}$  до  $T > T_m$  ( $T \approx 80^\circ\text{C}$ ) со стабилизацией в каждой температурной точке в течение 2 минут. Скорость роста температуры составляла в среднем  $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Амплитуда измерительного поля составляла  $E \approx 1 \text{ В/см}$  и рассчитывалась по формуле (2.5). Значения параметров, входящих в выражение (2.5):  $U_m = 10 \text{ В}$ ,  $R_0 = 54240 \text{ Ом}$ ; значения параметра  $R_m$  для монокристаллов в отдельности (в зависимости от толщины образца):  $R_m = 2850 \text{ Ом}$  при  $d = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$  и  $R_m = 550 \text{ Ом}$  при  $d = 1.09 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ .

Для изучения диэлектрического отклика с учетом предыстории материала измерялись зависимости  $\varepsilon^*(\nu, T)$  также без предварительного отжига для «состаренного» при комнатной температуре в течение 30 суток образца SBN-75+0.01at.%Cr.

При анализе дисперсии  $\varepsilon^*(\nu)$  в SBN-75+0.01at.%Cr для диапазона частот измерительного поля 0.25-1000 Гц рассматривались отдельно высокочастотный и



низкочастотный участки дисперсии  $\varepsilon^*(\nu)$ . Для каждого участка при аппроксимации частотных зависимостей  $\varepsilon'(\nu)$  и  $\varepsilon''(\nu)$  использовался метод Коула–Коула [151-153]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (2.15)$$

где  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_\infty$  – значения  $\varepsilon'$  для низко- и высокочастотных пределов дисперсии  $\varepsilon^*$  соответственно,  $\tau$  – наиболее вероятное время релаксации поляризации,  $\alpha$  – параметр распределения по временам релаксации.

Уравнение Коула-Коула также было разделено по  $\varepsilon'$  и по  $\varepsilon''$  (2.16 и 2.17):

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \left( 1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \alpha\right) \right)}{1 + 2 \cdot (\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \alpha\right) + (\omega\tau)^{2 \cdot (1-\alpha)}}, \quad (2.16)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot (\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \cos\left(\frac{\pi}{2} \cdot \alpha\right)}{1 + 2 \cdot (\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \alpha\right) + (\omega\tau)^{2 \cdot (1-\alpha)}} + \frac{\gamma}{2\pi\varepsilon_0\nu}, \quad (2.17)$$

где  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\omega$  – круговая частота измерительного поля,  $\nu_r$  – наиболее вероятная частота релаксации,  $\gamma$  – параметр, определяющий сквозную проводимость.

Температурные зависимости  $\varepsilon'(T)$  и  $\varepsilon''(T)$  в монокристалле SBN-75+0.01at.%Cr при воздействии освещения измерены в квазистатическом режиме нагрева от комнатной температуры до  $T_m$ . Для каждой температурной точки сначала фиксировали значения  $\varepsilon^*(T)$  без освещения для всех частот, затем включали освещение и проводили те же измерения. Такой ход измерений был проделан при каждой следующей температуре.

Кинетика диэлектрического отклика как при включении освещения, так и при его отключении для SBN-75+0.01at.%Cr фиксировалась при постоянной

температуре и частотах 0.25 Гц и 1000 Гц. В таком же температурном режиме исследовалась кинетика фототока  $I(t)$ .

При изучении влияния постоянного смещающего поля  $E_{\text{см}}$  на характер долговременной релаксации поляризации при воздействии освещения применялась следующая методика. Образец отжигался при  $T > T_m$  ( $T = 80^\circ\text{C}$ ) в течение одного часа, затем охлаждался до температуры  $T \approx T_m$ , при которой проводились измерения  $\varepsilon'(t)$  и  $\varepsilon''(t)$  на частотах 10 Гц и 1000 Гц для двух случаев: без освещения и при освещении. В каждом из этих случаев постоянное смещающее поле  $E_{\text{см}} = 1800 \text{ В/см}$  подавалось в момент времени  $t = 2400 \text{ с}$ . Далее измерения проводились при данном поле.

При исследовании диэлектрического отклика в сильных переменных полях применялся метод Соьера-Тауэра (§ 2.1).

Петли гистерезиса измерялись в квазистатическом режиме нагрева образца SBN-75+0.01at.%Cr со стабилизацией температуры через 10-15 $^\circ\text{C}$  (от комнатной до  $T = 60^\circ\text{C}$ ) на частотах 0.1, 1 и 10 Гц в диапазоне амплитуд приложенного поля от 200 до 1860 В/см. В каждой температурной точке сначала измерялась поляризация для различных амплитуд поля без освещения. Затем включалось освещение и измерялись значения поляризации для всех амплитуд поля при освещении. После этого свет отключался, производился дальнейший нагрев образца. Монокристалл SBN-75+0.01at.%Cr предварительно не отжигался, ПГ фиксировались после старения материала в течение 30 суток при комнатной температуре.

Из-за большой толщины образца однозначное определение значений коэрцитивных полей ( $E_c$ ) материала не представлялось возможным с применением используемой аппаратуры. Поэтому  $E_c$ , в данном случае, оценивались с использованием такого параметра, как дифференциальная диэлектрическая проницаемость:

$$\varepsilon'_{\text{дифф}} = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{dP}{dE}. \quad (2.18)$$

Зависимость  $P(E)$ , по которой определялось поведение кривой  $\varepsilon'_{\text{дифф}}(E)$ , была получена экспериментально из петель гистерезиса для соответствующих полей  $E$  и частот. Величина коэрцитивного поля определялась по максимуму зависимости  $\varepsilon'_{\text{дифф}}(E)$ . Значения полуширины  $1/2\Delta E$  максимумов  $\varepsilon'_{\text{дифф}}(E)$ , которая могла характеризовать разброс по коэрцитивным полям  $E_c$ , оценивалась стандартным способом, схематично представленным на Рисунке 2.8.

Реверсивные зависимости  $\varepsilon'(E_{\pm})$ , которые были измерены для монокристалла SBN-75+0.01at.%Cr без и при освещении материала, представляют собой диэлектрический отклик материала ( $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$ ) в слабом ( $E \sim 1$  В/см) переменном электрическом поле  $\nu = 10$  Гц при одновременной подаче постоянного сильного смещающего поля  $E_{\pm}$ .

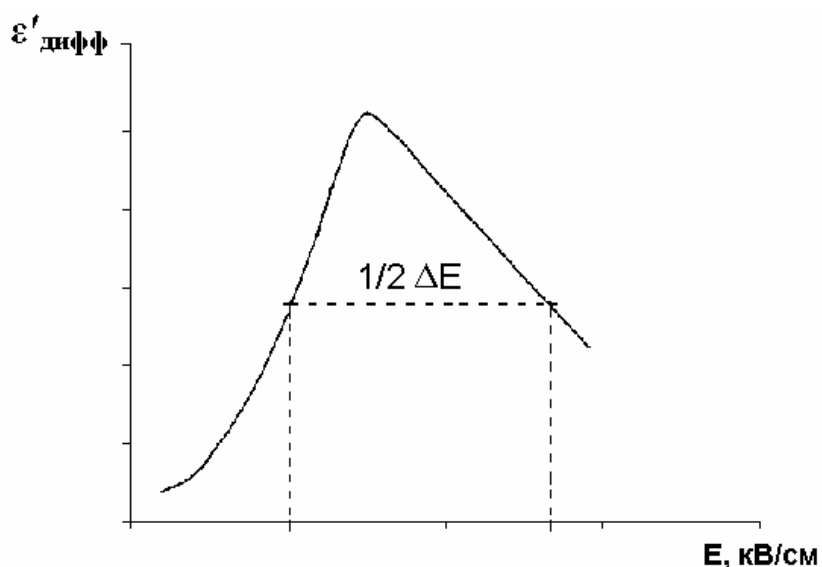


Рисунок 2.8. Схематичное представление зависимости  $\varepsilon'_{\text{дифф}}(E)$ . Горизонтальной линией показан уровень, на котором определялась полуширина  $\Delta E$ , вертикальными – проекции на ось  $E$  точек пересечения кривых с горизонтальной линией.

Изменение  $E_{\pm}$  производилось от нуля до максимума – 2кВ/см (для положительных и отрицательных полей). Измерения  $\varepsilon'(E_{\pm})$  проводились без отжига образца при температуре  $T = 33.5^{\circ}\text{C}$  для трех случаев: без старения; для состаренного при  $T =$

33.5°C в течение 48 часов образца; после старения материала при  $T = 33.5^\circ\text{C}$  и  $E = 800 \text{ В/см}$  в течение 48 часов.

### 2.3. Образцы

Для проведения исследований были выбраны монокристаллы SBN-75 и SBN-75+0.01at.%Cr. Монокристаллы SBN-75+0.01at.%Cr ( $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}_{0.01}$ ) и беспримесные SBN-75 ( $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) выращены модифицированным методом Степанова в институте общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук старшим научным сотрудником д.т.н. Л.И. Ивлевой.

Модифицированный метод Степанова был разработан в ИОФ РАН для выращивания объемно-профилированных монокристаллов высокого качества. При использовании модифицированного метода Степанова удается получать кристаллы без ростовых полос (вращательных и связанных с осцилляциями температуры) и других неоднородностей.

В данном методе применяется формообразователь щелевого типа, изготовленный из платиновых пластин толщиной 1 мм. При этом могут быть использованы разные его конструкции: поперечное сечение и длина может варьироваться. Формообразователь закреплен независимо от тигля с расплавом. Это дает возможность предотвращать его деформацию при кристаллизации расплава и облегчает его извлечение из ростовой камеры. Формообразователь помещается в расплав и обеспечивает подачу расплава по капиллярам за счет сил поверхностного натяжения к верхнему торцу, где образуется мениск расплава, из которого на затравку проводят вытягивание кристалла. Подробнее о модифицированном методе Степанова описано в [154].

Образцы для исследований SBN-75+0.01at.%Cr и SBN-75 представляли собой монокристаллы в форме параллелепипедов с отполированными до оптического качества гранями размерами 10-25 мм<sup>2</sup>. На грани, перпендикулярные полярной оси, наносились электроды из серебряной пасты. Для получения достоверных результатов использовалось в совокупности 10 образцов.

В опытах с освещением излучение белого цвета от светодиода направлялось перпендикулярно полярной оси  $c$  на большие грани кристаллов. Толщина кристаллов по направлению луча составляла от 1 до 5 мм.

### ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ НИЗКО- И ИНФРАНИЗКОЧАСТОТНОГО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА МОНОКРИСТАЛЛА SBN-75 + Cr В СЛАБЫХ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПОЛЯХ

#### 3.1. Частотно-температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(v, T)$ и диэлектрических потерь $\epsilon''(v, T)$

В настоящем разделе представлены результаты измерений комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*(v, T)$  для монокристалла  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$  с примесью 0.01at.%Cr, в диапазоне частот от 1 Гц до 1000 Гц при амплитуде измерительного поля  $E \approx 2$  В/см. Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'(v, T)$  и диэлектрические потери  $\epsilon''(v, T)$  измерены в режиме нагрева со стабилизацией в каждой температурной точке от низких температур ( $-50^\circ\text{C}$ ) до  $T > T_m$ . Скорость изменения температуры составила в среднем  $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Зависимости  $\epsilon'(v, T)$  и  $\epsilon''(v, T)$  (Рисунок 3.1 а, б) были измерены для состаренного при комнатной температуре образца SBN-75+0.01at.%Cr с целью определить насколько фактор старения изменяет характер диэлектрического отклика в SBN-75 с примесью Cr по сравнению с полученными ранее результатами сходных измерений, проведенных для материала SBN-75 без примеси Cr.

Из Рисунка 3.1 следует, что сдвиг  $T_m$  для  $\epsilon'(v, T)$  на различных частотах выражен слабо (в пределах  $4^\circ\text{C}$ ) на три порядка частоты (Таблица 3.1).

Для максимумов  $\epsilon''(v, T)$  (Рисунок 3.1 б) частотный сдвиг практически не различим. Столь слабое проявление релаксорного характера в исследуемом кристалле SBN-75+0.01at.%Cr можно связать с предысторией образца.

Как видно из поведения кривых  $\epsilon'(T)$  и  $\epsilon''(T)$  фактор старения играет существенную роль в характере диэлектрического отклика, то есть примерно так же, как было ранее показано для монокристалла SBN-75 (без примеси) [31] и релаксорной керамики ЦТСЛ [155].

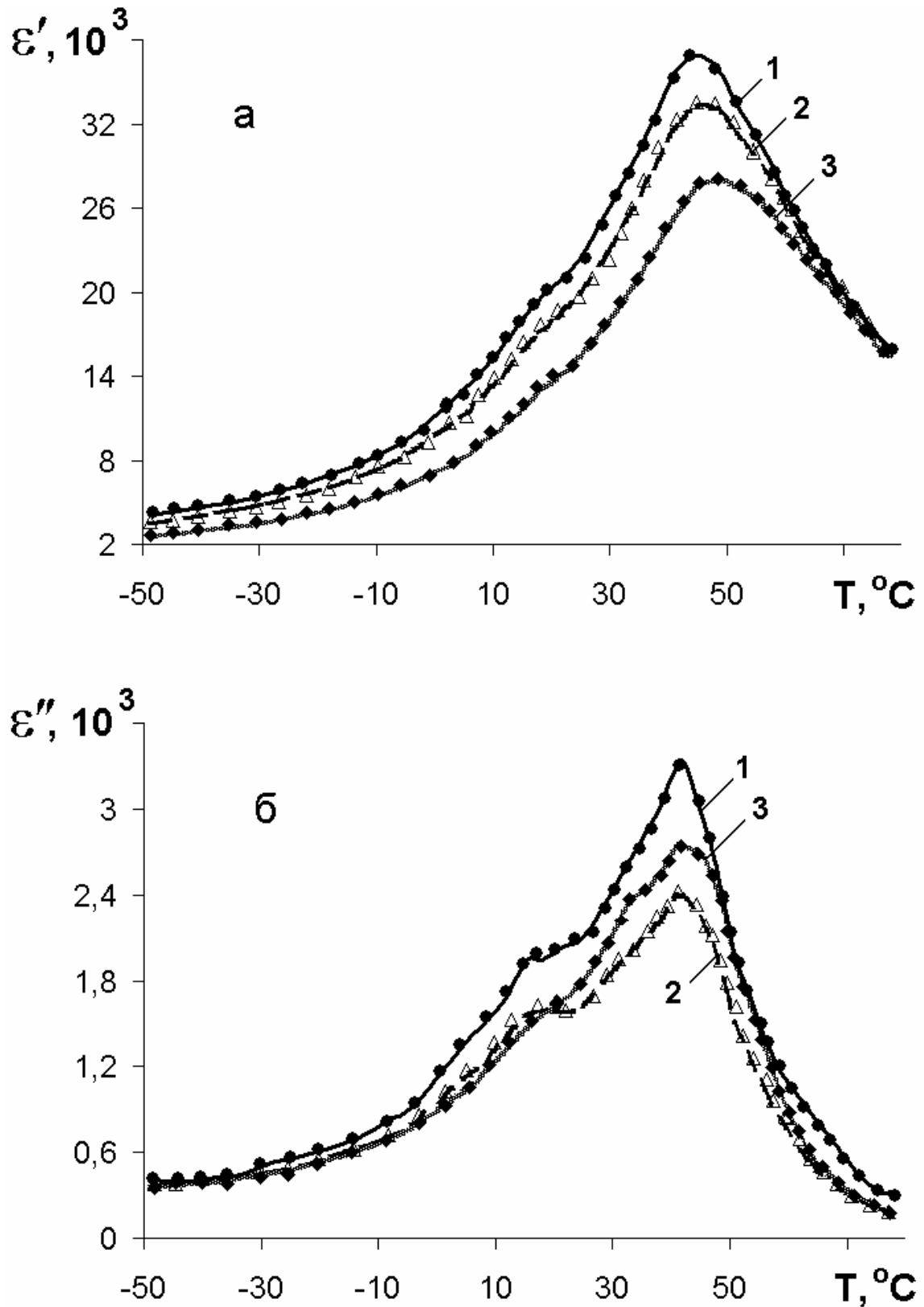


Рисунок 3.1. Частотно-температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(\nu, T)$  (а); диэлектрических потерь  $\epsilon''(\nu, T)$  (б) материала SBN-75+0.01at.%Cr для трех частот: 1) 1 Гц, 2) 10 Гц 3) 1000 Гц.

Таблица 3.1. Значение максимумов диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_m(\nu, T)$  и  $T_m$  на различных частотах.

Частота $\nu$	$\epsilon'_m(\nu, T)$	$T_m, ^\circ\text{C}$
1 Гц	36822	44,5
10 Гц	33336	47
1000 Гц	28116	49,5

Установлено, что уменьшение частотного сдвига  $T_m$  при старении обуславливается, в основном, ИНЧ частью диэлектрического отклика. Это происходит вследствие того, что для «выдержки» при  $T_i = \text{const}$  и в случае  $T_i < T_m$  значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ , измеренные на ИНЧ, уменьшаются с течением времени быстрее, чем на НЧ и тем более на высоких частотах (ВЧ). В случае  $T_i > T_m$  частотные различия в скорости спада при «выдержке» образца не существенны и поэтому в «состаренном» образце максимумы  $\epsilon'(T)$  на ИНЧ сдвигаются к более высоким температурам, уменьшая, тем самым, частотный сдвиг  $T_m$ .

Из Рисунка 3.1 следует, что в рассматриваемом температурном интервале на кривых  $\epsilon'(T)$  и особенно  $\epsilon''(T)$  для 1 и 10 Гц в области 10-25 $^\circ\text{C}$  наблюдается излом (плато). На 1000 Гц аномалия  $\epsilon''(\nu, T)$  в области  $T_i$  выражена лишь в небольшом изгибе кривой  $\epsilon''(\nu, T)$ . Излом иллюстрирует влияние предыстории (старение) образца при  $T_i \approx 23^\circ\text{C}$  и является следствием эффекта термической (температурной) памяти [156-160].

Таким образом, исследование частотно-температурных зависимостей  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  указывает на то, что предыстория материала играет такую же существенную роль в характере диэлектрического отклика в SBN-75+0.01at.%Cr, как и в беспримесном SBN-75 [31].

Одним из основных признаков релаксорных материалов является аномально широкий спектр  $\epsilon'(\nu, T)$  и  $\epsilon''(\nu, T)$  [1, 13, 161, 162], поэтому в следующем разделе представлены результаты исследования частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*(\nu)$  SBN-75+0.01at.%Cr.



### 3.2. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(v)$ и диэлектрических потерь $\epsilon''(v)$

Для материала SBN-75+0.01at.%Cr была исследована температурная эволюция дисперсии  $\epsilon^*$  в области размытого фазового перехода. Как следует из хода кривых  $\epsilon'(v)$  (Рисунок 3.2) для каждой температурной точки частотный диапазон, где имеет место дисперсия  $\epsilon^*$ , можно разделить на два, как это представлено на Рисунке 3.3: НЧ-ИНЧ и ВЧ интервалы. Как для ВЧ, так и для НЧ-ИНЧ участков полученные зависимости  $\epsilon'(v)$  и  $\epsilon''(v)$  были аппроксимированы уравнением Коула–Коула [151-153] (§2.2, (2.15)–(2.17)):

Аппроксимация экспериментальных данных была проведена с учетом того, что у исследуемого материала сквозная проводимость  $\sigma$  при этих температурах составляла порядка  $10^{-12}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$  [3, 5], что дает возможность не учитывать влияние  $\sigma$  на поведение  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ .

Такая аппроксимация позволила оценить температурное поведение наиболее вероятных частот релаксации ( $\nu_r$ ) (Рисунок 3.4), эффективной глубины дисперсии ( $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ ), параметра распределения по временам релаксации  $\alpha$ . Значения параметров  $\nu_r$ ,  $\Delta\epsilon$ ,  $\alpha$  представлены в Таблице 3.2.

Как видно из Таблицы 3.2 наиболее вероятные частоты релаксации  $\nu_r$  имеют весьма низкие значения и выходят за пределы измеряемого в работе диапазона частот (от 0,25 до 1000 Гц).

Такие низкие значения  $\nu_r$  также, как и отмеченные в разделе 3.1 эффект диэлектрической памяти, указывают на релаксорный характер поведения диэлектрического отклика материала SBN-75+0.01at.%Cr.

Подобная оценка  $\nu_r$ ,  $\Delta\epsilon$ ,  $\alpha$  приведена и для «высокочастотного» диапазона. Результаты представлены в Таблице 3.3.

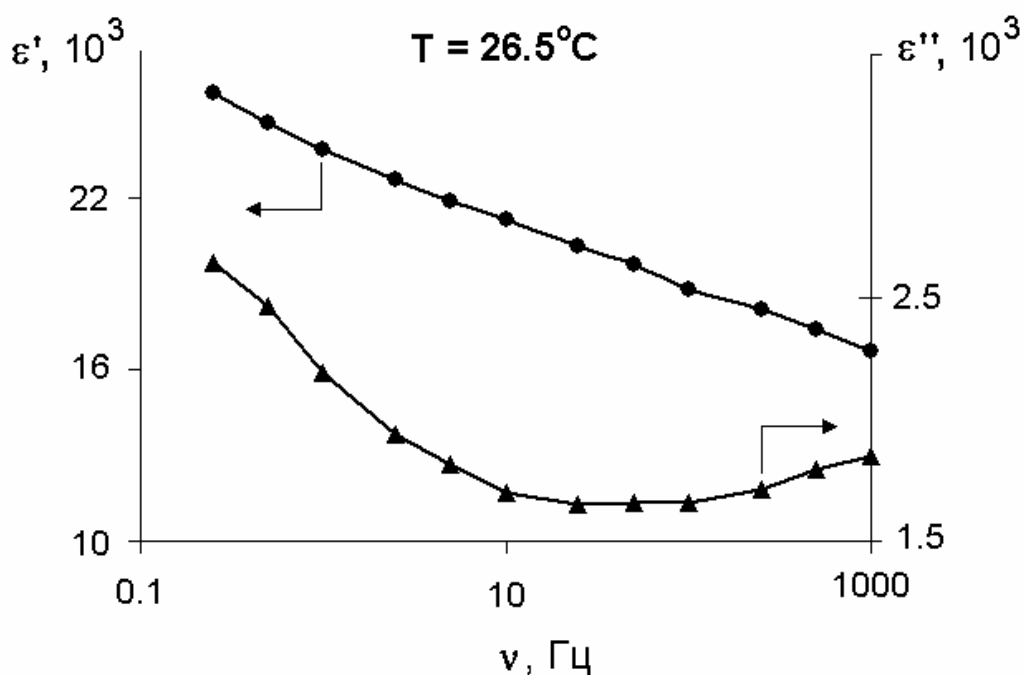
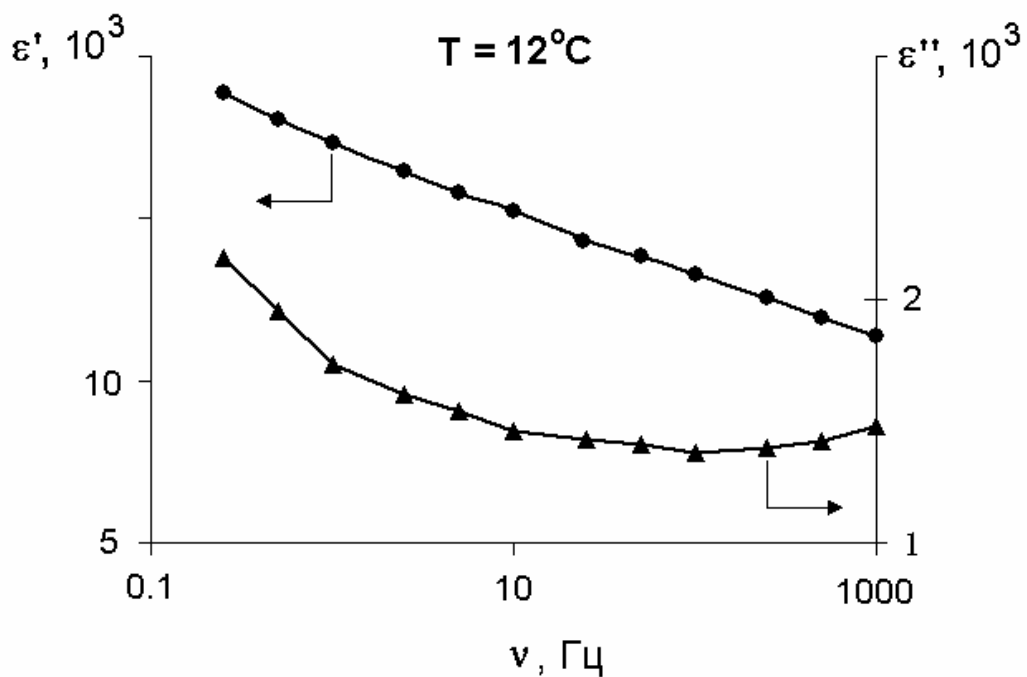


Рисунок 3.2. Частотные зависимости экспериментальных значений действительной  $\epsilon'(\nu)$  и мнимой  $\epsilon''(\nu)$  частей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$  для частотного диапазона 0.25–1000 Гц при температуре 12 и 26.5°C.

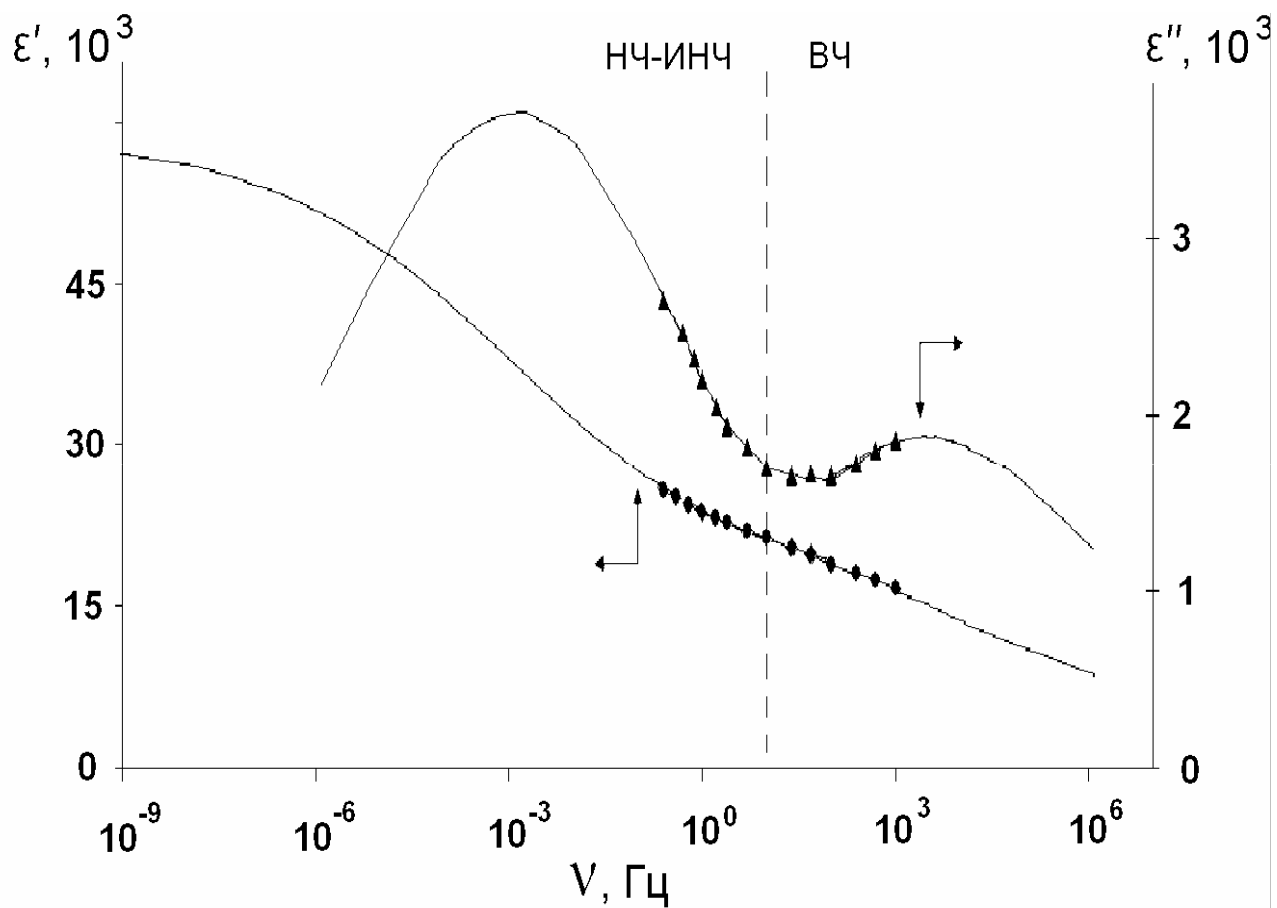


Рисунок 3.3. Аппроксимация зависимостей  $\varepsilon'(\nu)$  и  $\varepsilon''(\nu)$  (экспериментальные точки) в SBN-75+0.01at.%Cr уравнением Коула-Коула (2.15-2.17) (сплошные кривые) для двух областей дисперсии  $\varepsilon^*$  при  $T = 26.5^\circ\text{C}$ .

Таблица 3.2. Значения параметров, полученные при аппроксимации уравнением Коула-Коула НЧ-ИНЧ области дисперсии  $\varepsilon^*$ .

Температура	$\alpha$	$\nu_r$	$\Delta\varepsilon=\varepsilon_s-\varepsilon_\infty$
12°C	0,78	0,0009	35212
26,5°C	0,77	0,0012	42279

Таблица 3.3. Значения параметров, полученные при аппроксимации  $\varepsilon'(v)$  и  $\varepsilon''(v)$  уравнением Коула-Коула высокочастотной области дисперсии.

Температура	$\alpha$	$\nu_r$	$\Delta\varepsilon=\varepsilon_s-\varepsilon_\infty$
12°C	0,827	2100	21200
26,5°C	0,829	7000	27850

Рисунок 3.4 иллюстрирует диаграммы Коула-Коула  $\varepsilon''(\varepsilon')$  для температур  $T = 12^\circ\text{C}$  (а) для ВЧ области,  $T = 26,5^\circ\text{C}$  (б) для НЧ-ИНЧ области. Из Рисунка 3.4 видно, что имеет место очень размытый спектр частот релаксации  $\nu_r$ .

Представленное поведение дисперсии  $\varepsilon^*$  в SBN-75+0.01at.%Cr согласуется с рядом работ, где исследовалась низко- и инфранизкочастотная дисперсия релаксоров, например, SBN+61+La [164]. О существовании аномально низких частот релаксации в неупорядоченных СЭ сообщалось в [165] для изоморфного KDP, в [166] – SBN-60+(Li,Dy) или в [163] для SBN-61 с примесью Се.

В тоже время в [163], где представлена дисперсия диэлектрической восприимчивости  $\chi$  в  $\text{Sr}_{0,61-x}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6 : \text{Ce}_x^{3+}$  в очень широком диапазоне частот на примере частотных зависимостей  $\chi'(f)$  и  $\chi''(f)$ , имеет место монотонный рост значений  $\chi'(f)$  и  $\chi''(f)$  в ИНЧ области (Рисунок 3.5) в отличие от предполагаемого хода  $\varepsilon''(v)$  в SBN-75+0.01at.%Cr на основе результатов настоящей работы (Рисунок 3.3).

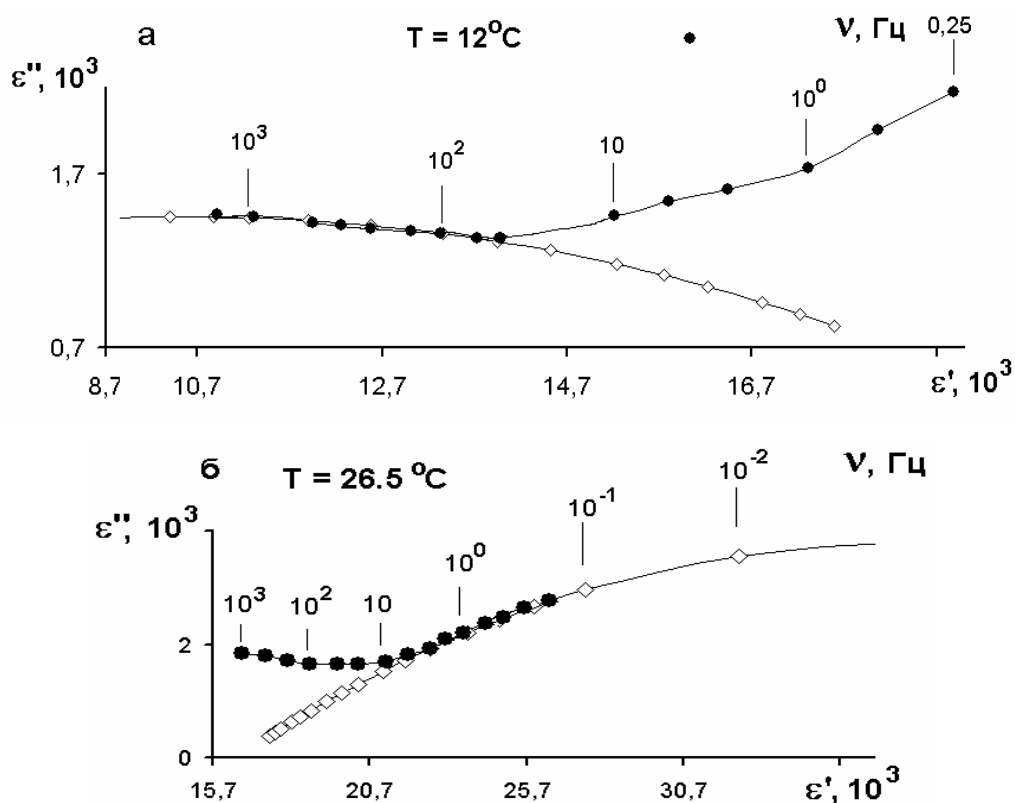


Рисунок 3.4. Зависимости Коула-Коула для монокристалла SBN-75+0.01at.%Cr для двух выбранных температурных точек: а) высокочастотная аппроксимация, температура  $12^{\circ}\text{C}$ ; б) низкочастотная аппроксимация, температура  $26,5^{\circ}\text{C}$ .

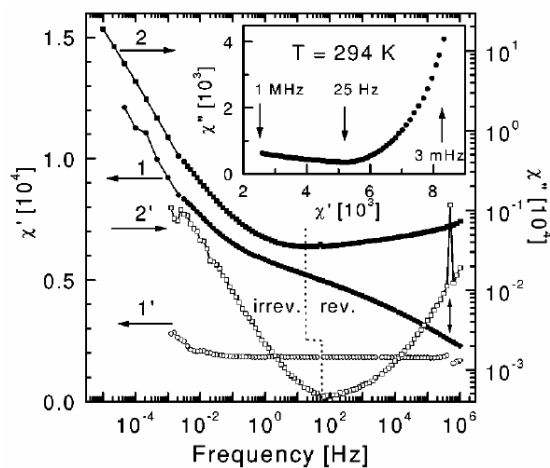


Рисунок 3.5. Диэлектрические спектры зависимостей  $\chi'(f)$  и  $\chi''(f)$  неполяризованного (кривые 1 и 2) и поляризованного (кривые 1' и 2') SBN:Ce при температуре  $T=294\text{ K}$ . Вертикальные пунктирные линии отделяют различные режимы отклика. Пьезоэлектрическая аномалия при  $f = 0.5\text{ МГц}$  отмечена двунаправленной стрелкой. Вставка показывает зависимость  $\chi''(\chi')$  [163].

Такое поведение дисперсии  $\chi$  авторами [163] рассматривалось на основе двух механизмов недебаевской релаксации: высокочастотного и низкочастотного. Высокочастотный режим дисперсии авторы приписывают процессам поляризации, связанным с обратимым движением доменных стенок, а низкочастотный отклик – с необратимым вязким движением доменных стенок, испытывающих значительный пиннинг, что и определяло монотонный рост  $\chi'(f)$  и  $\chi''(f)$  с уменьшением частоты (Рисунок 3.5). Однако в [21], где изучалась система на основе калий-вольфрамовой бронзы  $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1.0}(Sr_{0.75}Ba_{0.25})_{4.5}Nb_{10}O_{30}$ , которая достаточно близка к составу, исследуемому в нашей работе  $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6:Cr^{3+}_{0.01}$  было обнаружено существование низкотемпературных максимумов  $\varepsilon''(\nu, T)$  на низких частотах. Там же указывалось на существование дисперсии, которая связывалась с эффектами замораживания диэлектрической поляризации образца в плоскости, перпендикулярной полярной оси. Поэтому, учитывая экспериментальные данные настоящей работы, а также исследования, представленные в [21, 164-167], использование уравнения Коула-Коула при анализе дисперсии  $\varepsilon^*$ , вероятно, является более предпочтительным для интерпретации релаксационных явлений в релаксорах.

### **3.3. Проверка выполнимости закона Кюри-Вейсса и квадратичной зависимости для диэлектрического отклика материалов SBN-75 и SBN-75 +Cr**

В данном разделе приводятся результаты сравнения диэлектрического отклика «чистого» (без примеси Cr) материала SBN-75 и SBN-75+0.01at.%Cr в области температур  $T \geq T_m$ .

Температурные зависимости для SBN-75+0.01at.%Cr и SBN-75 измерены в режиме охлаждения на частоте 1000 Гц и представлены на Рисунке 3.6.

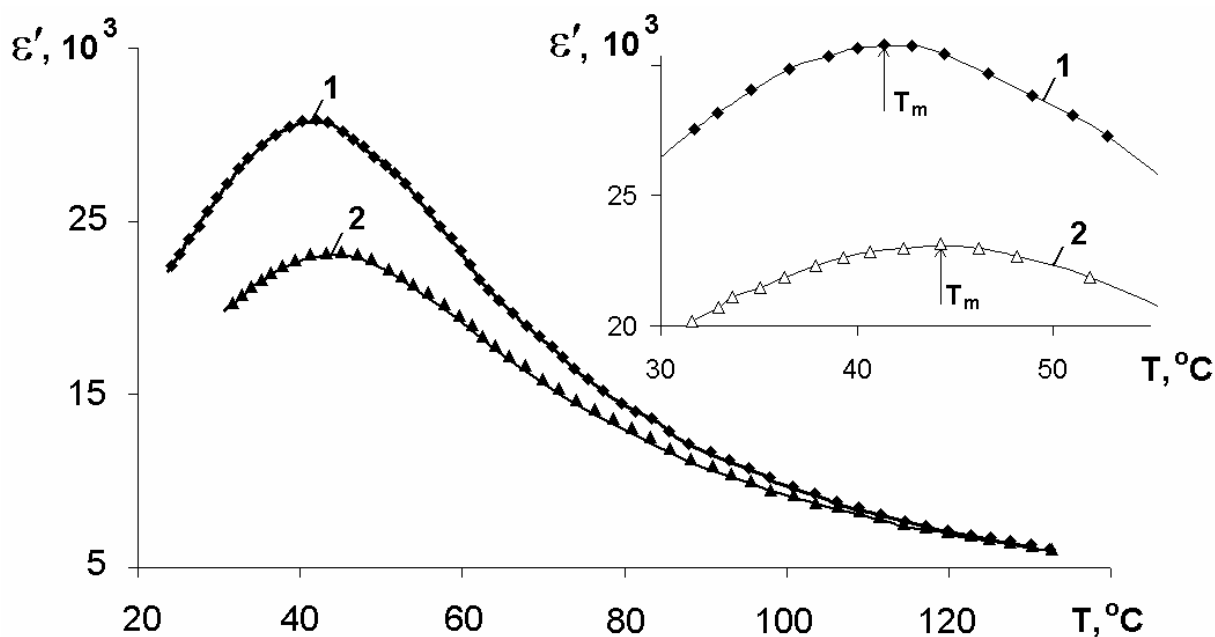


Рисунок 3.6 Температурные зависимости  $\varepsilon'(T)$  в монокристалле SBN-75+0.01at.% Cr (1) и монокристалле SBN-75 (2) на частоте 1000 Гц.

Врезка. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристалла SBN-75+0.01 at.% Cr (1) и монокристалла SBN-75 (2) в области температур максимумов  $\varepsilon'(T)$ .

Исследование в режиме охлаждения было выбрано из-за того, что в этом режиме фактор старения не играет такой существенной роли, как было показано в разделе 3.1 для случая нагрева. Снятие показаний производилось непосредственно после отжига образца при  $T > T_m$  в течение 1 часа, то есть измерения проводились на «омоложенном» образце.

Из Рисунка 3.6 видно, что для SBN-75+0.01at.%Cr  $T_m \approx 42^\circ\text{C}$ . Данное значение ниже, чем соответствующее для беспримесного SBN-75 ( $T_m \approx 45^\circ\text{C}$ ) и показывает, что хром смещает температуру максимума  $T_m$  диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'(T)$  в данном материале в сторону более низких температур на величину  $\Delta T_m \approx 3^\circ\text{C}$ . Если сравнивать эту величину с результатами [30] по влиянию примеси Cr = 0.01at.% на SBN-61, то там сдвиг  $T_m$  на 1000 Гц в сторону низких температур достигает  $\Delta T_m \approx 5^\circ\text{C}$ . То есть при большем размытии (SBN-75) сдвиг  $\Delta T_m$  уменьшается, что можно связать с увеличением роли флуктуации состава в SBN-75.

В этом случае  $T_m$  уже не означает температуру фазового перехода (ФП), а лишь определяет положение релаксационного максимума  $\varepsilon'(T)$ . То есть, если в SBN-61, где ФП размыт меньше, чем в SBN-75, температуру  $T_m$  в какой-то мере можно принять за среднюю температуру ФП, то в SBN-75 этого сделать нельзя. Здесь на положение максимума  $\varepsilon'(T)$  как и в других «сильных» релаксорах в значительной мере влияет такой фактор как предыстория (режим измерения, старение, «замораживание»), как показано выше (раздел 3.1). При этом добавление примеси будет приводить к дальнейшему увеличению неоднородности структуры и к значительному размытию ФП. В связи с этим вопрос, насколько и в каком температурном интервале может выполняться закон Кюри-Вейсса для релаксорных материалов является актуальным.

Исследование характера поведения температурных зависимостей  $\varepsilon'(T)$  и, соответственно,  $\frac{1}{\varepsilon'(T)}$  в материалах SBN-75+0.01at.%Cr и беспримесном SBN-75 показали (Рисунок 3.7), что в области температур  $T \leq T_m$  не выполняется ни закон Кюри-Вейсса, ни квадратичная зависимость (глава 1, соотношение 1.18), а имеет место степенной закон (3.1):

$$\frac{1}{\varepsilon'} = A + B \cdot (T - T_m)^K. \quad (3.1)$$

Соотношение вида:

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{1}{C} (T - T_m)^\gamma, \quad (3.2)$$

где  $C$  – константа Кюри-Вейсса,  $\gamma$  – показатель степени, отмечалось в ряде работ по изучению релаксоров, например [168, 169]. В [168] проведена оценка значений  $\gamma$  для двух синтезированных поликристаллических материалов  $\text{Bi}_{2.33}\text{Ca}_{0.17}\text{Nb}_{1.33}\text{W}_{0.17}\text{O}_{7.5}$  и  $\text{Bi}_{2.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Nb}_{1.25}\text{W}_{0.25}\text{O}_{7.5}$  со структурой полуторных фаз Ауривиллиуса. На основе значений  $\gamma = 1.75$  и  $1.82$  (в интервале частот 1 кГц – 1 МГц) для  $\text{Bi}_{2.33}\text{Ca}_{0.17}\text{Nb}_{1.33}\text{W}_{0.17}\text{O}_{7.5}$  и  $\text{Bi}_{2.25}\text{Ca}_{0.25}\text{Nb}_{1.25}\text{W}_{0.25}\text{O}_{7.5}$  соответственно, показано, что у данных материалов проявляются релаксорные свойства. Следует заметить, что подобная степенная зависимость:



$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_m} + \frac{(T - T_m)^\gamma}{2\varepsilon_m \delta^2}, \quad (3.3)$$

обсуждалась и в [170, 171]. Здесь  $\delta$  - параметр размытия и  $\gamma$  - показатель из диапазона  $1 < \gamma < 2$ .

Так в [170] величина оценивалась как 1.61 на 1000 Гц для СЭ материала с размытым ФП, представленного в виде пленки  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ . В этой же работе была получена зависимость  $\gamma$  от частоты:  $\gamma$  увеличивается с ростом  $\nu$ .

Результаты аппроксимации функцией (3.1) данных настоящей работы (Рисунок 3.7а) представлены на Рисунке 3.7 б, в. Установлено, что в температурном интервале  $(T - T_m) \approx 40$  °С показатель степени  $K$  в (3.1) для SBN-75 составляет  $K \approx 1.57$ , SBN-75+0.01at.%Cr –  $K \approx 1.75$ .

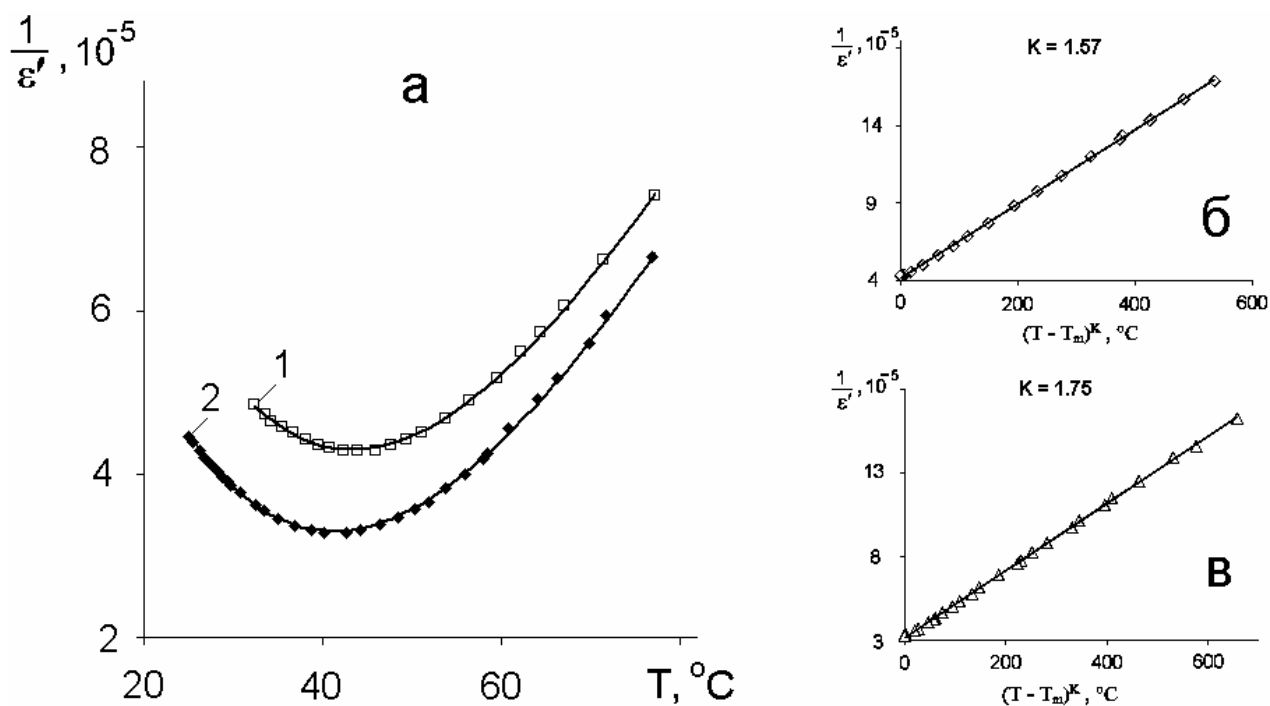


Рисунок 3.7. Зависимость  $1/\varepsilon'(T)$  в монокристаллах SBN-75 (1) и SBN-75+0.01at.%Cr (2) на частоте 1кГц (а); аппроксимация функциональной зависимостью  $1/\varepsilon' = A + B \cdot (T - T_m)^K$  для SBN-75,  $K=1.57$  (б) и SBN-75+Cr,  $K=1.75$  (в). Точками указаны экспериментальные значения, сплошной линией – аппроксимирующая кривая.

Так как, в материале с примесью Cr показатель степени  $K$  выше, чем для беспримесного, это позволяет оценить степень влияния легирования Cr концентрации 0.01at.% на размытие фазового перехода в системе SBN-75. В данном случае увеличение размытия составило порядка 10%.

В то же время, как следует из Рисунка 3.6, примесь Cr при концентрации 0.01at.% приводит к увеличению значений  $\epsilon'$  в SBN-75 так же, как это было показано ранее в [20] – в направлении [001] наблюдался рост  $\epsilon'$  для SBN-61+0.01at.%Cr на частоте 1 Гц по сравнению с беспримесным SBN-61. В нашем случае хром приводит к росту  $\epsilon'$  на 25% для частоты измерительного поля 1000 Гц. Так как  $T_m$  с добавлением Cr ( $\sim 0.01\text{at.}\%$ ) уменьшается, а размытие фазового перехода увеличивается, то данное влияние примеси хрома в SBN-75 укладывается в рамках модели флуктуации состава (§ 1.3.1). Кроме того, учитывая данные [172], о том, что при легировании хромом  $\text{Cr}^{3+}$  (ионный радиус  $r = 0.75 \text{ \AA}$ ) атомы примеси замещают атомы ниобия  $\text{Nb}^{5+}$  ( $r = 0.78 \text{ \AA}$ ), можно предположить, что в результате возникающие в структуре ниобата бария-стронция кислородные вакансии в основном положении O(4,5) приводят к увеличению параметра решетки  $c$ . Разупорядоченность положений атомов O(4) и O(5) показана на Рисунке 1.5 главы 1, при этом заселенность кислородом позиций A и B составляет 50%. В свою очередь, из-за изменения параметра  $c$  растет дипольный момент и поляризуемость материала, вследствие чего диэлектрическая проницаемость также возрастает.

Таким образом, из представленных в разделах 3.1-3.3 главы 3 результатов следует, что добавление примеси Cr в количестве 0.01at.% в SBN-75 не меняет характерных для релаксоров свойств, то есть также существенным образом проявляются медленные процессы релаксации поляризации (инфранизкочастотная дисперсия  $\epsilon^*$ , диэлектрическое старение, эффекты памяти).

### 3.4. Влияние освещения на характер диэлектрического отклика в монокристалле SBN-75 + Cr

#### 3.4.1. Температурные зависимости $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ при воздействии освещения

В данном разделе представлены результаты исследования характера диэлектрического отклика в монокристалле SBN-75+0.01at.%Cr до и после воздействия оптического и УФ излучения (Рисунок 3.8, 3.9).

На Рисунке 3.8 показаны температурные зависимости НЧ-ИНЧ диэлектрического отклика на частотах 0.25 и 1000 Гц при воздействии излучения оптического (а, б) и УФ (в, г) диапазона на кристалл SBN-75+0.01at.%Cr. Из Рисунка 3.8 видно, что значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  в области температур  $T < T_m$  немного увеличиваются под действием излучения оптического диапазона. При этом заметные изменения в диэлектрическом отклике при действии излучения происходят на инфранизких частотах (0.25 Гц) [173]. Примерно такой же характер имеет воздействие УФ излучения на диэлектрические свойства кристалла.

Ввиду малости изменения диэлектрических параметров для анализа влияния излучения на поведение диэлектрического отклика в слабых измерительных полях в работе рассматривается величина относительной разности диэлектрической проницаемости  $\Delta\epsilon'/\epsilon'_{\max}$  и изменение относительной разности коэффициента диэлектрических потерь  $\Delta\epsilon''/\epsilon''_{\max}$ , где  $\Delta\epsilon' = (\epsilon'_{\text{осв}} - \epsilon'_{\text{неосв}})$ ,  $\Delta\epsilon'' = (\epsilon''_{\text{осв}} - \epsilon''_{\text{неосв}})$  при  $(\epsilon'_{\text{осв}}, \epsilon''_{\text{осв}})$  и без  $(\epsilon'_{\text{неосв}}, \epsilon''_{\text{неосв}})$  воздействия излучения оптического или УФ диапазона соответственно.

Рисунок 3.9 иллюстрирует поведение температурных зависимостей относительной разности диэлектрической проницаемости  $\Delta\epsilon'/\epsilon'_{\max}$  и коэффициента диэлектрических потерь  $\Delta\epsilon''/\epsilon''_{\max}$  для частот 0.25 и 1000 Гц при воздействии оптического (Рисунок 3.9 а) и УФ излучения (Рисунок 3.9 б). Из Рисунка 3.9 а следует, что максимальное изменение значений  $\Delta\epsilon'/\epsilon'_{\max}$  для видимого света составляет ~1,5 % на частоте 0.25 Гц и ~1 % на 1000 Гц. При сравнении с поведением данного параметра ( $\Delta\epsilon'/\epsilon'_{\max}$ ) при УФ излучении, видно,

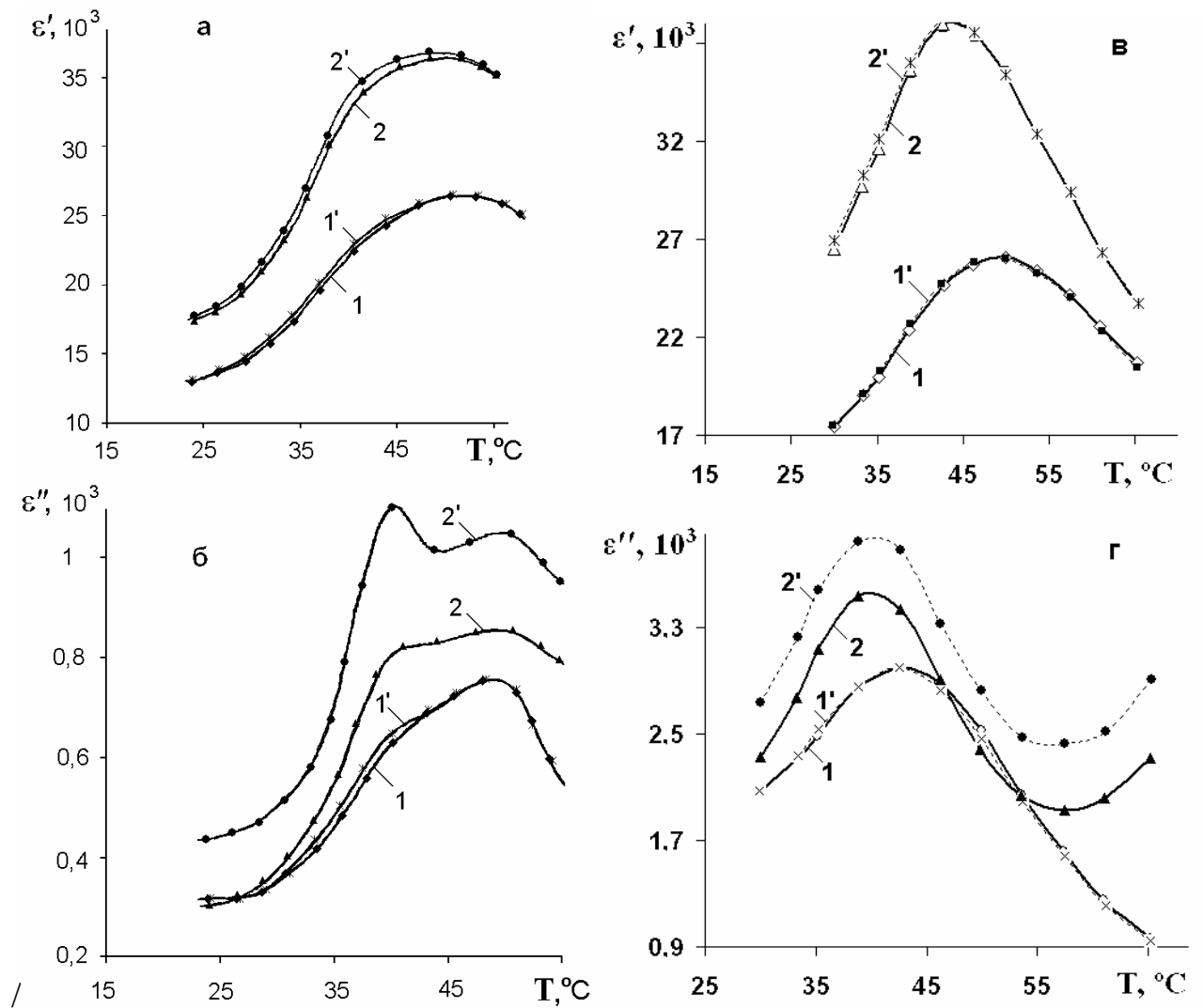


Рисунок 3.8. Температурные зависимости  $\epsilon'(T)$  и  $\epsilon''(T)$  в режиме нагрева на частотах 0.25 Гц (кривые 2, 2') и 1 кГц (кривые 1, 1') до (кривые 1, 2) и после воздействия (кривые 1', 2') излучения соответственно. Излучению оптического диапазона соответствуют рисунки (а, б), ультрафиолетового диапазона – (в, г).

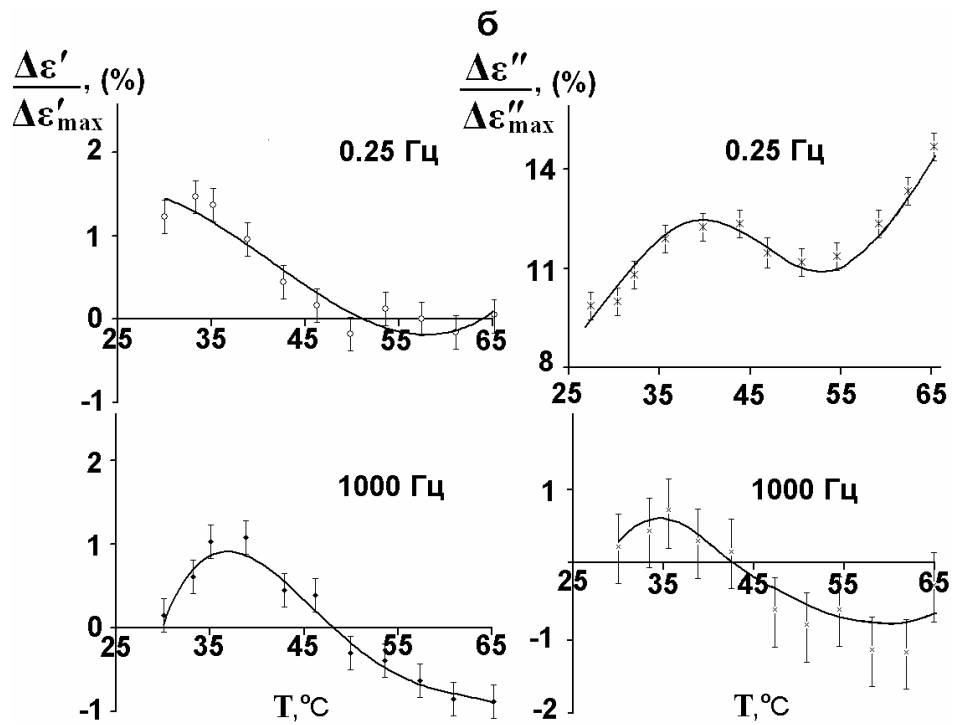
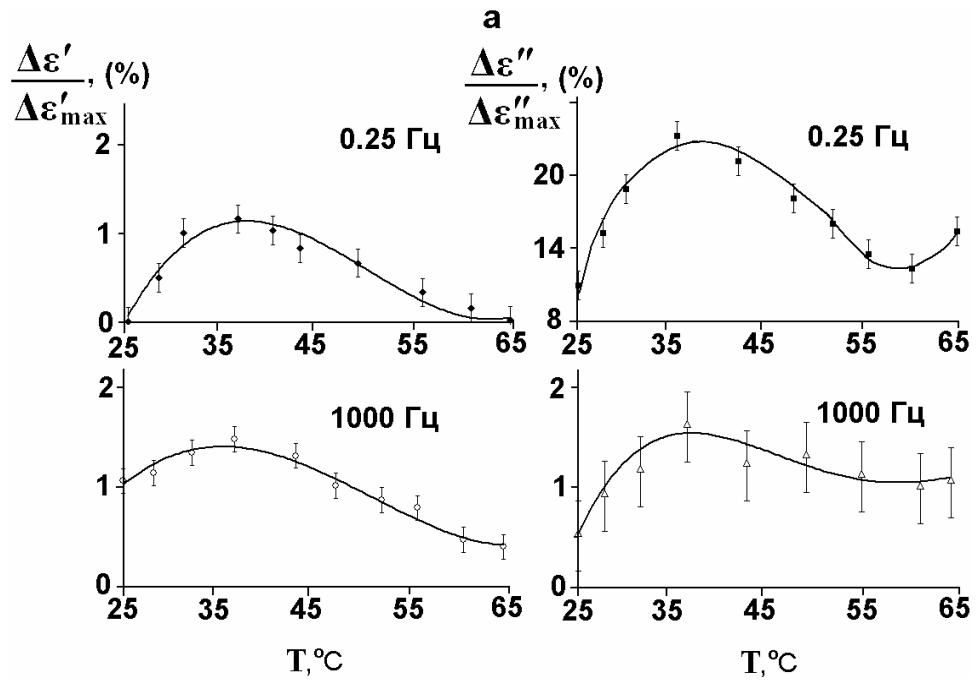


Рисунок 3.9. Температурные зависимости  $\Delta\varepsilon'/\varepsilon'_{\max}$  и  $\Delta\varepsilon''/\varepsilon''_{\max}$  для частот 0.25 и 1000 Гц при воздействии излучения оптического (а) и УФ диапазона (б).

что величины  $\Delta\varepsilon'/\varepsilon'_{\max}$  имеют примерно такие же значения (Рисунок 3.9 б). Однако в поведении параметра  $\Delta\varepsilon''/\varepsilon''_{\max}$  выделяется сдвиг максимума на частоте 0.25 Гц к более низким температурам при УФ излучении.

Характер изменения значений при воздействии излучения более выражен в поведении диэлектрических потерь. Здесь максимум  $\Delta\varepsilon''/\varepsilon''_{\max}$  при  $T < T_m$  для видимого излучения составляет почти 26%, а для УФ излучения ~11-12%. В тоже время в случае УФ излучения для  $\Delta\varepsilon''/\varepsilon''_{\max}$  также выделяются некоторые отличия. Так в области  $T > T_m$  на 0.25 Гц наблюдается существенный рост  $\Delta\varepsilon''/\varepsilon''_{\max}$  с повышением температуры.

Существенную зависимость изменения диэлектрического отклика от частоты измерительного поля при воздействии УФ излучения иллюстрирует Рисунок 3.10. Здесь при температуре, близкой к температуре максимума  $\Delta\varepsilon'/\varepsilon'_{\max}$  ( $T \approx 35^\circ\text{C}$ ) представлены частотные зависимости  $\Delta\varepsilon'/\varepsilon'_{\max}$  и  $\Delta\varepsilon''/\varepsilon''_{\max}$ . Из поведения

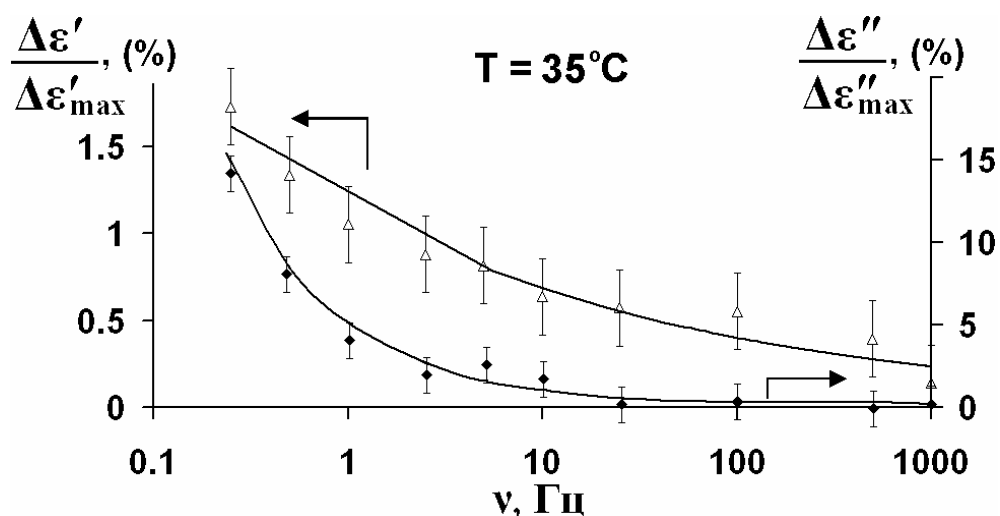


Рисунок 3.10. Частотные зависимости  $\Delta\varepsilon'/\varepsilon'_{\max}$  и  $\Delta\varepsilon''/\varepsilon''_{\max}$  при воздействии УФ излучения.

$\Delta\varepsilon'/\varepsilon'_{\max}(\nu)$  следует, что заметный рост значений данного параметра наблюдается в области частоты 10 Гц и меньше. Особенно это проявляется в поведении  $\Delta\varepsilon''/\varepsilon''_{\max}(\nu)$  (увеличение на ИНЧ до ~15%). Установленное поведение  $\Delta\varepsilon'/\varepsilon'_{\max}$  и  $\Delta\varepsilon''/\varepsilon''_{\max}$  позволяет предполагать, что появление максимумов данных параметров

в области 30-40°C связано с особым фазовым состоянием сегнетоэлектрика-релаксора в области РФП.

В случае SBN-75+0.01at.%Cr данная область температур характеризуется максимумом глубины ИНЧ-НЧ дисперсии  $\varepsilon^*$ , обусловленным вкладом наибольшего количества релаксаторов – фазовых границ, между полярной и неполярной фазами, а также полярных нанообластей (ПНО) и полярных кластеров, находящихся под влиянием внутренних случайных полей  $E_i$ . Вследствие этого наибольшее влияние излучения будет там, где появляющиеся фотоиндуцированные неравновесные носители заряда могут эффективным образом уменьшать влияние  $E_i$  на отмеченные выше релаксаторы. Рост  $\Delta\varepsilon''/\varepsilon''_{\max}$  на 0.25 Гц при  $T \geq T_m$ , для оптического и особенно УФ излучения, вероятнее всего связан с ростом фотопроводимости материала при повышенных температурах.

При рассматриваемом влиянии излучения на положение  $T_m$  следует учитывать фактор старения и режимы изменения температуры, что было отмечено в разделе 3.1. и, вследствие малости влияния излучения на диэлектрический отклик материала с очень сильно размытым максимумом  $\varepsilon'(T)$ , однозначно определить величину сдвига  $T_m$  по поведению  $\Delta\varepsilon'/\varepsilon'_{\max}$  не удастся. Однако появление отрицательных значений  $\Delta\varepsilon'/\varepsilon'_{\max}$ , в области  $T \geq T_m$  (Рисунок 3.9 б), свидетельствует об уменьшении значений диэлектрической проницаемости после воздействия УФ излучения и увеличении  $\Delta\varepsilon'/\varepsilon'_{\max}$  в области  $T < T_m$  в сравнении с необлученным образцом, что указывает на общий сдвиг температурной зависимости  $\Delta\varepsilon'/\varepsilon'_{\max}$  к низким температурам. Это может происходить при понижении средней температуры РФП.

Для релаксоров в качестве средней температуры ФП разделяющей однородное макрополярное состояние и неоднородное (релаксорное) микрополярное предпочтительнее рассматривать поведение температуры, соответствующей положению максимума глубины дисперсии  $\varepsilon^* - \Delta\varepsilon'(T)$  [165, 174]. В нашем случае рассматривается эффективная глубина дисперсии, которая рассчитывается как разность диэлектрической проницаемости при частоте измерительного поля 0.25 Гц и диэлектрической проницаемости при частоте 1000

Гц ( $\Delta\varepsilon'_{\text{эфф}} = \varepsilon'_{0.25} - \varepsilon'_{1000}$ ). Тогда значения температур, в области которых располагается максимум  $\Delta\varepsilon'_{\text{эфф}}$ , будут близки к характеристической для релаксоров температуре  $T_d$ . Например, в [175]  $T_d$  указывают в качестве некоторой «средней» температуры размытого фазового перехода, когда происходит распад макроскопической поляризации при нагреве предварительно поляризованного образца.

Так как максимальное изменение  $\Delta\varepsilon'/\varepsilon'_{\text{max}}$  происходит в области температур максимума  $\Delta\varepsilon'_{\text{эфф}}$ , можно считать, что освещение понижает среднюю температуру размытого фазового перехода в релаксоре. Сравнивая с обычными сегнетоэлектриками типа  $\text{BaTiO}_3$ , где после воздействия освещения температура Кюри  $T_c$  понижается, и это согласуется с выводами термодинамической теории [77], можно заключить, что и в релаксоре  $\text{SBN-75+0.01at.\%Cr}$  проявляется не только фотодиэлектрический эффект, но и фотосегнетоэлектрический, когда из-за появления неравновесных носителей заряда происходит сдвиг температуры фазового перехода. Как отмечалось в главе 1 (§ 1.2.7, § 1.3.4), сдвиг точки Кюри в сторону низких температур пропорционален концентрации электронов  $N$  в ловушках.

### 3.4.2. Поведение кинетики диэлектрической проницаемости при освещении

Временные зависимости  $\varepsilon'(t)$  для двух частот для температуры  $30^\circ\text{C}$  представлены на Рисунке 3.11. Из Рисунка 3.11 видно, что при включении света наблюдается рост, а при выключении спад диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'(t)$  для обеих частот измерительного поля. Анализ роста  $\varepsilon'(t)$  при включении освещения показал, что кинетика  $\varepsilon'(t)$  может быть описана функцией (3.4):

$$\varepsilon'(t) \sim 1 - \exp(-t/\tau_1), \quad (3.4)$$

спад  $\varepsilon'(t)$  после выключения освещения подчиняется зависимости вида (3.5):

$$\varepsilon'(t) \sim \exp(-t/\tau_2), \quad (3.5)$$

где  $\tau_1, \tau_2$  – времена релаксации, значения которых составляют  $\sim 40\text{-}70$  с.



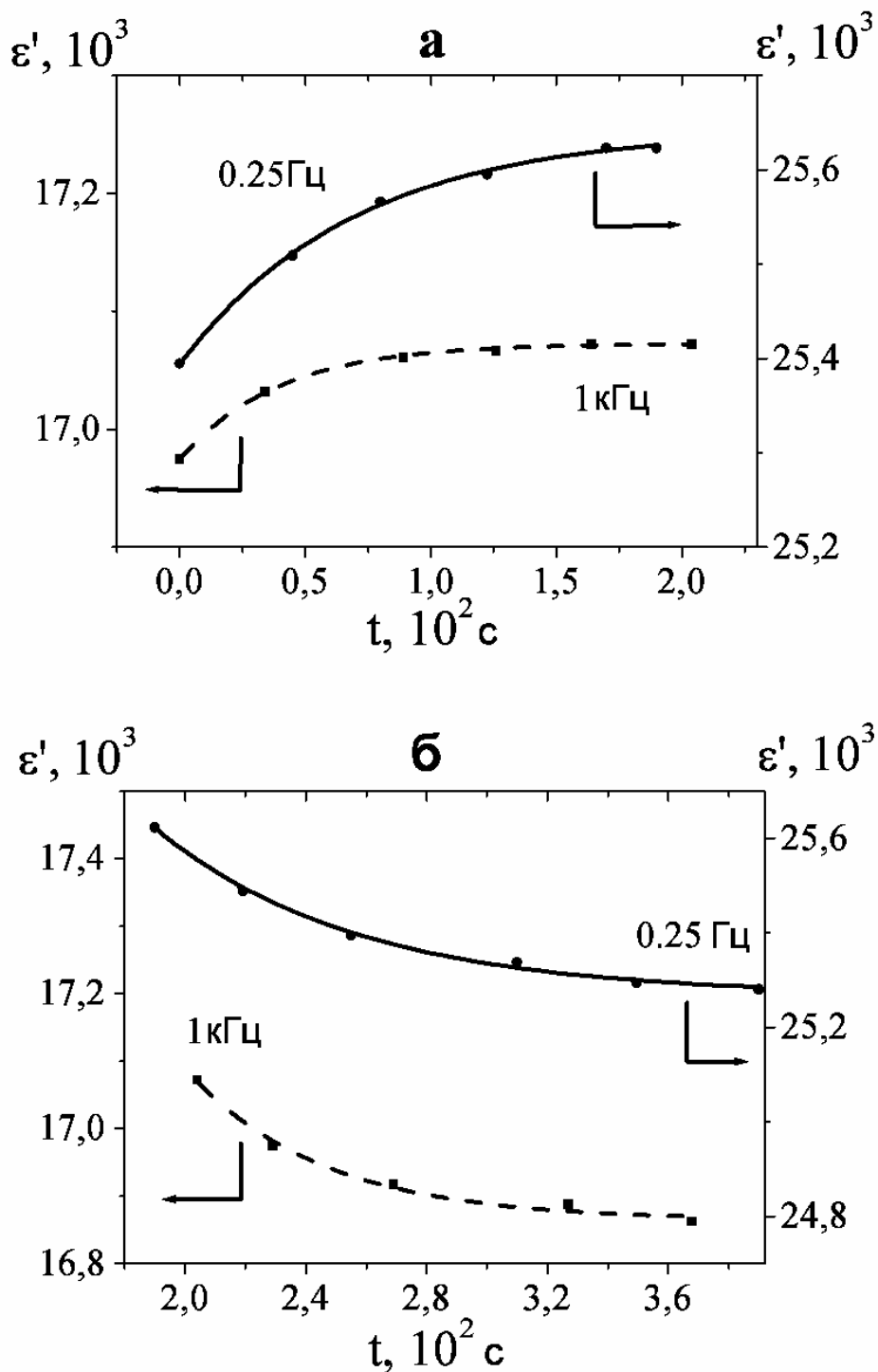


Рисунок 3.11. Кинетика роста (а) и спада (б) диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(t)$  при температуре 30°C для частот измерительного поля 0.25 и 1000 Гц в момент подачи и выключения излучения оптического диапазона соответственно.

Из Рисунка 3.11 следует, что наибольшее изменение в значениях  $\varepsilon'$  наблюдается на инфранизких частотах (0.25 Гц), что хорошо согласуется с ходом температурных зависимостей на Рисунке 3.8а (кривые 1' и 2' при непрерывном освещении). Учитывая, что при воздействии излучения в образце может формироваться объемный заряд [77, 78] и именно с этим связано изменение диэлектрического отклика на ИНЧ, в работе проведена оценка максвелловского характера релаксации объемного заряда ( $\tau = \varepsilon'\varepsilon_0/\sigma$ ) для SBN-75+0.01at.%Cr, где темновая проводимость  $\sigma \sim 10^{-11}-10^{-12} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Полученные значения  $\tau$  имеют тот же порядок, что  $\tau_1, \tau_2$ , подтверждая предположение о важной роли объемного заряда в определении фотодиэлектрических и фотосегнетоэлектрических свойств SBN-75+0.01at.%Cr.

Экспоненциальный спад  $\varepsilon'$  (Рисунок 3.11 б) хорошо согласуется с известными соотношениями, представленными в [77, 176], когда такой ход зависимости вызван изменением концентрации носителей заряда при освещении образца (глава 1, § 1.3.4).

### **3.4.3. Сравнение поведения кинетики диэлектрической проницаемости и фототока в SBN-75+Cr**

Выявленное поведение кинетики диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'(t)$  хорошо согласуется с поведением переходного фототока при освещении монокристалла SBN-75+0.01at.%Cr, представленного на Рисунке 3.12.

Рисунок 3.12 иллюстрирует временные зависимости фототока  $I(t)$  в монокристалле SBN-75+0.01at.%Cr при различных температурах после включения излучения оптического диапазона (стрелка «вкл») и после его выключения (стрелка «откл»). Как видно из Рисунка 3.12, в момент включения света всегда наблюдается резкий рост тока до некоторого максимального значения и последующее его уменьшение.

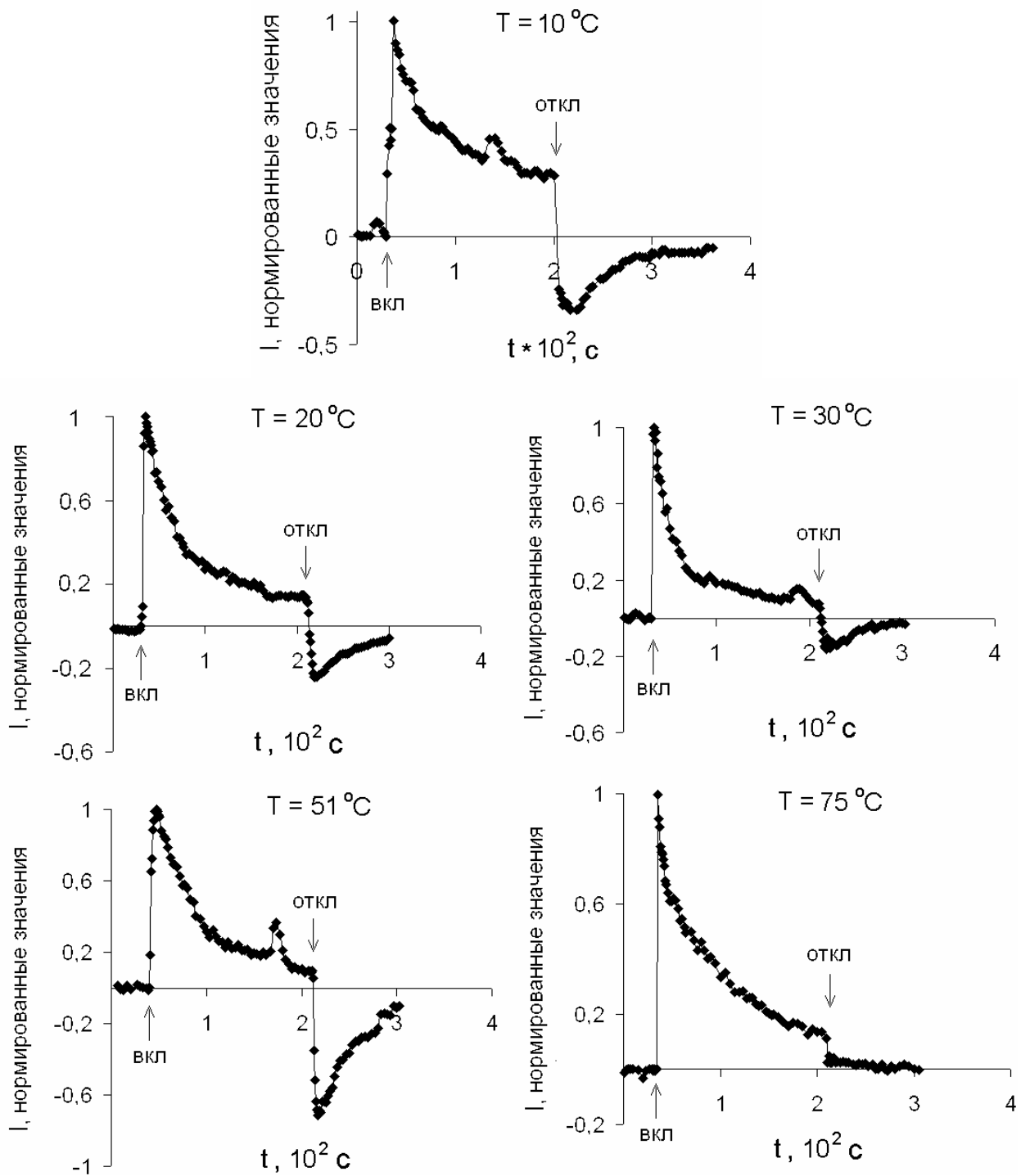


Рисунок 3.12. Поведение фототока для различных температур в монокристалле SBN-75+0.01at.%Cr при воздействии излучения оптического диапазона.

При этом величина тока существенно уменьшается во временном интервале примерно до 100 с и в дальнейшем выходит на стационарное значение. Установлено, что при повышении температуры значение стационарного тока уменьшается. По общему поведению кривых  $I(t)$  можно сделать вывод, что характер кинетики тока соответствует общеизвестным данным для фоточувствительных сегнетоэлектриков [77] и, в частности, для таких кристаллов как SBN-75 и  $\text{LiNbO}_3$ .

Ток в области максимума  $I(t)$  называется переходным током, в отличие от стационарного (фотовольтаического) тока [77, 78], устанавливающегося по прошествии некоторого времени (в нашем случае 150-200с).

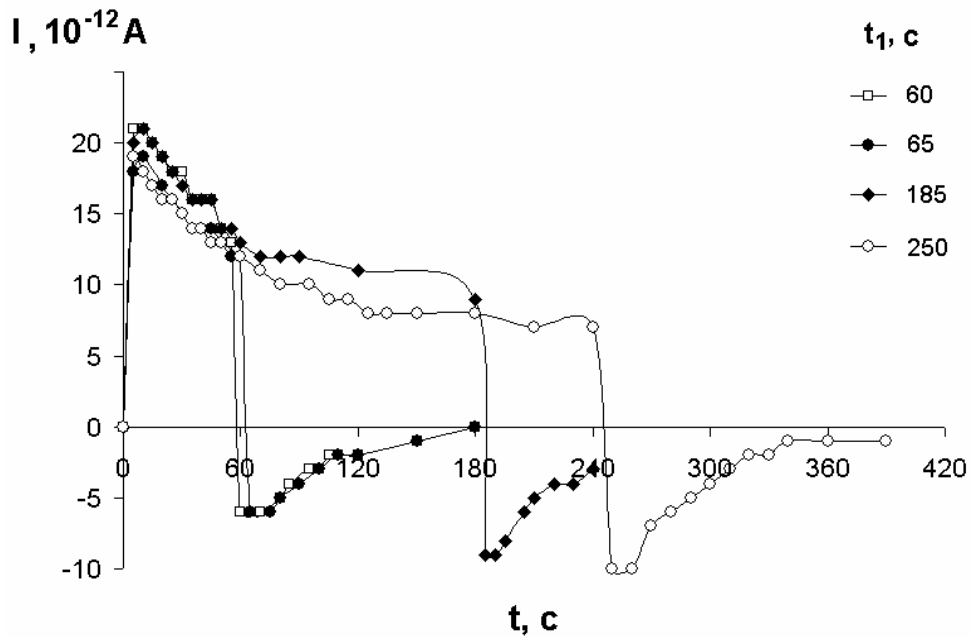


Рисунок 3.13. Зависимость фототока  $I$  от времени освещения  $t$ . Момент времени отключения освещения –  $t_1$ : 60 с, 65 с, 185 с, 250 с.

Установление стационарного тока иллюстрирует Рисунок 3.13, где представлены временные зависимости  $I(t)$ , измеренные при  $T \approx 23^\circ\text{C}$  для разных моментов времени ( $t_1$ ) отключения излучения оптического диапазона.

На Рисунке 3.14 представлено поведение фототока для нескольких температур в области РФП при воздействии на материал  $\text{SBN-75+0.01at.\%Cr}$  излучения УФ диапазона. Из Рисунка 3.14 видно, что в целом поведение тока

повторяет ход кривых  $I(t)$  для оптического излучения. При этом следует отметить, что здесь также имеют место аномалии в виде дополнительных максимумов на кривых  $I(t)$ , которые наблюдаются только при  $T \leq T_m$ . Данные аномалии могут быть связаны с влиянием поля образующегося объемного заряда на полярную структуру, характерную для РФП, когда возможна перестройка полярных кластеров или переориентация ПНО в этом поле. Возникновение основного максимума  $I(t)$  связано как с вкладом пиротока в начальный момент воздействия излучения, что подтверждается появлением минимума («обратного максимума») в момент отключения освещения, так и с возникновением объемного заряда, что было отмечено выше.

На Рисунке 3.15 представлены температурные зависимости максимумов тока  $I_{\max}(T)$ , соответствующих моменту включения оптического и УФ излучения. Кривые  $I_{\max}(T)$  имеют немонотонное поведение с максимумами в диапазоне 20-30°C. В данной области температур обнаруживается и максимум пиротока в исследованном материале (Рисунок 3.16), что, вероятно, и определяют причину немонотонного поведения  $I_{\max}(T)$ .

В данном случае для идентичности условий пироток фиксируется на неполяризованном во внешнем поле образце. Тот факт, что появляется пироток как до, так и при воздействии излучения указывает на существование так называемого эффекта «самополяризации» в релаксорном СЭ - SBN-75+0.01at.%Cr, также как ранее было показано в [31] для беспримесного SBN-75. То есть образец становится униполярным в процессе старения. Из Рисунка 3.16 видно, что максимум  $I(T)$  при воздействии излучения проявляется в области  $T \approx 25^\circ\text{C}$ , что приблизительно на 5 градусов ниже, чем положение максимума  $I(T)$  без воздействия излучения на образец.

Такой сдвиг температуры определяется уменьшением размытия максимума  $I(T)$  на освещенном образце. Это согласуется с данными, представленными ниже в §§3.4.4, 4.4, 4.5 и с данными [178, 179], иллюстрирующими более однородную

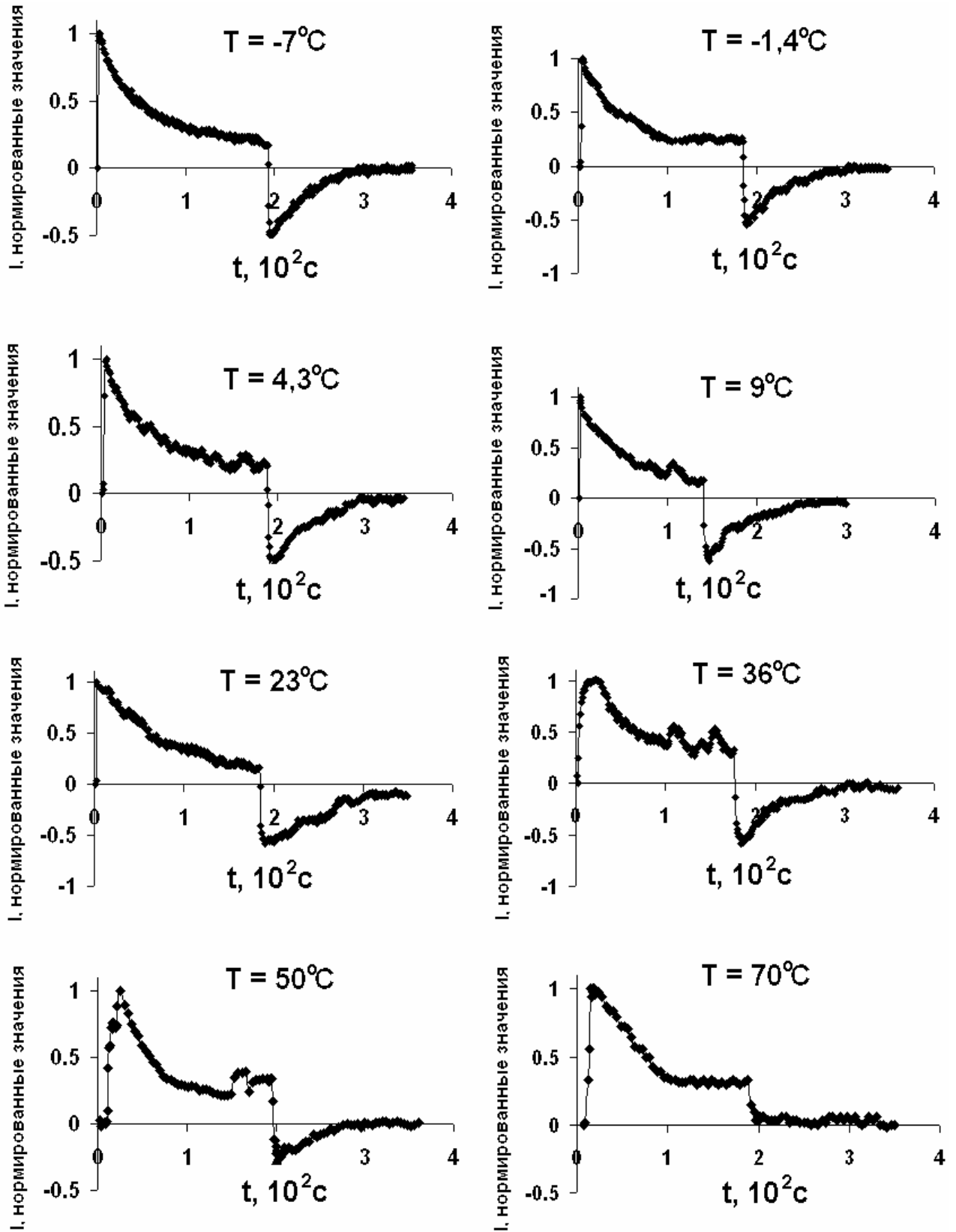


Рисунок 3.14. Поведение фототока при различных температурах в монокристалле SBN-75+0.01at.%Cr при воздействии УФ излучения.

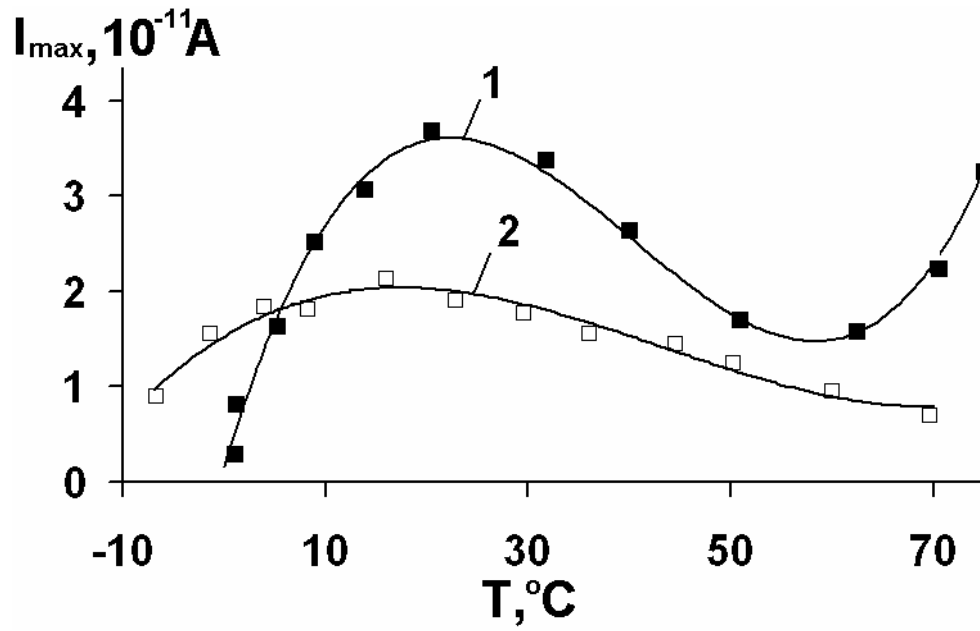


Рисунок 3.15. Зависимости  $I_{\max}$  (Т) при воздействии SBN-75+0.01at.%Cr оптического (1) и УФ излучения (2).

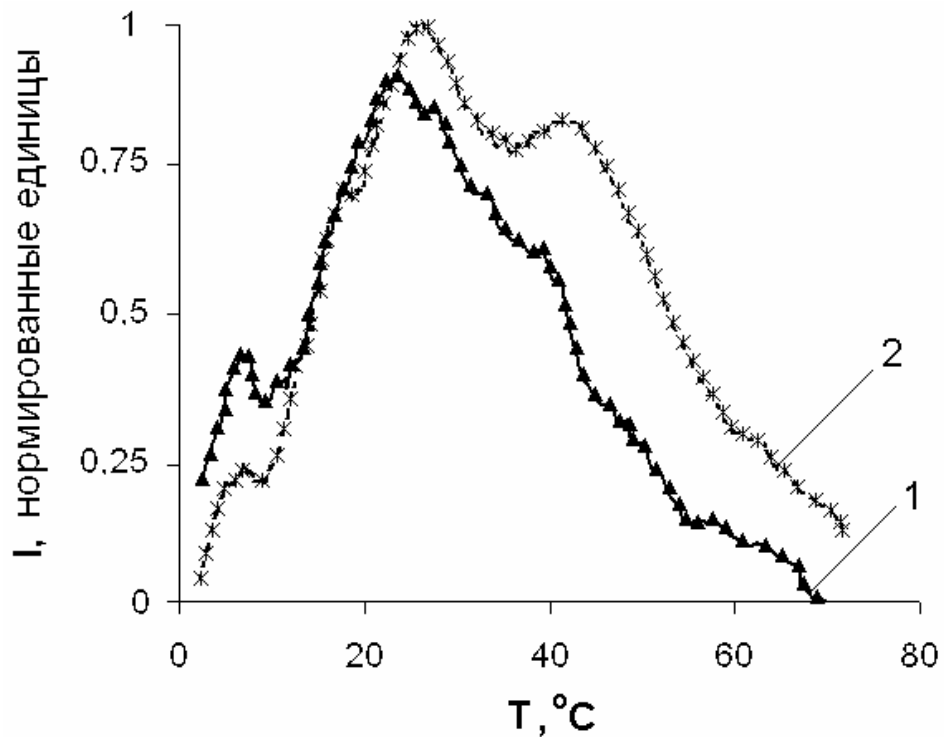


Рисунок 3.16. Температурные зависимости пиротока в неполяризованном SBN-75+0.01at.%Cr при воздействии на образец оптического излучения (1) и без воздействия (2).

поляризацию («самополяризацию») в освещенном образце, а также с результатами о сдвиге температуры максимума пироэффекта в  $\text{BaTiO}_3$ , представленными в [78].

В настоящей работе выявлено, что спад переходного тока в интервале времени (до 100с) описывается выражением (3.6):

$$I(t) \sim \exp(-t/\tau_3), \quad (3.6)$$

где  $\tau_3$  – время релаксации, значение которого составило  $\sim 18 \pm 2$  с.

Зависимость спада тока (3.6) соответствует выражениям, описывающими кинетику  $\varepsilon'(t)$  (3.4, 3.5), что может указывать на единые механизмы, определяющие характер кинетики диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'(t)$  и фототока  $I(t)$  при воздействии излучения. Экспоненциальный рост и спад тока при включении и отключении освещения, вероятно, связан с изменением концентрации носителей заряда в зависимости от условий освещения (включение или отключение). Подобная зависимость была получена в [180] для фототока короткого замыкания тонкопленочного PZT при отключении освещения. Как отмечалось в [176] релаксация фотопроводимости характеризует переходные процессы после включения или выключения постоянного освещения. Например, в дырочном полупроводнике концентрация избыточных неосновных носителей заряда при мгновенном (ступенчатом) включении освещения изменяется по закону:

$$\Delta n = \tau_n \beta' \alpha I \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_n}} \right), \quad (3.7)$$

где  $\tau_n$  – время жизни электронов,  $I$  – интенсивность падающего света,  $\beta' = \beta/h\nu$ ,  $\beta$  – квантовый выход (число пар носителей заряда, образуемых одним поглощенным квантом при измерении интенсивности  $I$  числом квантов в секунду),  $\alpha$  – коэффициент поглощения,  $t$  – время.

Установившееся значение концентрации  $\Delta n$  с учетом того, что при  $t = 0$   $\Delta n = 0$ :



$$\Delta n = \tau_n \beta^1 \alpha I . \quad (3.8)$$

Если же при включенном освещении уже имелась некоторая стационарная избыточная концентрация носителей  $\Delta n_{ст}$ , то после выключения света  $\Delta n$  изменяется по закону (Рисунок 3.17):

$$\Delta n = \Delta n_{ст} e^{-\frac{t}{\tau_n}} . \quad (3.9)$$

В сегнетоэлектриках зависимость изменения концентрации носителей заряда после выключения света (3.9) непосредственно связана с зависимостью фототока (3.6) через выражение для плотности фотовольтаического тока [77, 78]:

$$J = \frac{\Delta P}{\varepsilon} q \mu n V N^* . \quad (3.10)$$

где  $\mu$  – подвижность носителей заряда,  $N^*$  – концентрация локализованных флуктуаций;  $n$  – концентрация свободных неравновесных электронов,  $V$  – объем локализованной области вблизи примесного центра,  $q$  – величина заряда,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $\Delta P$  – величина изменения спонтанной поляризации при переходе электрона в примесном центре из основного состояния в возбужденное.

Так как плотность тока пропорциональна концентрации носителей заряда, то экспоненциальная зависимость (3.6) может быть связана с соответствующей зависимостью концентрации носителей заряда (3.9) от времени после выключения освещения.

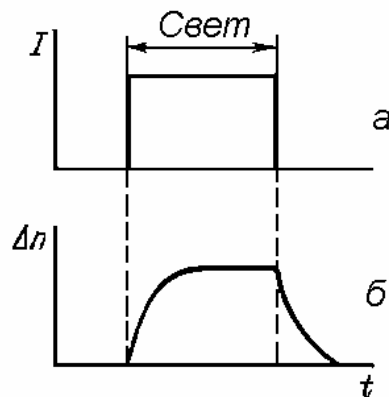


Рисунок 3.17. Форма импульса света (а) и зависимость избыточной концентрации от времени после включения и выключения света (б).

Была проведена оценка концентрации локализованных флуктуации при условии, что каждый электрон связан со своей флуктуацией (заполнение ловушек при освещении). Для  $\mu = 15 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ,  $\Delta P \approx 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ Кл/см}^2$ ,  $N^* \approx 10^{18} \text{ 1/см}^3$  (значения для  $\text{LiNbO}_3$ );  $V = 4.5 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$  (для  $\text{BaTiO}_3$ ); при  $\varepsilon = 5 \cdot 10^3$  и  $J \approx 1,5 \cdot 10^{-12} \text{ А/см}^2$  (для  $\text{SBN-75}$  и  $\text{SBN-75+0.01at.\%Cr}$ ) концентрация свободных неравновесных электронов составила  $n \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ 1/см}^3$ , что по порядку величины отвечает литературным данными [77, 78]. Здесь оценка плотности тока  $J$  проводилась с помощью выражения:

$$J = k\alpha I, \quad (3.11)$$

где  $k = 2 \cdot 10^{-9} \text{ А}\cdot\text{см/Вт}$  – константа Гласса для  $\text{LiNbO}_3$  [77, 78], значения параметров для  $\text{SBN}$ :  $\alpha = 5 \text{ 1/см}$  – коэффициент поглощения света,  $I = 15 \text{ мВт/см}^2$  – интенсивность света.

В настоящей работе, в исследуемом образце  $\text{SBN-75+0.01at.\%Cr}$  было обнаружено, что перед выходом на стационарное значение при воздействии излучения (как оптического, так и УФ) на кривых  $I(t)$  появляются дополнительные аномалии в виде локальных максимумов  $I(t)$  (Рисунок 3.12, 3.14). При этом, как следует из Рисунка 3.12, для температуры  $30^\circ\text{C}$  аномалия проявляется по истечении времени  $t \approx 190\text{с}$ . Для  $T = 51^\circ\text{C}$  аномалия проявляется сильнее и при меньшем времени  $t \approx 173\text{с}$ . При температуре  $T = 75^\circ\text{C}$ , значительно превышающей  $T_m$ , кроме основной аномалии тока в процессе освещения дополнительных аномалий  $I(t)$  не возникает.

Так как при включении освещения в монокристалле  $\text{SBN-75+0.01at.\%Cr}$  возникает объемный заряд, то можно предположить, что поле данного заряда с течением времени может достигать такой величины, что будет оказывать существенное влияние на полярную структуру (полярные кластеры, ПНО) в  $\text{SBN-75+0.01at.\%Cr}$  (о неустойчивости доменной структуры в  $\text{SBN}$  сообщалось, например, в [41, 42, 181]). Вероятно, здесь может возникнуть ситуация, подобная той, о которой упоминается в [182], где был исследован эффект Баркгаузена в  $\text{SbSI}$  и авторы указывают на то, что поле объемного заряда приводит к появлению

отрицательных скачков Баркгаузена, связанных с перестройкой доменной структуры в материале.

При увеличении температуры до  $T=75^{\circ}\text{C}$ , когда большая часть материала находится в области температур существования парафазы в  $\text{SBN-75+0.01at.\%Cr}$ , происходит исчезновение дополнительных аномалий  $I(t)$ . Здесь все процессы связаны только с релаксацией объемного заряда, и после выключения света ток сразу падает практически до нуля.

Таким образом, при исследовании влияния света на монокристалл  $\text{SBN-75+0.01at.\%Cr}$  в области температуры размытого фазового перехода установлены закономерности в кинетике фототока, которые указывают на определяющую роль объемного заряда, формирующегося в кристалле при воздействии на него излучения. Выявлено, что при освещении, кроме появления основного максимума на кривых  $I(t)$ , имеют место дополнительные аномалии в виде локальных максимумов для температур ниже или равной  $T_m$ , которые могут быть обусловлены перестройкой полярной структуры релаксорного СЭ под влиянием поля объемного заряда.

Как следует из сравнения с вышеприведенными результатами воздействия излучения на диэлектрический отклик  $\text{SBN-75+0.01at.\%Cr}$ , установленный характер поведения фототока хорошо согласуется с результатами исследования кинетики фотодиэлектрического эффекта на инфранизких частотах.

#### **3.4.4. Влияние освещения на процессы диэлектрического старения материала $\text{SBN-75+Cr}$**

В настоящем разделе представлены результаты исследования влияния освещения оптического диапазона на долговременную релаксацию поляризации монокристалла  $\text{SBN-75+0.01at.\%Cr}$ .

Перед измерением временных зависимостей  $\epsilon'(t)$  и  $\epsilon''(t)$  образец отжигался при температуре  $80^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа для снятия остаточных явлений

(«омоложение» образца), а затем охлаждался до температуры  $T = 49.5^\circ\text{C}$ , при которой проводились измерения  $\varepsilon'(t)$  и  $\varepsilon''(t)$ .

На Рисунке 3.18 представлено поведение временных зависимостей  $\varepsilon'(t)$  и  $\varepsilon''(t)$  в монокристалле SBN-75+0.01at.%Cr на частотах 10 и 1000 Гц, кривые 1 и 2, соответственно, до включения смещающего поля ( $E_{\perp} = 1800 \text{ В/см}$ ) – время  $t < 2400\text{с}$  и после включения смещающего поля при  $t > 2400\text{с}$  как без освещения (Рисунок 3.18 а, в), так и при освещении (Рисунок 3.18 б, г).

Видно, что в случае без освещения (Рисунок 3.18 а) имеет место монотонное уменьшение  $\varepsilon'(t)$  с течением времени. При этом спад диэлектрической проницаемости достаточно хорошо описывается зависимостью (3.12):

$$\varepsilon'(t) = \varepsilon'_0(t) - \alpha \cdot \lg\left(\frac{t}{t_0}\right), \quad (3.12)$$

где  $\varepsilon'_0(t)$  – начальное значение диэлектрической проницаемости, где начинает выполняться (3.12) на временном участке с  $E_{\perp} = 0$  и начальное значение  $\varepsilon'$  в момент включения поля на участке с  $E_{\perp} = 1800 \text{ В/см}$ ,  $\alpha$  – параметр, характеризующий скорость спада кривой,  $t_0$  – начальное время для каждого выделенного интервала времени.

Как следует из поведения кривых  $\varepsilon''(t)$  (Рисунок 3.18 в, г), имеет место достаточно широкий разброс значений, что не дает возможности однозначной аппроксимации хода кривой  $\varepsilon''(t)$  какой-либо зависимостью. Однако, в целом  $\varepsilon''(t)$ , как следует из Рисунка 3.18, повторяет поведение соответствующих кривых  $\varepsilon'(t)$  (без освещения и при освещении).

Отметим, что в случае неосвещенного образца после подачи  $E_{\perp}$  лишь незначительно увеличивается скорость спада значений  $\varepsilon'(t)$ . В данном случае количественную оценку изменения диэлектрического отклика с течением времени можно сделать по такому параметру как:  $\Delta\varepsilon'(t) = [\varepsilon'_0(t) - \varepsilon'_{\min}(t)]$ , представленному в Таблице 3.4. Здесь  $\varepsilon'_{\min}(t)$  – значение  $\varepsilon'$ , измеряемое при максимальном времени  $t$  на соответствующих частотах.

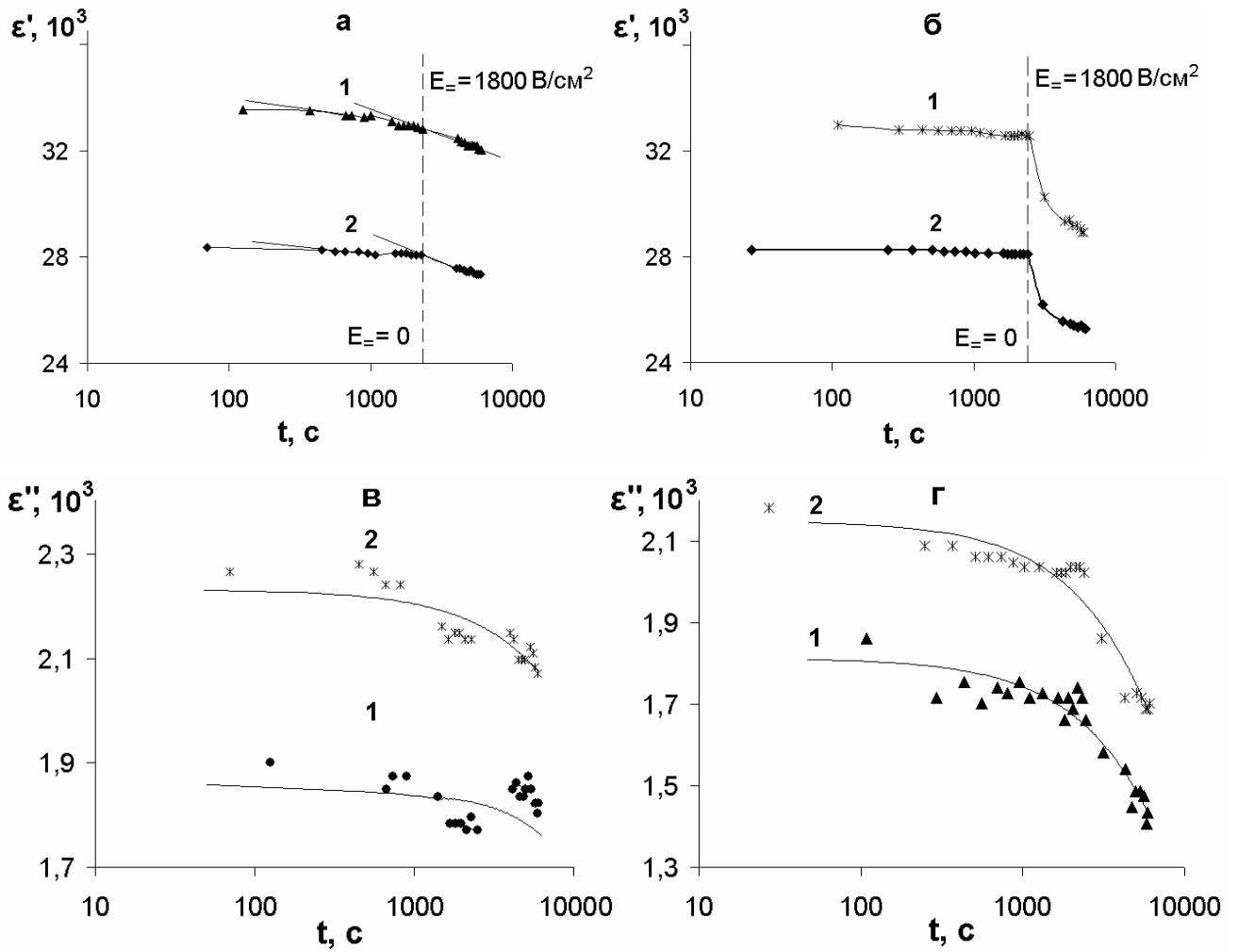


Рисунок 3.18. Поведение временных зависимостей  $\epsilon'(t)$  (а, б) и  $\epsilon''(t)$  (в, г) на частотах 10 и 1000 Гц, кривые 1 и 2, соответственно, без освещения (а, в) и при освещении (б, г) до включения смещающего поля ( $E_{\pm} = 1800$  В/см) – время  $t < 2400$ с и после включения смещающего поля при  $t > 2400$ с в монокристалле SBN-75+0.01at.%Cr.

Также в Таблице 3.4 представлено относительное изменение значений диэлектрической проницаемости  $-\frac{\Delta\varepsilon'(t)}{\varepsilon'_0(t)} \cdot 100\%$  для соответствующих частот.

Таблица 3.4. Изменение диэлектрического отклика  $\Delta\varepsilon'(t)$  с течением времени и относительное изменение диэлектрического отклика  $\frac{\Delta\varepsilon'(t)}{\varepsilon'_0(t)} \cdot 100\%$  в зависимости от условий освещения кристалла на частоте 10 и 1000 Гц.

Параметр	Без освещения	При освещении
$\Delta\varepsilon'(t)_{10\text{Гц}}$	1535	4041
$\Delta\varepsilon'(t)_{1000\text{Гц}}$	1027	2968
$\Delta\varepsilon'(t)_{10\text{Гц}} / \varepsilon'_0(t)_{10\text{Гц}}$	4,58 %	12,26 %
$\Delta\varepsilon'(t)_{1000\text{Гц}} / \varepsilon'_0(t)_{1000\text{Гц}}$	3,62 %	10,51 %

Как следует из Рисунка 3.18 б в случае освещения образца до включения поля выполняется логарифмический закон (3.12), а после подачи  $E_{\text{=}}$  характер поведения  $\varepsilon'(t)$  меняется существенным образом: для этого временного интервала ( $t > 2400\text{с}$ ) спад может быть описан экспоненциальным законом:

$$\varepsilon'(t) = \varepsilon'_0 - \beta \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (3.13)$$

где  $\varepsilon'_0(t)$  – начальное значение диэлектрической проницаемости в момент включения поля на участке с  $E_{\text{=}} = 1800 \text{ В/см}$ ,  $\tau$  – время релаксации,  $\beta$  – коэффициент, характеризующий условия эксперимента (температура, частота, поле:  $\beta$  для 10 Гц – 1,83, а для 1000 Гц – 1,47).

Такое резкое изменение значений диэлектрической проницаемости при подаче поля на освещенный кристалл, вероятно, связано с тем, что степень поляризации образца даже при относительно невысоком значении  $E_{\text{=}}$  может существенным образом увеличиваться.

В основе «повышенной» поляризуемости образца при воздействии излучения, вероятнее всего, лежит компенсация внутренних смещающих полей неравновесными носителями [77, 78], образующимися при фотоэлектрическом эффекте. Уменьшение внутренних полей, существование которых характерно для релаксоров [113], будет способствовать процессам переключения поляризации в исследуемом материале, что и приводит к более полной поляризации образца. Этот вывод хорошо согласуется с результатами работ [35, 183], где по поведению петель гистерезиса в кристаллах  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}_{0.01}$  ( $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Cr}_{0.01}^{3+}$ ) с двойным легированием ионами La и Ce и SBN-75 зафиксировано увеличение поляризации материала, которое объясняется экранированием неравновесными зарядами неоднородно распределенного внутреннего поля.

### 3.5. Выводы

1. Исследование частотно-температурных зависимостей диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(\nu, T)$  и диэлектрических потерь  $\epsilon''(\nu, T)$  в диапазоне НЧ-ИНЧ в слабых полях показало наличие сдвига  $T_m$  с изменением частоты. Установлено, что на данный сдвиг существенно влияет предыстория материала (старение), выражающееся в уменьшении частотной зависимости  $T_m$ . Предполагается, что подобное поведение  $\epsilon'(\nu, T)$  и  $\epsilon''(\nu, T)$  является следствием проявления зависимости эффекта диэлектрического старения в SBN-75+0.01at.%Cr от частоты измерительного поля – на ИНЧ скорость старения выше, чем на низких частотах.
2. Экспериментальное исследование дисперсии  $\epsilon^*$  выявило, что она может быть описана уравнением Коула-Коула. Так как сквозная проводимость для монокристаллов SBN в области температур, не превышающих  $T_m$ , составляет  $\sigma \sim 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ , то это позволяет не учитывать влияние  $\sigma$  на поведение частотных зависимостей. Анализ поведения  $\epsilon'(\nu)$  и  $\epsilon''(\nu)$  позволил определить значения наиболее вероятных частот релаксации  $\nu_r$ , глубины дисперсии  $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ ,

параметра распределения по временам релаксации  $\alpha$ . Значения данных параметров характеризуют SBN-75+0.01at.%Cr как релаксорный сегнетоэлектрик.

3. Проверка выполнимости закона Кюри-Вейсса и характерной для релаксоров квадратичной зависимости обратной диэлектрической проницаемости от температуры показала, что как для беспримесного SBN-75, так и для SBN-75+0.01at.%Cr выполняется степенная зависимость с различными значениями показателя степени  $K$  [171] в интервале температур от  $T_m$  до  $+60^\circ\text{C}$ .

4. Установлено, что наличие примеси 0.01at.%Cr, не меняя общего релаксорного характера диэлектрического отклика материала, приводит к увеличению размытия фазового перехода, уменьшению  $T_m$  и увеличению значений диэлектрической проницаемости.

5. При исследовании влияния воздействия излучения оптического и УФ диапазона на характер диэлектрического отклика монокристалла SBN-75+0.01at.%Cr в слабых полях установлено, что существенные изменения в значениях  $\varepsilon'(T)$  и  $\varepsilon''(T)$  происходят в основном в диапазоне инфранизких частот. Выявлено, что излучение понижает температуру максимума эффективной глубины дисперсии  $\Delta\varepsilon'_{\text{эфф}}(T)$ . Предполагая, что данная температура может характеризовать среднюю температуру размытого фазового перехода, делается вывод о понижении температуры сегнетоэлектрического фазового перехода при воздействии как оптического, так и УФ излучения на кристалл SBN-75+0.01at.%Cr.

6. При сопоставлении результатов исследования кинетики фотодиэлектрического эффекта и переходного фототока  $I(t)$  в SBN-75+0.01at.%Cr установлено, что механизмы, определяющие эти процессы, имеют сходный характер.

7. В ходе исследования фототока при различных температурах существования размытого фазового перехода в SBN-75+0.01at.%Cr на временных зависимостях фототока  $I(t)$  обнаружены дополнительные аномалии в виде небольших локальных максимумов  $I(t)$ , появление которых, также как и поведение кинетики диэлектрической проницаемости, может быть обусловлено перестройкой полярной структуры релаксора под влиянием объемного заряда, формирующегося при воздействии излучения.



## ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ И ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В SBN-75+Cr

### 4.1. Петли диэлектрического гистерезиса

На Рисунке 4.1 представлена температурная эволюция петель диэлектрического гистерезиса для состава SBN-75+0.01at.%Cr, измеренных на частоте 1 Гц в широком диапазоне амплитуд: от 200 до 1860 В/см. Измерения проводились в квазистатическом режиме нагрева.

В каждой температурной точке сначала измерялась поляризация для различных амплитуд поля без освещения. Затем включалось освещение (излучение оптического диапазона) и измерялись значения поляризации для всех амплитуд поля при освещении. После этого свет отключался, производился дальнейший нагрев образца.

Из Рисунка 4.1 видно, что при комнатной температуре  $T_{\text{комн}}$  ( $23^\circ\text{C}$ ) наблюдаются достаточно типичные для амплитуд, меньших коэрцитивных полей  $E_c$ , частные циклы петель гистерезиса: от двуугольников Рэлея при малых  $E$ , до параллелограммов при средних  $E$ . С увеличением температуры до  $36^\circ\text{C}$ , которая остается ниже  $T_m$  ( $T_m \approx 50^\circ\text{C}$  [30]) картина меняется. Остаточная поляризация резко падает, но нелинейность сохраняется.

Далее, при более высоких температурах ( $T \geq T_m$ ), нелинейность петель в данном диапазоне амплитуд исчезает практически полностью. То есть при  $T \geq T_m$  наблюдается линейный диэлектрический отклик материала SBN-75 + 0.01at.% Cr.

Как следует из Рисунка 4.1 вид ПГ или качественный характер процессов переполаризации после освещения практически не изменился.

Для оценки влияния освещения на значения поляризации в нашей работе была введена величина, определяющая относительное изменение значений поляризации:

$$\Delta P_{\text{отн}} = \frac{P_{\text{осв}} - P_{\text{неосв}}}{P_{\text{max}}} \cdot 100\%, \quad (4.1)$$

где максимальное значение поляризации  $P_{\max}$  принималось как средняя величина  $(P_{\max\_осв} + P_{\max\_неосв})/2$  при данной температуре.

Из Рисунка 4.2, где представлены амплитудные зависимости  $\Delta P_{отн}(E)$  при разных температурах, видно, что при освещении наибольшей величины  $\Delta P_{отн}(E)$  достигает в случае, когда температура образца заметно ниже  $T_m$ : для 1 Гц при  $T = 23^\circ\text{C}$ , для 10 Гц при  $T = 28^\circ\text{C}$ . При этом зависимость  $\Delta P_{отн}(E)$  имеет экстремальный характер. Для 1 Гц при поле  $E \approx 1,3$  кВ/см появляется максимум  $\Delta P_{отн}(E)$ , для 10 Гц – при  $E \approx 1,4$  кВ/см. Дальнейшее увеличение  $E$  приводит сначала к существенному уменьшению  $\Delta P_{отн}(E)$ , а затем кривая  $\Delta P_{отн}(E)$  идет ниже нуля. Последнее означает, что поляризация при освещении численно становится меньше поляризации без освещения.

Таким образом, экстремальный характер  $\Delta P_{отн}(E)$  указывает на существование 2-х интервалов полей  $E$ , при которых отличается влияние освещения на диэлектрический отклик материала. Так при  $E \leq E_{\max}$  значения  $\Delta P_{отн}(E)$  увеличиваются; при  $E > E_{\max}$  значения  $\Delta P_{отн}(E)$  уменьшаются и принимают отрицательные значения. Такое поведение  $\Delta P_{отн}(E)$  также как и изменение характера зависимости  $\Delta P_{отн}(E)$  с повышением температуры, вероятнее всего, связано с изменением фазового состояния материала.

В данном случае область температур  $T > 23^\circ\text{C}$  может быть охарактеризована как переходная область от полярной фазы к так называемой релаксорной фазе. На это указывает существенное смещение поля максимума  $\Delta P_{отн}(E) - E_{\max}$  с изменением температуры образца. Так, для  $\nu = 1$  Гц при  $T = 23^\circ\text{C}$   $E_{\max} \approx 1,3$  кВ/см, а при  $T = 36^\circ\text{C}$   $E_{\max} \approx 0,9$  кВ/см. Рисунок 4.3 иллюстрирует частотную релаксацию  $E_{\max}$ . Хорошо видно, что с ростом частоты от 1 до 10 Гц значения  $E_{\max}$  существенно увеличиваются, а сам максимум  $\Delta P_{отн}(E)$  размывается. Эти результаты хорошо согласуются с имеющимися представлениями о том фазовом состоянии релаксора в области РФП, когда оно определяется существованием широкого спектра различных релаксаторов (фазовых границ, полярных кластеров и полярных нанобластей).

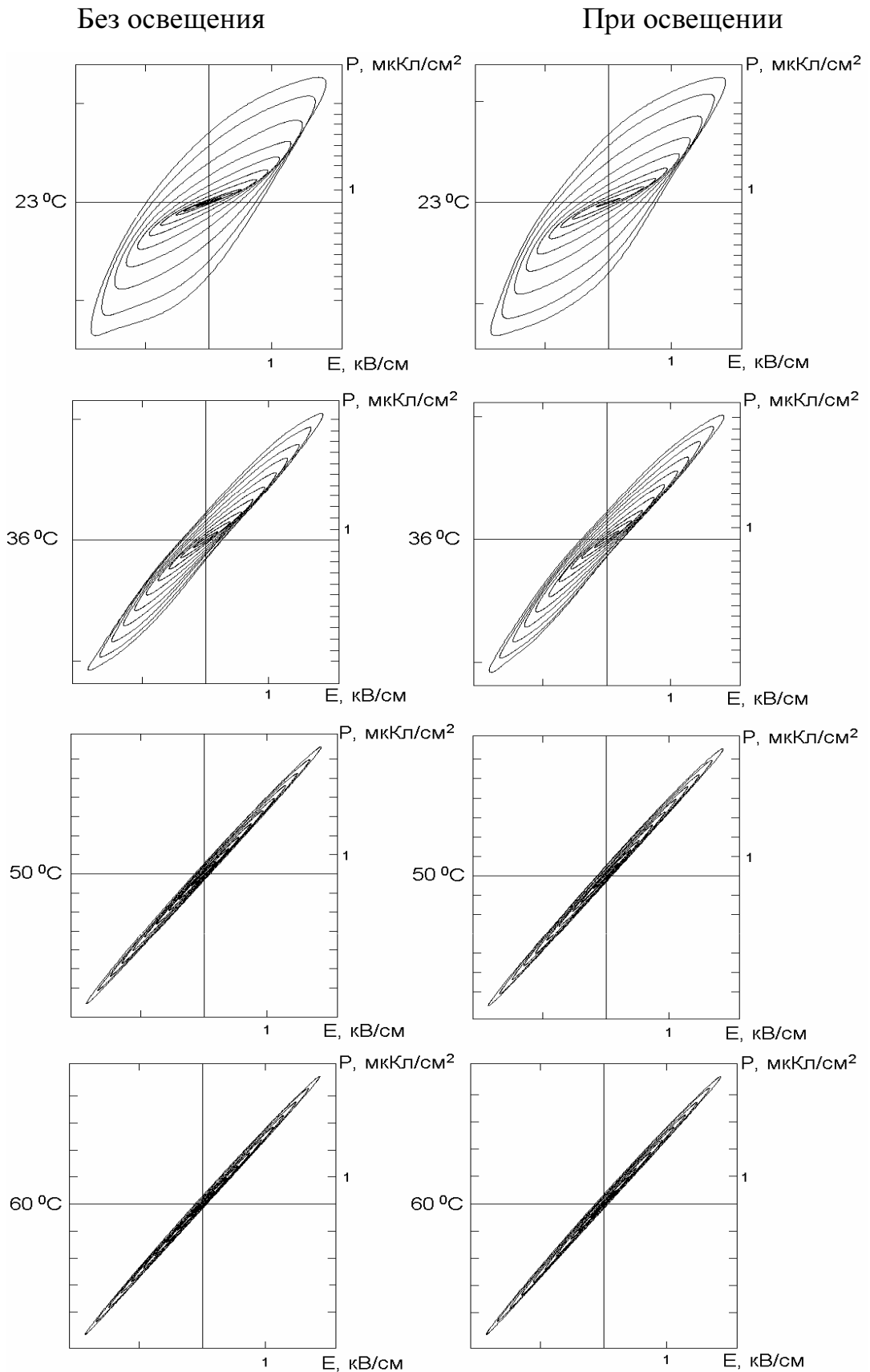


Рисунок 4.1. Петли гистерезиса в монокристалле  $\text{SBN-75+0.01at.\%Cr}$  при температурах в области размытого фазового перехода.

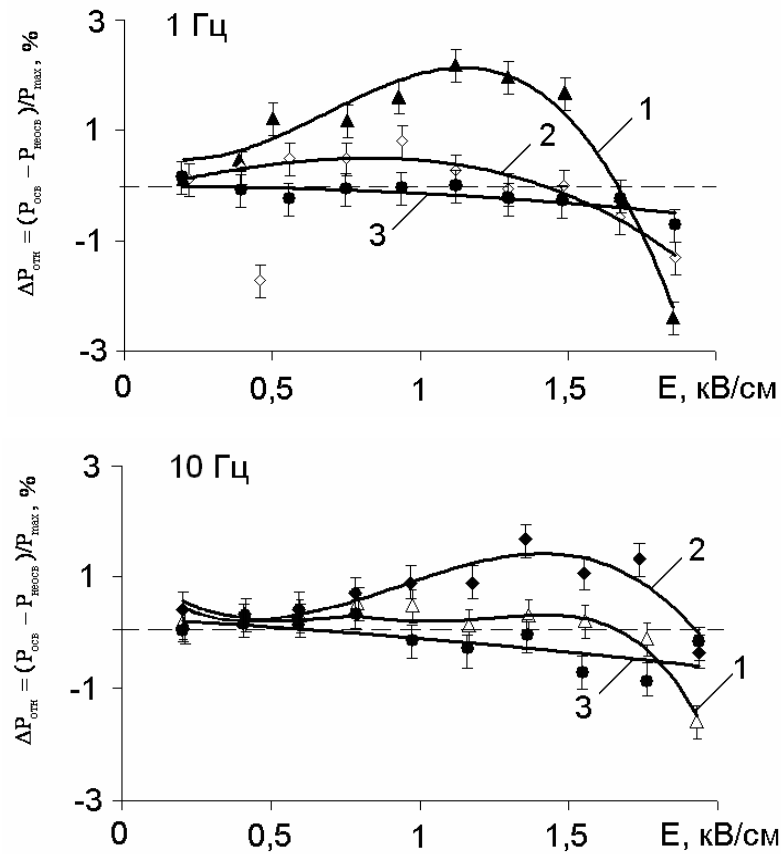


Рисунок 4.2. Зависимость относительного изменения поляризации от амплитуды измерительного поля  $\Delta P_{отн}(E)$  для различных температур на 1 Гц: 1) 23°C; 2) 36°C; 3) 50°C; и на 10 Гц: 1) 28°C; 2) 32°C; 3) 50°C;

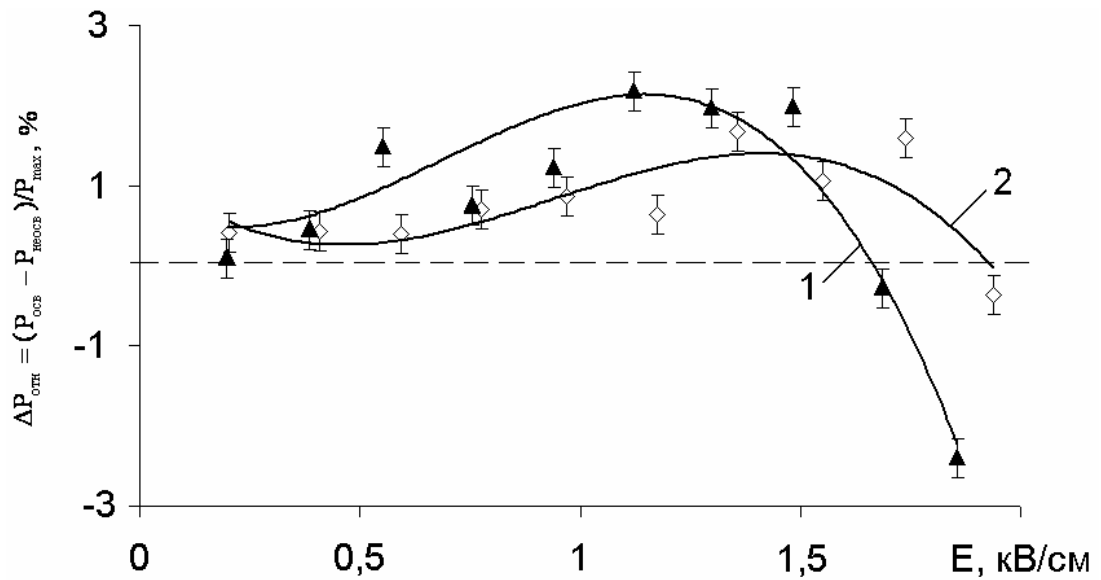


Рисунок 4.3. Зависимость относительного изменения поляризации от амплитуды измерительного поля  $\Delta P_{отн}(E)$  для частот 1 Гц (1) и 10 Гц (2) при температурах наибольшего влияния освещения ( $T = 23^\circ\text{C}$  для 1 Гц) и ( $T = 32^\circ\text{C}$  для 10 Гц).

Измерения при  $T \geq T_m$  показали, что значения  $\Delta P_{\text{отн}}(E)$  колеблются вблизи нуля, то есть разницы между освещенным и неосвещенным случаями практически не наблюдается до диапазона полей  $E \approx 1,5$  кВ/см. При  $E > 1,5$  кВ/см наблюдается рост отрицательных значений  $\Delta P_{\text{отн}}(E)$  как на частоте 1 Гц, так и на 10 Гц. Данное поведение  $\Delta P_{\text{отн}}(E)$  может свидетельствовать о том, что концентрация полярной фазы (в виде отмеченных выше релаксаторов) существенно уменьшается, подтверждая тот факт, что в данном случае (в кристалле SBN-75+Cr) мы имеем дело с фотосегнетоэлектрическими явлениями, как и в случае с «классическими» СЭ типа BaTiO<sub>3</sub> [77], когда заметное влияние излучения проявляется лишь при  $T < T_c$ .

Из приведенных результатов (Рисунки 4.1-4.3) можно заключить, что в случае СЭ-релаксора максимальное воздействие излучения проявляется в области температур существования перехода от СЭ к релаксорной фазе.

Описанное выше поведение поляризации до и после воздействия излучения и сделанные выводы подтверждаются и в характере температурных зависимостей эффективной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'_{\text{эфф}}$ , которые представлены в следующем разделе.

#### **4.2. Температурно-амплитудные зависимости эффективной диэлектрической проницаемости $\epsilon'_{\text{эфф}}(T, E)$**

На Рисунке 4.4 представлено поведение температурных зависимостей  $\epsilon'_{\text{эфф}}(T)$  как без освещения (сплошные кривые), так и при освещении (пунктирные) для интервала амплитуд  $0,2$  кВ/см ÷  $1,86$  кВ/см. На врезке в логарифмическом масштабе показана амплитудная зависимость температуры максимума  $\epsilon'_{\text{эфф}} - T_{m\_эфф}(E)$  (для интервала  $E = 0,2 - 1,3$  кВ/см): 1 – без освещения; 2 – при освещении. Видно, что при полях  $E < E_i$  [при  $E_i$  максимум  $\epsilon'_{\text{эфф}}(T)$  превращается в излом (кривая 5 Рисунок 4.4)] имеет место рост значений  $\epsilon'_{\text{эфф}}$  с увеличением  $E$

как без, так и при освещении образца. Однако при освещении  $\varepsilon'_{эфф}$  оказываются выше, чем без освещения. При этом в обоих случаях происходит сдвиг  $T_{m\_эфф}$  в сторону более низких температур. Как следует из врезки Рисунка 4.4, достаточно хорошо выполняется логарифмическая зависимость типа:  $T_{m\_эфф} \sim \ln(E)$ . Данную зависимость можно представить в виде (4.2):

$$T_{m\_эфф}(E) = T_{m_0} - B \cdot \ln(E/E_0), \quad (4.2)$$

где  $E_0 = 1$  В/см – слабое измерительное поле,  $T_{m_0} \approx 57^\circ\text{C}$  – экстраполированное значение температуры максимума диэлектрической проницаемости в слабом измерительном поле,  $B$  – коэффициент, причем для случая без освещения значение  $B$  меньше, чем при освещении (Таблица 4.1). При этом при освещении  $T_{m\_эфф}$  оказываются ниже, чем без освещения (врезка: кривые 1 и 2, соответственно).

Так как логарифмический коэффициент  $B_2$  при освещении больше, чем  $B_1$  без освещения, то скорость спада  $T_{m\_эфф}(E)$  при освещении больше, чем без освещения. Это показывает, что с ростом прикладываемого поля  $E$  смещение температуры  $T_{m\_эфф}$  в сторону низких температур увеличивается в случае воздействия излучения. Такое поведение может указывать на то, что материал при воздействии света становится более «мягким» при переключении поляризации из-за компенсации внутренних случайных полей фотоиндуцированными зарядами.

В работе проведена оценка возможной концентрации носителей заряда, индуцируемых при воздействии излучения оптического диапазона на SBN-75+0.01at.%Cr с использованием полученных значений сдвига  $T_{m\_эфф}$  и соотношения (1.15):  $\Delta T_N = (-C/2\pi)\alpha N$ , где  $\Delta T_N$  представляет смещение температуры Кюри. В нашем случае в качестве  $\Delta T_N$  был взят сдвиг  $T_{m\_эфф}$ , который составил около  $3^\circ\text{C}$ , значение коэффициента в разложении энергии ширины запрещенной зоны по поляризации  $\alpha \approx 0.8 \cdot 10^{-23}$  см<sup>3</sup> для BaTiO<sub>3</sub>,  $C=0.5 \cdot 10^6$  °C – константа Кюри-Вейсса для SBN-75+0.01at.%Cr. При данных значениях концентрация неравновесных носителей составила:  $N \approx 4.7 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, что по порядку величины соответствует

значениям концентрации неравновесных носителей для фотосегнетоэлектрических материалов [78].

Следует отметить, что зависимость  $T_{m\_эфф}$  от амплитуды прикладываемого поля отмечалась в ряде работ. Так в [184] указывалось на линейную зависимость  $T_m(E)$  и, сопоставляя с частотными зависимостями  $T_m(\nu)$ , утверждалось, что это характерно для материала с размытым фазовым переходом, где усиливающийся вклад в  $\epsilon'(E)$  обусловлен осцилляциями под воздействием  $E$  границ полярных кластеров. Логарифмический тип  $T_m(E)$  был отмечен в [185] для релаксора PMN-PZT. Однако это проявлялось при значительно больших значениях  $E$ .

Таблица 4.1. Значения температуры  $T_{m\_эфф}$  при различных  $E$  для освещенного и неосвещенного образца SBN-75+0.01at.%Cr.

$E$ , кВ/см	$T_{m\_эфф}$ без освещения, °С	$V_1$	$T_{m\_эфф}$ при освещении, °С	$V_2$
0,2	44	4.4	43	4.7
0,39	41		40	
0,56	39		38	
0,75	38		37	
0,93	37		36	
1,12	36		35	
1,30	36		34	

В нашем случае в используемом диапазоне полей и температур при некоторой величине  $E > E_i$  (кривая 6 Рисунок 4.4) практически нет разницы в значениях при и без освещения, а при существенном превышении  $E_i$  наблюдается уменьшение значений  $\epsilon'_{эфф}$  при освещении по сравнению со случаем без освещения (кривая 7,  $E = 1,68$  кВ и  $E = 1,86$  кВ). Такое поведение  $\epsilon'_{эфф}$  хорошо согласуется с данными по поведению  $\Delta P_{отн}(E)$ , представленными на Рисунках 4.2, 4.3 в разделе 4.1 настоящей главы.

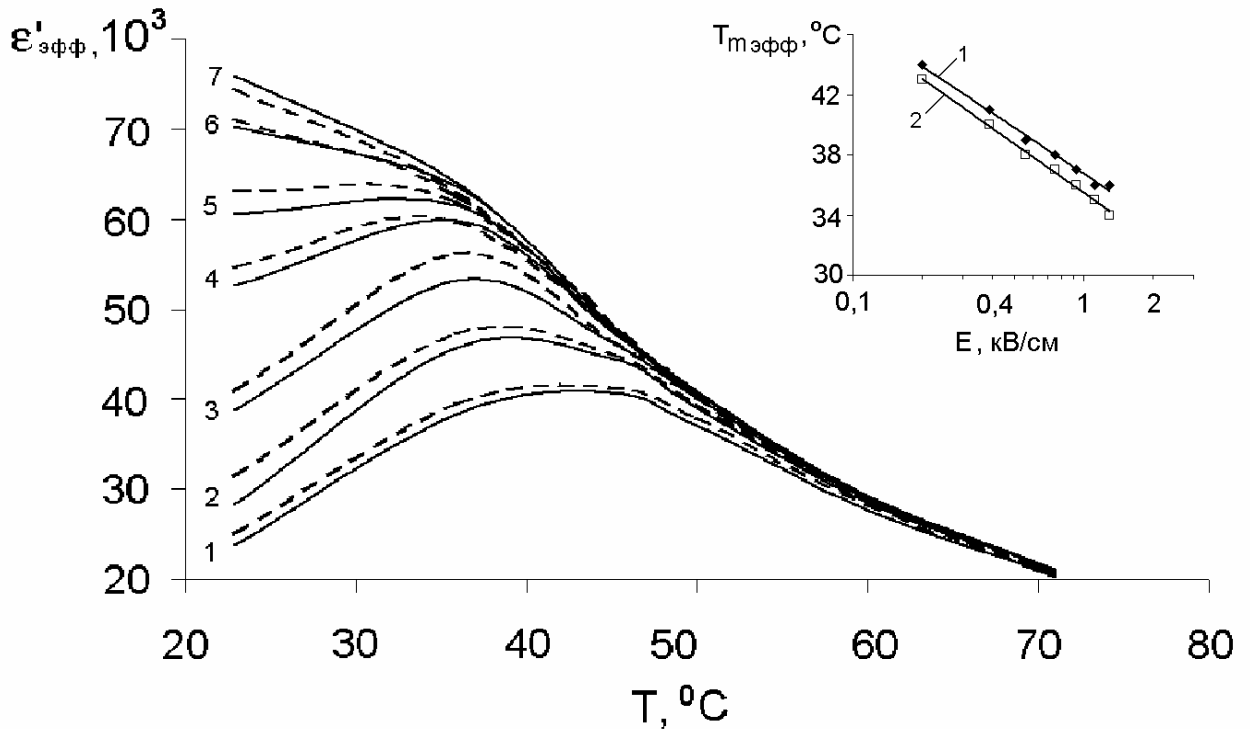


Рисунок 4.4. Зависимости  $\varepsilon'_{эфф}(T)$  – без освещения (сплошные кривые) и при освещении (пунктирные):

1 – 0,2 кВ/см, 2 – 0,56 кВ/см, 3 – 0,93 кВ/см, 4 – 1,3 кВ/см, 5 – 1,48 кВ/см, 6 – 1,68 кВ/см, 7 – 1,86 кВ/см.

Врезка. Зависимость температуры  $T_{mэфф}$ , соответствующей температуре максимума  $\varepsilon'_{эфф}(T)$  от приложенного поля  $E$  (для интервала 0,2 – 1,3 кВ/см):

1 – без освещения; 2 – при освещении.

### 4.3. Дифференциальная диэлектрическая проницаемость

Учитывая, что в работе исследовались лишь частные циклы петель гистерезиса, по которым нельзя определить значения критических (коэрцитивных) полей  $E_c$ , то для сравнения полученных в работе значений  $E_{max}$ , а также значений полей, определяющих положение температуры максимумов  $\varepsilon'_{эфф}(T)$ , и  $E_c$  для исследуемого образца SBN-75+Cr было рассмотрено поведение температурных зависимостей так называемой дифференциальной



диэлектрической проницаемости. Данная характеристика представлена, например, в [186] как дифференциальная диэлектрическая восприимчивость:

$$\chi_{diff} = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{dP}{dE}. \quad (4.3)$$

Зависимость дифференциальной диэлектрической проницаемости от приложенного поля  $\varepsilon'_{diff}(E)$  (Рисунок 4.5) отражает проявление нелинейности поляризации, показывая скорость ее роста при приращении приложенного поля и имеет максимум при определенной величине  $E$ . Это поле и будет определять коэрцитивное –  $E_c$  для соответствующей температуры.

На Рисунке 4.5 представлены зависимости  $\varepsilon'_{diff}(E)$  для частот 1 Гц (кривые 1, 2) и 10 Гц (кривые 3, 4) как без (кривые 1, 3), так и при освещении (кривые 2, 4). Как видно из Рисунка 4.5 и Таблицы 4.2, имеет место существенная зависимость величины  $E_c$  от частоты, что характерно для релаксоров, где имеется широкий набор различного типа релаксаторов [92, 187, 188]. При этом, если сравнивать значения полей максимумов  $\Delta P_{отн}(E) - E_{max}$  (Рисунки 4.2 и 4.3), то можно сделать вывод, что значения  $E_{max}$  достаточно близки к значениям  $E_c$ .

Отсюда следует, что максимальное воздействие света проявляется в том случае, когда подается поле  $E \geq E_c$ . Кроме того, из Рисунка 4.5 и Таблицы 4.2 следует, что при освещении и величина  $E_c$  уменьшается, и размытие максимума  $\varepsilon'_{diff}(E)$  (его полуширина) уменьшается. При этом для неосвещенного образца на 1 и 10 Гц размытие и максимум  $\varepsilon'_{эфф}$  больше, чем для освещенного.

Таблица 4.2. Значения поля  $E_c$ , соответствующего максимуму  $\varepsilon'_{diff\_max}(E)$  и полуширины максимума  $\varepsilon'_{diff}(E) - \Delta E$  для различных частот.

Частота	$E_c$ , кВ/см		$\Delta E$ , кВ/см	
	Без осв.	При осв.	Без осв.	При осв.
1 Гц	1,52	1,48	1,66	1,1
10 Гц	2,3	2,1	1,7	1,4

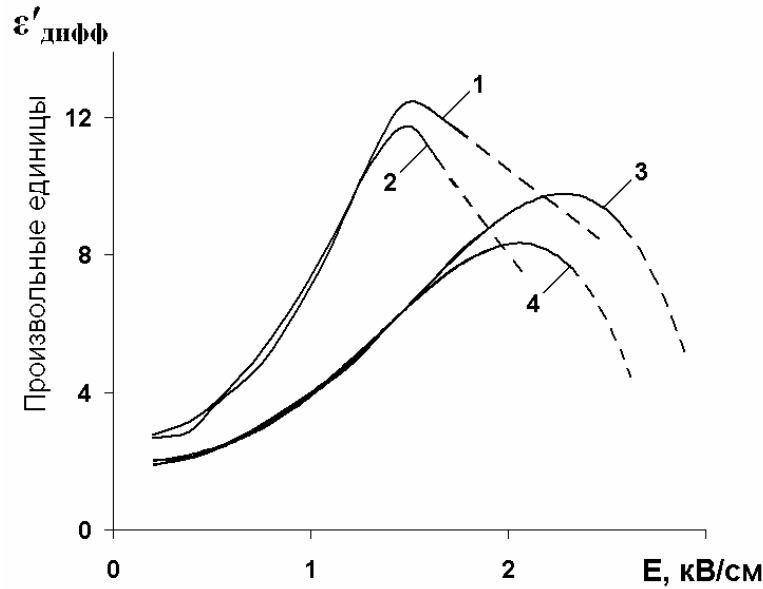


Рисунок 4.5. Зависимости  $\varepsilon'_{\text{дифф}}(E)$ : (кривые 1, 3) – без освещения, (кривые 2, 4) – при освещении при  $T_{\text{комн}}$  для измерительных частот 1 Гц (кривые 1, 2) и 10 Гц (кривые 3, 4). Пунктирные линии соответствуют экстраполированным значениям  $\varepsilon'_{\text{дифф}}(E)$ .

Такая зависимость  $E_c$  от воздействия света хорошо согласуется с наличием двух диапазонов амплитуд измерительных полей  $E > E_{\text{max}}$  и  $E < E_{\text{max}}$  при изучении характера переполяризационных процессов, которое, как уже отмечено выше, вероятно, связано с особенностями фазового состояния релаксора SBN-75+Cr.

Ранее влияние особенностей фазового состояния в релаксорах на примере PMN отмечалось в [189]. В этой работе авторами для измерительных полей различной амплитуды выделены три случая, в которых в диэлектрической релаксации материала  $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{(1-x)} - (\text{PbTiO}_3)_x$  преобладают различные вклады:

- в первом случае при низких полях наблюдается стекольный механизм, который приводит к типичным релаксорным сегнетоэлектрическим характеристикам и линейному диэлектрическому отклику;

- второй случай – так называемый изгиб или вибрация границы (также как в [184]) – тип, который преобладает в промежуточном (среднем) поле и приводит к нелинейности в диэлектрическом отклике релаксоров под действием этого поля;
- третий случай – движение доменной стенки, которое преобладает в высоких полях и имеет результатом реверсирование поляризации (петли гистерезиса).

В исследуемом в настоящей работе материале SBN-75+Cr объяснение вышеприведенного поведения  $\Delta P_{отн}$  и  $\epsilon'_{эфф}$  также нужно рассматривать отдельно для каждого из участков приложенных полей: для «средних» полей (до величины коэрцитивного поля – 1-2 кВ/см) и для «сильных» полей – порядка величины коэрцитивного поля и выше.

Первый случай  $E < E_{max}$ . В «средних» полях наблюдается рост значений  $\epsilon'_{эфф}$  и параметра  $\Delta P_{отн}$  с ростом  $E$ . Это обусловлено тем, что прикладываемое поле возбуждает такие релаксаторы как полярные кластеры (или полярные нанодомены - ПНО), их границы и тем самым увеличивается их вклад в диэлектрический отклик материала. Данное поведение наблюдается как в отсутствие освещения, так и при освещении образца.

В тоже время воздействие света несколько меняет ситуацию. В образце возникают фотоиндуцированные заряды, которые могут экранировать существующие внутренние поля в релаксорных СЭ, тем самым делая более «податливыми» ПНО, их границы к прикладываемому внешнему полю.

Отсюда более быстрое возрастание  $\epsilon'_{эфф}$  с ростом амплитуды  $E$  и сдвиг  $T_{m\_эфф}$  в сторону низких температур (Рисунок 4.4 , врезка).

Такая ситуация наблюдается при воздействии внешних полей величиной до  $E_{max}$ , которое, как показано выше, примерно равно  $E_c$  для данного материала. Учитывая, что при  $E_c$  в СЭ материалах возникает максимальная концентрация фазовых границ (в «классических» СЭ – это доменные границы, в СЭ с РФП – это границы между полярной и неполярной фазами), то значит, будет наибольшей вероятность взаимодействия данных объектов с дефектами структуры, которая и определяет наличие внутренних полей. Так как эти поля при освещении будут компенсироваться фотоиндуцированными зарядами, то отсюда следует, что

максимальное воздействие освещения будет происходить или в области РФП (в нашем случае релаксорной фазы), или при  $E \approx E_c$ .

Для второго случая ( $E \geq E_{\max}$ ) ситуация меняется принципиальным образом – освещение уменьшает диэлектрический отклик. Здесь поведение как  $\Delta P_{\text{отн}}$  так и  $\varepsilon'_{\text{эфф}}(T, E)$  можно объяснить с помощью такого подхода, как замораживание поляризации из-за образования «упрямых» (неповоротных) доменов [31, 44].

Например, в [44] отмечается, что при подаче  $E \geq E_c$  в приэлектродной области образца SBN-75 (без примесей) вблизи отрицательного электрода зарождается и начинает прорасти доменная структура (иглообразные домены [41-43]), причем с возрастанием поля фронтальное прораствание также увеличивается. В [44] такое поведение наблюдалось без освещения образца. Если предположить, что существует вероятность антипараллельного направления поляризации в доменах и направления внутренних полей, то внутреннее поле в образце некоторым образом будет препятствовать фронтальному прорастванию доменов.

Тогда в нашем случае – при освещении, также как и для «средних» полей, экранизация внутреннего поля неравновесными носителями будет играть существенную роль в характере переполяризации таких «упрямых» доменов.

Теперь, при уменьшении внутренних полей при освещении материала фронтальное прораствание встречных доменов может происходить интенсивнее, и область со встречными («упрямыми») доменами заметно разрастается. В дальнейшем эта область будет «выключаться» из процесса переполяризации образца, что приводит к значительному уменьшению значений поляризации при освещении по сравнению с неосвещенным образцом, как и показывает эксперимент (Рисунки 4.2, 4.3).

#### 4.4. Влияние освещения на поведение реверсивных зависимостей монокристалла SBN-75+Cr

В данном разделе представлены результаты исследований влияния различных величин внешнего постоянного смещающего поля  $E_{\pm}$  на характер переключения поляризации при различной предыстории материала на примере реверсивных зависимостей  $\epsilon'(E_{\pm})$ .

Результаты выявленных особенностей в характере диэлектрической нелинейности в релаксоре  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6 : \text{Cr}^{3+}_{0.01}$  в области размытого перехода при воздействии на материал освещения видимого диапазона представлены на Рисунке 4.6.

Видно, что в случае освещения образца характер реверсивных зависимостей  $\epsilon'(E_{\pm})$  существенным образом изменяется (штриховые кривые 1'-2'-3'). Так, из Рисунка 4.6 следует, что максимум  $\epsilon'(E_{\pm})$ , становится менее размытым (кривая 1'). Увеличение поля до  $E_{\pm} = 1.8$  кВ/см приводит к тому, что значение  $\epsilon'$  в минимуме  $\epsilon'(E_{\pm})$  существенно (~13%) отличается от минимальных значений  $\epsilon'$ , полученных без освещения при этом же максимальном поле (кривая 1).

Следующим отличием от случая без освещения является то, что при обратном ходе  $\epsilon'(E_{\pm})$  (кривая 2') разница в максимумах прямого (кривая 1') и обратного хода для случая освещения составила  $\Delta\epsilon' \approx 8\%$ , а без освещения (кривые 1, 2) –  $\Delta\epsilon' \approx 0$ . Рассматривая ход кривой 2' в области отрицательных полей можно заключить, что здесь  $\epsilon'_{\text{max}}$  значительно превышают  $\epsilon'_{\text{max}}$  для области положительных  $E_{\pm}$ . В данном случае униполярность составила уже около 16%, что также существенно выше, чем в случае без освещения (кривая 2 –  $\Delta\epsilon' \approx 4,6\%$ ).

Учитывая то, что температура, при которой измерялись реверсивные зависимости  $\epsilon'(E_{\pm})$ , расположена в области размытого фазового перехода, то ход кривых  $\epsilon'(E_{\pm})$  без освещения (кривые 1-2-3) достаточно типичен для зависимостей  $\epsilon'(E_{\pm})$ , измеряемых в релаксорах в области температуры максимума  $\epsilon'(T)$  [190]. В

этом случае имеет место совпадение прямого и обратного хода  $\varepsilon'(E_{\pm})$  (кривые 1 и 2), то есть практически не виден полевой гистерезис.

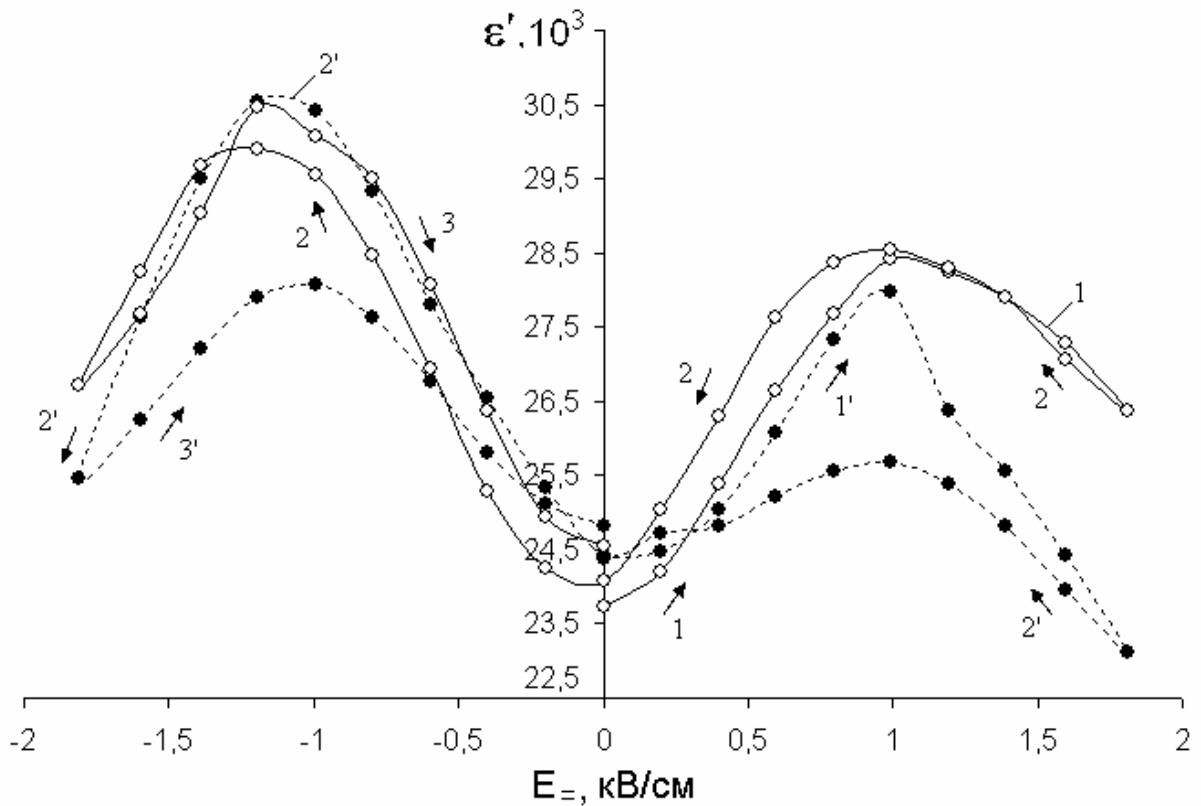


Рисунок 4.6. Реверсивные зависимости  $\varepsilon'(E_{\pm})$  в кристалле SBN-75 + Cr при  $T_i = 33,5^{\circ}\text{C}$  без старения; (1-2-3) – без освещения; (1'-2'-3') – при освещении. Стрелками указано направление изменения поля  $E_{\pm}$ .

Как было отмечено выше, в релаксоре SBN-75 + Cr, где в широкой области температур имеет место неоднородное фазовое состояние (сосуществование полярной и неполярной фаз), основной вклад в низкочастотную диэлектрическую проницаемость дают такие релаксаторы как полярные кластеры (или полярные нанобласти), их границы, а также термические флуктуации поляризации в области температур размытого фазового перехода [92, 187, 188]. Постепенное увеличение значений  $\varepsilon'(E_{\pm})$  с увеличением  $E_{\pm}$  от 0 до некоторого критического поля  $E_k$  появляется из-за того, что возрастающее  $E_{\pm}$  «вовлекает» в релаксацию поляризации все большее количество отмеченных выше релаксаторов. Наконец, при поле  $E_k$  их вклад достигает максимума (возникает размытый максимум  $\varepsilon'(E_{\pm})$ ).

Дальнейшее увеличение поля оказывает ориентирующее (закрепляющее) воздействие на полярные нанообласти, стабилизирует флуктуации поляризации, что приводит к увеличению поляризации образца и, как следствие, уменьшению  $\epsilon'(E_{\pm})$ . Однако, при используемом максимальном внешнем поле не происходит объединение полярных кластеров и образование однородного полярного состояния, как это происходит в обычных СЭ при монодоменизации образца в случае  $E_{\pm} > E_c$ .

Существенное различие в ходе  $\epsilon'(E_{\pm})$  происходит лишь при освещении образца (кривые 1' и 2'). Значительное уменьшение значений  $\epsilon'(E_{\pm})$  при  $E_{\pm} > E_k$  и появление гистерезиса по величине  $\epsilon'(E_{\pm})$  в области  $E_k$  при прямом и обратном ходе можно связать с тем, что возможна ситуация, когда при  $E_{\pm} > E_k$  некоторые полярные нанообласти объединяются и появляется более однородное полярное состояние (возможно и доменная структура). Теперь, чтобы переключить такое состояние (или вернуть в исходное) необходимо приложить поле другой полярности, что и показывает эксперимент. Наиболее вероятной причиной возможности объединения полярных нанообластей можно считать уменьшение внутренних случайных полей [191, 192], которые приводят к асимметрии и значительной дисперсии всех параметров локальной свободной энергии кристалла как функции поляризации и препятствуют созданию внешним полем однородного полярного состояния в релаксоре.

#### **4.5. Влияние старения на характер реверсивных зависимостей в условиях воздействия освещения на образец**

Ранее, например, в [193, 194] для оксидных СЭ на примере керамики PZT был выявлен рост внутреннего поля  $E_i$  с течением времени. Подобный рост  $E_i$  в релаксоре SBN-75 исследован в [142]. Если предположить, что и в случае выдержки образца при  $T = \text{const}$  (старения) SBN-75+Cr при  $E_{\pm} = 0$  происходит увеличение  $E_i$ , и вследствие этого  $\epsilon'$  должна уменьшаться, то из сравнения

минимальных значений  $\epsilon'$  при  $E_{=} = 0$  для освещенного и неосвещенного образца видно, что при освещении значения  $\epsilon'$  стали выше. Это указывает на частичную компенсацию (экранирование) внутреннего поля наличием неравновесных носителей. Так из Рисунка 4.7а следует, что до начала реверсирования при  $E_{=} = 0$  в момент включения света значения  $\epsilon'$  увеличиваются примерно на 2,8%. Если сравнить отклик при максимальном  $E_{=} = +1.8$  кВ/см, то здесь значение  $\epsilon'$  в минимуме  $\epsilon'(E_{=})$  при освещении (Рисунок 4.7а, кривая 1') заметно (на 5,3%) отличается от минимального значения  $\epsilon'$ , полученного без освещения при  $E_{=} = +1.8$  кВ/см (кривая 1). Однако заметим, что это существенно меньше, чем в случае без старения (Рисунок 4.6 –  $\Delta\epsilon' \approx 13\%$ ).

Для релаксоров и СЭ с несоразмерной фазой известно такое состояние, как эффект диэлектрической памяти (температурная, полевая) [156-158], когда образец «запоминает» значение температуры  $T_i$  или поля  $E_{=i}$ , при которых он длительно выдерживался [159]. Данные эффекты «стираются» или исчезают при температурном отжиге или при полях, больше критических.

При изучении влияния старения на эффект полевой памяти в SBN-75 [142] было показано, что такое «запоминание»  $T_i$  или  $E_{=i}$  проявляется всегда, если температура выдержки  $T_i$  устанавливалась в области размытого фазового перехода, а величина поля выдержки  $E_{=i}$  не превосходила так называемых полей индукционирования ( $E_{инд}$ ) СЭ состояния в релаксоре или критических полей  $E_k$  для данного материала. Образование локального минимума  $\epsilon'(T)$  или  $\epsilon'(E_{=})$  после длительной выдержки релаксора при  $T_i$  и  $E_{=i}$ , соответственно, связано с тем, что в области фазовых (или доменных) границ с течением времени образуется критическая концентрация дефектов, при которой фазовые или доменные границы существенным образом могут быть выключены из процесса релаксации поляризации. В настоящей работе исследовано воздействие света на эффект полевой памяти в монокристалле SBN-75 + Cr (Рисунок 4.7б). В данном случае образец длительно выдерживался при  $E_{=i} = +0.8$  кВ/см и при постоянной температуре  $T_i = 33,5^\circ\text{C}$ . Из Рисунка 4.7б видно, что при обратном ходе  $\epsilon'(E_{=})$  (кривая 2) в области полей 1–0.6 кВ/см наблюдается плато  $\epsilon'(E_{=})$ .



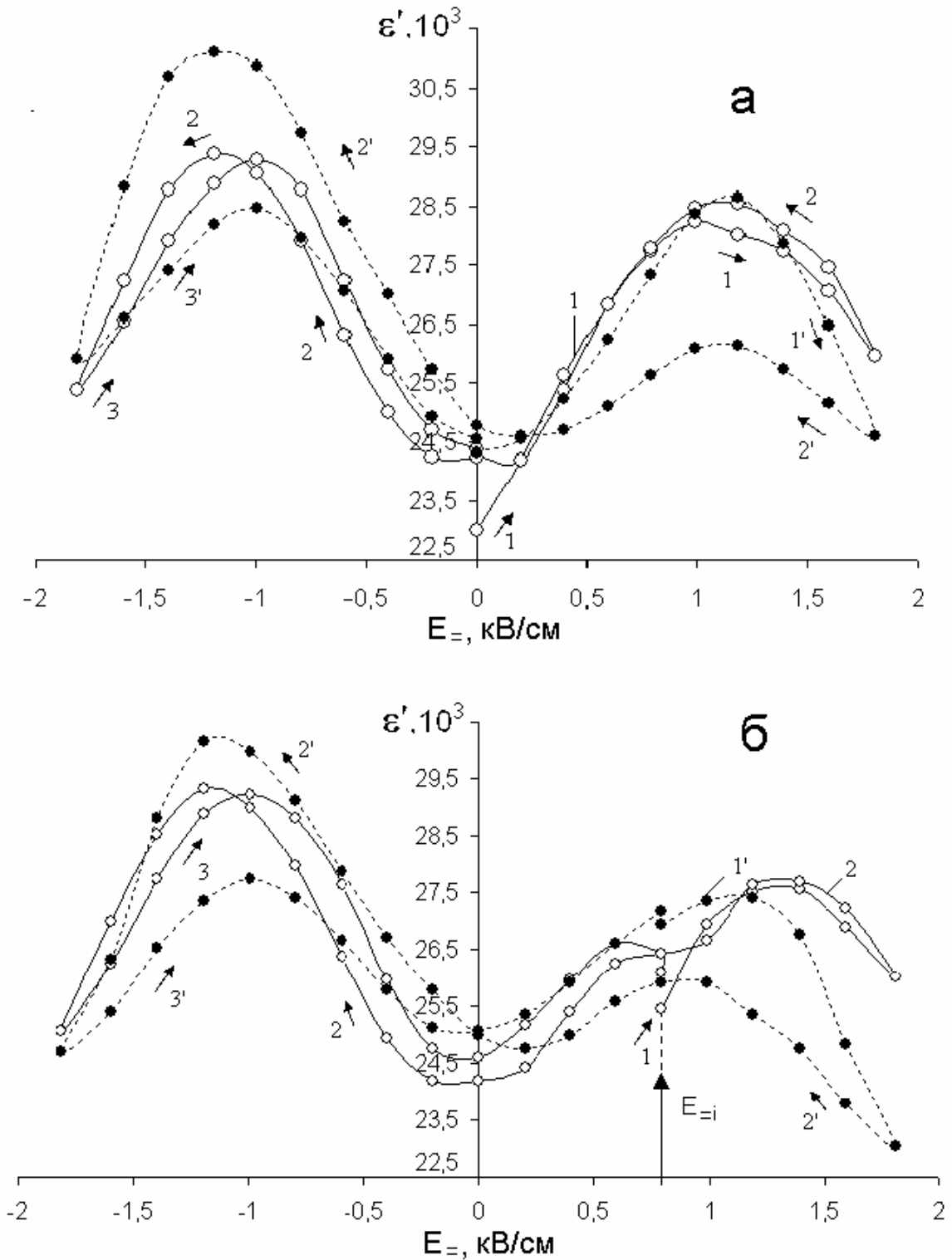


Рисунок 4.7. Реверсивные зависимости  $\epsilon'(E_{\pm})$  в кристалле SBN-75 + Cr при  $T_i = 33,5^{\circ}\text{C}$ : старение в течение  $t \approx 1,7 \times 10^5$  с (48 часов) при  $T_i$  (а); старение в поле  $E_{\pm i} = 0,8$  кВ/см в течение  $t \approx 1,7 \times 10^5$  с (48 часов) при  $T_i$  (б); (1-2-3) – без освещения; (1'-2'-3') – при освещении. Стрелками указано направление изменения поля  $E_{\pm}$ .

Таким образом, в области полей  $E_{=i} = 0.8$  кВ/см образуется аномалия  $\epsilon'(E_{=})$ , в отличие от случаев без выдержки (Рисунок 4.6) или после выдержки при  $E_{=} = 0$  (Рисунок 4.7а). Такого типа аномалия  $\epsilon'(E_{=})$  (в виде плато или минимума в области  $E_{=i}$ ) указывает на проявление эффекта полевой памяти в данном материале. Данный эффект сохраняется и при повторном проходе  $\epsilon'(E_{=})$  (Рисунок 4.7б, кривая 3).

Рассматривая ситуацию при воздействии освещения можно видеть, что при обратном ходе  $\epsilon'(E_{=})$  (Рисунок 4.7б, кривая 2') проявляется максимум  $\epsilon'(E_{=})$  при поле  $E_{=} \approx 1$  кВ/см и никаких других аномалий  $\epsilon'(E_{=})$  в области  $E_{=i}$  не наблюдается.

Повторный переход в область положительных полей (Рисунок 4.7б, кривая 3') и измерение до  $E = E_{=i}$  показывает монотонное увеличение  $\epsilon'$ , то есть аномалии  $\epsilon'(E_{=})$ , подобной той, что была в случае без освещения (Рисунок 4.7б, кривая 3) не проявляется. Это указывает на то, что эффект полевой памяти в образце при воздействии освещения полностью исчезает, что подтверждает сделанные выше предположения о компенсации внутреннего поля появлением неравновесных носителей при освещении.

#### 4.6. Выводы

1. Анализ амплитудных зависимостей относительного изменения поляризации  $\Delta P_{отн}(E)$  при температурах, расположенных в области размытого фазового перехода позволил выявить:

- максимальное значение  $\Delta P_{отн}(E)$  достигает в случае, когда воздействие освещения на образец происходит при температурах существенно ниже  $T_m$ ;
- зависимость  $\Delta P_{отн}(E)$  имеет экстремальный характер, выражающийся в виде максимума  $\Delta P_{отн}(E)$  при условии  $T < T_m$  на всех измерительных частотах;
- максимум  $\Delta P_{отн}(E)$  наблюдается при значениях поля  $E$  порядка коэрцитивного для данного образца ( $E \approx E_c$ );

- при последующем увеличении  $E$  ( $E > E_c$ ) параметр  $\Delta P_{\text{отн}}(E)$  уменьшается, переходя в область с отрицательными значениями, что указывает на уменьшение значений поляризации при освещении по сравнению с неосвещенным образцом;
- максимум  $\Delta P_{\text{отн}}(E)$  на частоте измерительного поля 1 Гц сдвинут в сторону более низких амплитуд  $E$ , менее размыт по сравнению с максимумом  $\Delta P_{\text{отн}}(E)$  на 10 Гц и максимальное значение изменения поляризации на 1 Гц больше, чем на 10 Гц.

2. Результаты исследования поведения температурно-амплитудных зависимостей эффективной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'_{\text{эфф}}(T, E)$  без и при освещении позволили установить, что температуры  $T_{m\_эфф}$ , соответствующие максимумам  $\varepsilon'_{\text{эфф}}(T, E)$ , с ростом величины  $E$  смещаются в сторону более низких температур. Характер смещения  $T_{m\_эфф}$  следует логарифмической зависимости  $T_{m\_эфф} \sim \ln(E)$ . При этом значения  $T_{m\_эфф}$  при освещении ниже, чем без освещения при равных  $E$ .

3. При анализе влияния освещения на величину коэрцитивного поля  $E_c$ , определяемого по положению максимума  $\varepsilon'_{\text{эфф}}(E) = \frac{dP}{dE}$ , установлено, что значения  $E_c$  уменьшаются при освещении материала.

4. Выявленные особенности в поведении переполаризационных характеристик при освещении объясняются, во-первых ( $E < E_c$ ), увеличением вклада в диэлектрический отклик материала полярных кластеров (ПНО) и их границ, когда при освещении происходит компенсация внутренних полей дефектов фотоиндуцированными зарядами. Такая компенсация в наибольшей степени наблюдается при максимальной концентрации ПНО и их границ, которая достигается вблизи поля  $E \approx E_c$ .

Во-вторых, наблюдаемое значительное уменьшение значений поляризации  $\Delta P_{\text{отн}}(E)$  при освещении объясняется более интенсивными процессами «замораживания» поляризации из-за образования «неповоротных» доменов в сильных полях [44, 195].

5. При исследовании реверсивных зависимостей SBN-75+0.01at.%Cr для различной предыстории и условий освещения выявлено следующее. Старение образца в выбранном поле  $E_{=i} = 800$  В/см без освещения обнаруживает эффект полевой памяти в виде локального минимума в области  $E_{=i}$ . Данный минимум связан с образованием критической концентрации дефектов, при которой фазовые и доменные границы выключаются из процесса релаксации поляризации.

Установлено, что при старении образца в поле при включенном освещении, эффект памяти исчезает практически полностью, что хорошо согласуется с выводами о компенсации внутреннего поля появлением неравновесных носителей заряда при освещении материала.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование ИНЧ-НЧ диэлектрического отклика монокристаллов ниобата бария стронция SBN-75 и SBN-75+0.01at.%Cr при различных величинах измерительного и смещающего поля, в температурной области РФП, позволило выявить новые и получить дополнительные сведения о процессах долговременной релаксации поляризации, а также об особых физических свойствах данных материалов. Исходя из проведенных диссертационных исследований, сформулированы следующие основные результаты и выводы:

1. Воздействие оптического и УФ излучения на монокристалл SBN-75+0.01at.%Cr приводит к увеличению параметров ИНЧ-НЧ диэлектрического отклика в области средней температуры РФП и понижению данной температуры вследствие влияния электронной подсистемы на поведение поляризации в области размытого фазового перехода;
2. Одновременное действие излучения и смещающего поля  $E_{\text{см}} \approx E_c$  способствует возникновению более однородного полярного состояния в релаксорном материале SBN-75+0.01at.%Cr, для которого характерно сосуществование полярной и неполярной фаз в широком интервале температур;
3. На временных зависимостях фототока в SBN-75+0.01at.%Cr обнаружены дополнительные аномалии в виде локальных максимумов, которые могут быть обусловлены перестройкой полярных кластеров или ПНО под влиянием поля объемного заряда, формирующегося при воздействии излучения на образец;
4. Из поведения частных циклов ИНЧ и НЧ петель диэлектрического гистерезиса SBN-75+0.01at.%Cr при воздействии излучения выявлено увеличение характерного для релаксоров сдвига температур максимумов эффективной диэлектрической проницаемости в сторону низких температур с ростом величины измерительного поля;
5. Установлено, что амплитудная зависимость относительного изменения поляризации  $\Delta P_{\text{отн}}(E)$  при воздействии оптического излучения на SBN-75+0.01at.%Cr

имеет максимум при величине поля порядка коэрцитивного ( $E \approx E_c$ ). Такое поведение  $\Delta P_{\text{отн}}(E)$  связано с компенсацией внутренних случайных полей фотоиндуцированными зарядами, которая в наибольшей степени проявляется при максимальной концентрации ПНО и их границ для  $E \approx E_c$ ;

6. Обнаружено, что для амплитуд поля  $E > E_c$  воздействие оптического излучения приводит к уменьшению поляризации материала SBN-75+0.01at.%Cr. Причиной уменьшения поляризации может являться усиление процессов «замораживания» полярной структуры или появление «упрямых» доменов при приложении к образцу сильных полей, происходящее из-за компенсации внутренних случайных полей фотоиндуцированными носителями заряда;

7. Установлено, что воздействие излучения оптического диапазона стирает эффект полевой диэлектрической «памяти» в SBN-75+0.01at.%Cr, выражающийся в появлении аномалии на реверсивной зависимости  $\epsilon'(E_{\text{=}})$  для поля «выдержки»  $E_i$ . Это также может свидетельствовать о компенсации внутреннего поля, возникающего в процессе старения материала, неравновесными носителями заряда.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс. – М. : Мир, 1981. – 736с.
- [2] Смоленский, Г.А. Физика сегнетоэлектрических явлений / Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин Л. : Наука, 1985. – 396с.
- [3] Glass, A.M. Investigation of the electrical properties of  $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$  with reference to pyroelectric detection / A.M. Glass // J.Appl.Phys. – 1969. – V.40. – P.4699-4713.
- [4] Ewbank, M.D. Photorefractive properties of strontium-barium niobate / M.D. Ewbank, R.R. Neurgaonkar, W.K. Cory, J. Feinberg // J. Appl. Phys. – 1987. –V.62. – №2. – P.374-380.
- [5] Кузьминов, Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением / Ю.С. Кузьминов. – М. : Наука, 1982. – 400с.
- [6] Jamieson, P.B. Ferroelectric Tungsten Bronze-Type Crystal Structures. I. Barium Strontium Niobate  $Ba_{0.27}Sr_{0.75}Nb_2O_{5.78}$  / P.B. Jamieson, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein // J. Chem. Phys. – 1968 – V.48. – P.5048- 5057.
- [7] Андрейчук, А.Е., Квадратичная оптическая восприимчивость и структура кристаллов  $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$  / А.Е. Андрейчук, Л.М. Дорожкин, Ю.С. Кузьминов, И.А. Масляницын, В.Н. Молчанов, А.А. Русаков, В.И. Симонов, В.Д. Шигорин, Г.П. Шипуло // Кристаллография. – 1984. – Т. 20. – №6. – С.1094-1099.
- [8] Черная Т.С., Кристаллическая структура монокристаллов  $Ba_{0.39}Sr_{0.61}Nb_2O_6$  / Т.С. Черная, Б.А. Максимов, И.А. Верин, Л.И. Ивлева, В.И. Симонов // Кристаллография. – 1997. – Т. 42. – №3. – С. 421-426.
- [9] Trubelja, M.P. A study of positional disorder in strontium barium niobate / M.P. Trubelja, E. Ryba, D.K. Smith // J. Mater. Sci. – 1996. – V.31. – №6. – P.1435-1443. DOI: 10.1007/BF00357850
- [10] Черная, Т.С. Атомное строение монокристалла  $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$  и связь состав-структура-свойства в твердых растворах  $(Sr, Ba)Nb_2O_6$  / Т.С. Черная, Б.А.

- Максимов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева, В.И. Симонов // ФТТ. – 2000. – Т.42. – В.9. – С.1668-1672.
- [11] Jeggo, C.R. Nonlinear optical polarizability of the Niobium-Oxygen bond / C.R. Jeggo, G. D. Boyd // J. Appl. Phys. – 1970. – V.41. – P.2741-2743.
- [12] Schmidt, G. Eigenschaften von Relaxatorferroelektrika und inkommensurablen  $\text{NaNbO}_3$ . / G. Schmidt, D. Grutzmann // Wiss.Beitr.M-Luter-Univ. : Halle-Wittenberg. – 1985. – V.0. – №16. – S.24-35.
- [13] Cross, L.E. Relaxor Ferroelectrics / L.E. Cross // Ferroelectrics. – 1987. – V.76. – №1. – P.241-267
- [14] Oliver, J.R. A Thermodynamic Phenomenology for Ferroelectric Tungsten Bronze  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN:60) / J.R. Oliver, R.R. Neurgaonkar, and L.E. Cross // J. Appl. Phys. – 1987.– V.64. – P.37-47
- [15] Huang, W.H. Anisotropic glasslike characteristics of strontium barium niobate relaxors / W.H. Huang, D. Viehland, R.R. Neurgaonkar // J. Appl. Phys. – 1994. – V.76. – №1. – P.490–496.
- [16] Алексюк, В.Е. Особенности фазового перехода в сегнетоэлектрических твердых растворах ниобатов бария и стронция / В.Е. Алексюк, К.Я. Борман, Р.Н. Ковтун // Ученые записки Латвийского государственного университета им. Петра Стучки. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах. – 1976 – Т.250. – С.17-28
- [17] Смоленский, Г.А. Диэлектрическая поляризация твердых растворов метаниобатов двух- и трехвалентных металлов / Г.А. Смоленский, Я.И. Ксендзов, А.И. Аграновская, С.Н. Попов // В кн.: Физика диэлектриков. – М.–Л. : Изд-во АН СССР, 1959. – Т.2. – С.244-250.
- [18] Ballmann, A.A. The growth and properties of strontium barium metaniobate,  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ , a tungsten bronze structure ferroelectric / A.A. Ballmann, H. Brown // J. Cryst. Growth. – 1967. – V.1. – P.311-314.
- [19] Fox, A.J. Longitudinal electro-optic effects in barium strontium niobate ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) / A.J. Fox // J. Appl. Phys. – 1973. – V.44. – №1. – P.254-262.



- [20] Пилипенко, А.С. Температурная эволюция диэлектрических и акустических параметров монокристаллов SBN, легированных хромом / А.С. Пилипенко, А.И. Бурханов, Л.И. Ивлева // ФТТ.– 2009. – Т.51. – №3. – С.543-546.
- [21] Ko, Jae-Hyeon Low-temperature transverse dielectric and pyroelectric anomalies of uniaxial tungsten bronze crystals / Jae-Hyeon Ko, Seiji Kojima, S.G. Lushnikov, R.S. Katiyar, Tae-Hoon Kim, Ji-Hyun Ro // J. Appl. Phys. – 2002. – V.92. – №3. – P.1536-1543.
- [22] Qadri, Syed B. Anisotropic thermal expansion of strontium barium niobate / Syed B. Qadri, Jeffrey A. Bellotti, Anthony Garzarella, Dong Ho Wu // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V.86. – P.251914-1 - 251914-3.
- [23] Qadri, Syed B. Phase transition in  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{NbO}_3$  near the Curie temperature // Syed B. Qadri, Jeffrey A. Bellotti, Anthony Garzarell, Terence Wieting, Dong Ho Wu, Nadeemullah A. Mahadik // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V.89. – P.222911-1 - 222911-3.
- [24] Schefer, J. Structural properties of  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  in the temperature range 10–500 K investigated by high-resolution neutron powder diffraction and specific heat measurements / J. Schefer, D. Schaniel, V. Pomjakushin, U. Stuhr, V. Petříček, Th. Woike, M. Wöhlecke, M. Imlau // Phys. Rev. B. – 2006. – V.74. – P.134103-1 - 134103-9.
- [25] Neurgaonkar, R.R. Piezoelectricity in tungsten bronze crystals / J.R. Oliver, W.K. Cory, L.E. Cross, D. Viehland // Ferroelectrics. – 1994. – V.160. – P.265-276
- [26] Zhang, P.L. Tb-doped SBN single crystals / P.L. Zhang, W.L. Zhong, Y.Y. Song, H.C. Chen // Ferroelectrics. – 1993. – V.142. – №1. – P.115-120
- [27] Wittler N. Dielectric Measurements on SBN:Ce / N. Wittler, G. Greten, S. Kapphan, R. Pankrath. J. Seglins // Phys. Stat. Sol. (b). – 1995. – V.189. – №1. – P.K37-K40.
- [28] Volk, T. Ferroelectric phenomena in holographic properties of strontium-barium niobate crystals doped with rareearth elements / T. Volk, Th. Woike, U. Doerfler, R. Pankrath, L. Ivleva, M. Woehlecke // Ferroelectrics. – 1997. – V.203. – P.457-470

- [29] Dörfler, U.B. A holographic method for the determination of all linear electrooptic coefficients applied to Ce-doped strontium-barium-niobate / U.B. Dörfler, R. Piechatzek, Th. Woike, M.K. Imlau, V. Wirth, L. Bohatý, T. Volk, R. Pankrath, M. Wöhlecke // *Appl. Phys.* – 1999. – В68. – P.843-848
- [30] Волк, Т.Р. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов ниобата бария-стронция с примесями некоторых редкоземельных металлов / Т.Р. Волк, В.Ю. Салобутин, Л.И. Ивлева, Н.М. Полозков, Р. Панкрат, М. Вёлеке // *ФТТ.* – 2000. – Т.42. – №11. – С.2066-2073.
- [31] Бурханов, А.И. Влияние внешних воздействий на релаксационные явления в монокристалле  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$  / А.И. Бурханов, А.В. Шильников, Р.Э. Узаков // *Кристаллография.* – 1997. – Т.42. – №6. – С.1069-1075
- [32] Abrahams, S.C. Atomic displacement relationship to Curie temperature and spontaneous polarization in displacive ferroelectrics / S.C. Abrahams, S.K. Kurtz, P.B. Jamieson // *Phys. Rev.* – 1968. – V.172. – №2. – P.551-553.
- [33] Воронов, В.В. Электрические свойства монокристаллов ниобата стронция-бария, выращенных из стехиометрического расплава состава  $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Nb}_2\text{O}_6$  / В.В. Воронов, С.М. Десяткова, Л.И. Ивлева, Ю.С. Кузьминов, В.В. Осико // *Кристаллография.* – 1974. – Т.19. – №2. – С.401-402.
- [34] Shil'nikov, A.V. Processes of polarization and repolarization in relaxors with a tungsten bronze structure / A.V. Shil'nikov, R.E. Uzakov, A.I. Burkhanov // *Ferroelectrics.* – 1999. – V.223. – №1. – P.119-126.
- [35] Гладкий, В.В. Аномалии процессов поляризации в релаксорных сегнетоэлектриках / В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.С. Иванова, Т.Р. Волк // *ФТТ.* – 2006. – Т.48. – №6. – 1042-1046
- [36] Гладкий, В.В. Аномалии медленной кинетики поляризации релаксорного сегнетоэлектрика в температурной области размытого фазового перехода / В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.В. Пронина, Т.Р. Волк, Р. Панкрат, М. Вёлеке // *ФТТ.* – 2001. – Т.43. – №11. – С.2052-2057

- [37] Abramov, N.A. Growth defects in barium-strontium niobate crystals / N.A. Abramov, L.I. Ivleva, Dr. Yu.S. Kuz'minov, V.A. Myzina, N.M. Polozkov // *Kristall und Technik*. – 1977. – V.12. – № 11. – P.1157-1162
- [38] Дистлер, Г.И. Декорирование поверхности твердых тел / Г.И. Дистлер, В.П. Власов, Ю.М. Герасимов и др. – М. : Наука, 1976. – 112с.
- [39] Копылов, Ю.Л. Пьезо- и сегнето- материалы и их применение / Ю.Л. Копылов, В.Б. Кравченко, О.Ф. Дудник // М. : МДНТП им. Ф.Э.Дзержинского, 1978. – 86с.
- [40] Дубовик, М.Ф., / М.Ф. Дубовик, Е.А. Дрогайцев, Т.С. Теплицкая. – В сб. Монокристаллы и техника. – Харьков : ВНИИ монокристаллов. – 1975. – №5. – С.23
- [41] Bursill, L.A. Chaotic states observed in strontium barium niobate / L.A. Bursill, P.J. Lin // *Philos. Mag. B*. – 1986. – V.54. – P.157-170.
- [42] Fogarty, G. Antiparallel ferroelectric domains in photorefractive barium titanate and strontium barium niobate observed by high-resolution x-ray diffraction imaging / G. Fogarty, B. Steiner, M. Cronin-Golomb, U. Laor, M.H. Garrett, J. Martin, R. Uhrin // *J. Opt. Soc. Am. B*. – 1996. – V.13. – №11. – P.2636-2643.
- [43] Иванов, Н.Р. Сегнетоэлектрическая доменная структура в кристаллах SBN (статика и динамика) / Н.Р. Иванов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева, С.П. Чумакова, А.В. Гинзберг // *Кристаллография*. – 2002. – Т.47. – № 6. – С.1065-1072.
- [44] Волк, Т.Р. Особенности электрооптических свойств кристаллов ниобата бария-стронция и их связь с доменной структурой / Т.Р. Волк, Н.Р. Иванов, Д.В. Исаков, Л.И. Ивлева, П.А. Лыков // *ФТТ*. – 2005. – Т.47. – №2. – С.293-299.
- [45] Malyshkina, O.V. Polarization distribution and domain structure in SBN crystal doping by Eu or Rh / O.V. Malyshkina, A.A. Movchikova, B.B. Pedko, K.N. Voitsova, I.V. Sorokina // *Ferroelectrics*. – 2010. – V.398. – P.64-70.
- [46] Бойцова, К.Н. Исследование реальной структуры кристаллов SBN с примесями металлов методом травления / К.Н. Бойцова, Б.Б. Педько, С.С. Маркова, З. Каппхан, Р. Панкрат // *Вестник ТвГУ. Серия «Физика»*. – 2007. – №6(34). – В.3. – С.106-111.

- [47] Шур, В.Я. Эволюция доменной структуры в монокристаллах релаксорного сегнетоэлектрика  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6 : \text{Ce}$  / В.Я. Шур, Д.В. Пелегов, В.А. Шихова, Д.К. Кузнецов, Е.В. Николаева, Е.Л. Румянцев, О.В. Якутова, Т. Granzow // ФТТ. – 2010. – Т.52. – №2. – С.323-328.
- [48] Гайнутдинов, Р.В. Создание микродоменов в атомном силовом микроскопе в сегнетоэлектрических кристаллах ниобата бария-стронция / Р.В. Гайнутдинов, Т.Р. Волк, А.Л. Толстихина, Л.И. Ивлева // Письма в ЖЭТФ. – 2007. – Т.86. – №4. – С.299-303.
- [49] Гладкий, В.В. / В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева // Особенности кинетики поляризации релаксорного сегнетоэлектрика // ЖЭТФ. – 2001. – Т.120. – №3(9). – С.678-687.
- [50] Гайнутдинов Р.В. Процессы релаксации регулярных микродоменных структур, записанных в сегнетоэлектрических кристаллах ниобата бария-стронция в поле атомного силового микроскопа / Р.В. Гайнутдинов, Т.Р. Волк, О.А. Лысова, А.Л. Толстихина, Л.И. Ивлева // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 90. – №4. – С.330-336.
- [51] Lehnen, P. Ferroelectric nanodomains in the uniaxial relaxor system  $\text{Sr}_{0.61-x}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}_x^{3+}$  / P. Lehnen, W. Kleemann, Th. Woike, R. Pankrath // Phys. Rev. B. – 2001. – V.64. – P.224109.
- [52] Ландау, Л.Д. Теоретическая физика. Статистическая физика. Часть I (т.V). 3-е изд., испр. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М. : Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1976. – 584с.
- [53] Паташинский А.З. Флуктуационная теория фазовых переходов. Изд-е 2-е, перераб. / А.З. Паташинский, В.Л. Покровский. – М. : Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1982. – 382с.
- [54] Brice, J.C. The Czochralski growth of barium strontium niobate crystals / J.C. Brice, O.F. Hill, P.A.C. Whiffin, J.A. Wilkinson // Journal of Crystal Growth. – 1971. – V.10. – №2. – P.133-138.

- [55] Venturini, E.L. Refractive Indices of Strontium Barium Niobate / E.L. Venturini, E.G. Spencer, P.V. Lenzo, A.A. Ballman // J. Appl. Phys. – 1968. – V.39. – №1. – P.343-344.
- [56] Lenzo, P.V. Electro-optic coefficients of ferroelectric strontium barium niobate / P.V. Lenzo, E.G. Spencer, A.A. Ballman // Appl. Phys. Lett. – 1967. – V.11. – №1. – P.23-24.
- [57] Huang, Ch. Measurement of microwave electro-optic coefficient in  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  crystal fiber / Ch. Huang, A.S. Bhalla, R. Guo // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V.86. – №21. – P.211907-1 - 211907-3.
- [58] Fox, A.J. Longitudinal electro-optic effects in barium strontium niobate ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) / A.J. Fox // J. Appl. Phys. – 1973. – V.44. – №1. – P.254-262.
- [59] Sakamoto, S. Anomalous electrooptic properties of ferroelectric strontium barium niobate and their device applications / S. Sakamoto, T. Yazaki // Appl. Phys. Lett. – 1973. – V.22. – №9. – P.429-431.
- [60] Tada, K. Electrooptic light beam deflection with  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$  prism / K. Tada, T. Murai, M. Aoki, K. Muto, K. Awazu // Japan. J. Appl. Phys. – 1972. – V.11. – №11. – P.1622-1627.
- [61] Воронов, В.В. Электрические и электрооптические свойства монокристаллов стехиометрического ниобата бария-стронция / В.В. Воронов, С.М. Десяткова, Л.И. Ивлева, Ю.С. Кузьминов, Л.Г. Ляпунова, В.В. Осико // ФТТ. – 1973. – Т.15. – С.2198-2200.
- [62] Вайвод, П.А. / П.А. Вайвод, В.В. Воронов, Л.И. Ивлева, Ю.С. Кузьминов Диэлектрические и электрооптические свойства сегнетоэлектрика  $\text{Ba}_{0.54}\text{Sr}_{0.46}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , легированного Y, La, Tt. // ФТТ. – 1977 – Т.19. – №10. – С.3163-3165.
- [63] Tian, L. Anomalous electro-optic effect in  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$  single crystals and its application in two-dimensional laser scanning / L. Tian, D.A. Scrymgeour, A. Sharan, V. Gopalan // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V.83. – №21. – P.4375-4377.

- [64] Imlau, M. Dispersion of the electro-optic properties of cerium-doped  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  / M. Imlau, K. Bastwöste, S. Möller, U. Voelker, M. Goukov // *J. Appl. Phys.* – 2006. – V.100. – P.053110-1 - 053110-6.
- [65] Volk, T.R. Photorefractive effect in barium-strontium niobate / T.R. Volk, V.I. Kovalevich, Yu.S. Kuzminov // *Ferroelectrics.* – 1978. – V.22. – P.659-661.
- [66] Волк, Т.Р. Фотоэлектрические свойства и фоторефракция в кристаллах ниобата бария-стронция / Т.Р. Волк, В.И. Ковалевич, Л.А. Шувалов, Н.М. Полозков // *ФТТ.* – 1979. – Т.21. – В.9. – С.2591-2598.
- [67] Волк, Т.Р. Радиационно-индуцированные оптические эффекты в кислородно-октаэдрических полярных кристаллах / Т.Р. Волк // *Автоматрия.* – 1988. – №5. – С.3-11.
- [68] Guinzberg, A.V. The photoferroelectric mechanism of the effect of “optical damage” in strontium barium niobate crystals / A.V. Guinzberg, K.D. Kochev, Y.S. Kusminov, T.R. Volk // *Phys. Stat. Solid. (a).* – 1975. – V.29. – №1. – P.309-314.
- [69] Ивлева, Л.И. Эффективность и качество четырехволнового ОВФ для сигнала с меняющейся во времени пространственной структурой / Л.И. Ивлева, С.А. Корольков, О.В. Любомудров, А.В. Мамаев, Н.М. Полозков, В.В. Шкунов // *Квант. электроника.* – 1995. – Т.22. – №3. – С.263-267.
- [70] Ewbank, M.D. Mutually pumped phase conjugation in photorefractive strontium barium niobate: theory and experiment / M.D. Ewbank, R.A. Vazquez, R.R. Neurgaonkar, J. Feinberg // *J. Opt. Soc. Amer. B.* – 1990. – V.7. – №12. – P.2306-2316.
- [71] Bogodaev, N.V. Double phase-conjugate mirror: experimental investigation and comparison with theory / N.V. Bogodaev, V.V. Eliseev, L.I. Ivleva, A.S. Korshunov, S.S. Orlov, N.M. Polozkov, A.A. Zozulya // *J. Opt. Soc. Amer. B.* – 1992. – V.9. – №8. – P.1493-1498.
- [72] Богодаев, Н.В. Фоторефрактивные свойства кристаллов ниобата бария-стронция, легированных кобальтом / Н.В. Богодаев, Л.И. Ивлева, П.А. Лыков, Н.М. Полозков, В.В. Осико // *Квантовая электроника.* – 1999. – Т.26. – №2. – С.170-174.

- [73] Sayano, K. Photorefractive gain and response time of Cr-doped strontium barium niobate / K. Sayano, A. Yariv, R.R. Neurgaonkar // *Appl. Phys. Lett.* – 1989. – V.55. – №4. – P.328-330.
- [74] Sayano, K. Enhanced photorefractive gain in Cr-doped strontium barium niobate with an external dc electric field / K. Sayano, A. Yariv, R.R. Neurgaonkar // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – V.67. – № 3. – P.1594-1596.
- [75] Megumi, H. High-sensitive holographic storage in Ce-doped SBN / K. Megumi, H. Kozuka, M. Kobayashi, Y. Furuhashi // *Appl. Phys. Lett.* – 1977. – V.30. – №12. – P.631-633.
- [76] Volk, T. Modification of the optical and photorefractive properties of Ce-doped strontium–barium niobate by co-doping with a nonphotorefractive La impurity / T. Volk, L. Ivleva and P. Lykov, D. Isakov, M. Woehlecke // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V.79. – №6. – P.854-856.
- [77] Фридкин, В.М. Сегнетоэлектрики-полупроводники / В.М. Фридкин. – Москва : Наука, 1976. – 408с.
- [78] Фридкин, В.М. Фотосегнетоэлектрики / В.М. Фридкин. – Москва : Наука, 1979. – 254с.
- [79] Иона, Ф. Сегнетоэлектрические кристаллы / Ф. Иона, Ширане Д. – Москва : Мир, 1965. – 555с.
- [80] Гинзбург, В.Л. Теория сегнетоэлектрических явлений / В.Л. Гинзбург // *УФН.* – 1949. – Т.38. – №4. – С.490-525.
- [81] Гинзбург, В.Л. Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов в твердом теле / В.Л. Гинзбург // *УФН.* – 1962. – Т.77. – №4. – С.621-638.
- [82] Egami, T. Microscopic origin of relaxor ferroelectricity in PMN and PLZT / T. Egami, S. Teslic, W. Dmowski, P.K. Davies, I.-W. Chen, H. Chen // *J. Korean Phys. Soc.* – 1998. – V.32. – №3. – P.935-938.
- [83] Вахрушев, С.Б. Исследование рассеяния нейтронов на сегнетофлуктуациях в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом / С.Б. Вахрушев, Б.Е. Квятковский, Р.С. Малышева, А.А. Набережнов, Н.М. Окунева, П.П. Сверников // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* – 1987. – Т.51. – №12. – С.2142-2145.

- [84] Darlington C.N.W. On the changes in structure of PLZT (8.7/65/35) between 80 and 750 K / C.N.W. Darlington // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1989. – V.113. – P.63–69.
- [85] Cha, S.B. Cationic ordering in lead samarium magnesium niobate / S.B. Cha, S.J. Park, K.R. Han, B.K. Kim // *J. Korean Phys. Soc.* – 1998. – V.32. – P.1000-1001.
- [86] Yoshido, M. Transmission electron microscope observation of relaxor ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  / M. Yoshido, Sh. Mori, N. Yamamoto, Yo. Uesu, J.M. Kiat // *J. Korean Phys. Soc.* – 1998. – V.32. – P.993-995.
- [87] Lee, K.M. A new mechanism of nonstoichiometric 1:1 short-range ordering in  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -based relaxor ferroelectrics / K.M. Lee, H.M. Jang // *J. Korean Phys. Soc.* – 1998. – V.32. – P.1006-1009.
- [88] Fujishiro, K. Optical and nonlinear optical studies of the relaxor  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  / K. Fujishiro, Y. Uesu, Y. Yamada, B. Dkhil, J.M. Kiat, Y. Yamashita // *J. Korean Phys. Soc.* – 1998. – V.32. – P.964-966.
- [89] Смоленский, Г.А. Акустические свойства кристалла магнониобата свинца – сегнетоэлектрика с размытым фазовым переходом / Г.А. Смоленский, Н.К. Юшин, С.И. Смирнов // *ФТТ*. – 1985. – Т.27. – №3. – С.801-806.
- [90] Исупов, В.А. К вопросу о причинах размытия фазового перехода и релаксационного характера диэлектрической поляризации в некоторых сегнетоэлектриках / В.А. Исупов // *ФТТ*. – 1983. – Т.5. – №1. – С.187-193.
- [91] Исупов, В.А. Физические явления в сегнетоэлектрических сложных перовскитах / В.А. Исупов // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* – 1983. – Т.47. – №3. – С.559-565.
- [92] Isupov, V.A. New approach to phase transitions in relaxor ferroelectrics / V.A. Isupov // *Phys. Stat. Sol. (b)*. – 1999. – V. 213. – P.211-218.
- [93] Isupov, V.A. Phenomena at transformation from sharp to diffuse ferroelectric phase transition / V.A. Isupov // *Ferroelectrics*. – 1993. – V.143. – P.109-115.
- [94] Isupov, V.A. Diffuse ferroelectric phase transitions and PLZT ceramics / V.A. Isupov // *Ferroelectrics*. – 1992. – V.131. – P.41-48.



- [95] Кириллов В.В. Исследование диэлектрической поляризации  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  в диапазоне частот  $10^{-2} \div 10^5$  Гц. / В.В. Кириллов, В.А. Исупов // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1969. – Т.33. – №2. – С.313-315.
- [96] Кириллов, В.В. Релаксационная поляризация сегнетоэлектрика  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$  с размытым фазовым переходом. / Кириллов В.В., Исупов В.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1971. – Т.35. – №12. – С.2602-2606.
- [97] Kirillov, V.V. Relaxation polarization of  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  – ferroelectric with a diffused phase transition / V.V. Kirillov, V.A. Isupov // Ferroelectrics. – 1973. – V.5. – P.3-9.
- [98] Цоцорин, А.Н. Размеры областей Кенцига и размытие фазового перехода в керамике PMN-PZT / А.Н. Цоцорин, С.А. Гриднев, С.П. Рогова, А.Г. Лучанинов // Изв.РАН. Сер.физ. – 1998. – Т.62. – №4. – С.1579-1583.
- [99] Цоцорин А.Н. Диэлектрическая релаксация и размытые фазовые переходы в твердом растворе PMN–PZT : автореф. дис. ... канд. физ.–мат. наук : 01.04.07 / Цоцорин Андрей Николаевич. – Воронеж, 1999. – ВГТУ. – 16 с.
- [100] Гриднев, С.А. Электрострикционные свойства твердого раствора магнониобата свинца – цирконата- титаната свинца / С.А. Гриднев, А.Н. Цоцорин, А.Г. Лучанинов // Вестник ВГТУ. – Сер. Материаловедение. – 1999. – Вып.1.5. – С.85-89.
- [101] Wang, P.C. TEM Study of PLZT ceramics / P.C. Wang, Z.L. Chen, X.W. He et al. // Ferroelec. Lett. Sec. – 1985. – V.4. – №2. – P.47-51.
- [102] Viehland, D. Deviation from Curie–Weiss behavior in relaxor ferroelectrics / D. Viehland, S.J Jang, L.E. Cross, M. Wuttig // Phys. Rev. B. – 1992. – V.46. – №13. – P.8003-8006.
- [103] Bell, A.J. Calculations of dielectric properties from the superparaelectric model of relaxors // J. Phys.: Condens. Matter. – 1993. – V.5. – №46. – P.8773-8792.
- [104] Burns, G. Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  / G. Burns, F.H. Dacol // Solid State Commun. – 1983. – V.48. – №10. – P.853-856.

- [105] Burns, G. Crystalline ferroelectrics with glassy polarization behavior / G. Burns, F.H. Dacol // *Phys. Rev. B.* – 1983. – V.28. – №5. – P.2527-2530.
- [106] Viehland, D. Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors / D. Viehland, S.J. Jang, L.E. Cross, M. Wuttig // *J. Appl. Phys.* – 1990. – V.68. – №6. – P.2916-2921.
- [107] Viehland, D. Glassy polarization behavior of relaxor ferroelectrics. / D. Viehland, J.F. Li, S.J. Jang, L.E. Cross // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V.46. – №13. – P.8013-8017.
- [108] Исупов, В.А. Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом и дипольные стекла / В.А. Исупов // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* – 1990. – Т.54. – №6. – С.1131-1134.
- [109] Levstik, A. Glass-like freezing in PMN and PLZT relaxor systems / A. Levstik, Z. Kuthjak, C. Filipič, R. Pirc // *J. Korean Phys. Soc.* – 1998. – V.32. – P.957-959.
- [110] Gridnev, S.A. Proton glass state in KDP–ADP mixed crystals / S.A. Gridnev, L.N. Korotkov, L.A. Shuvalov // *Ferroelectrics.* – 1995. – V.167. – P.99-108.
- [111] Tagantsev, A.K. Vogel-Fulcher relationship for the dielectric permittivity of relaxor ferroelectrics / A.K. Tagantsev // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – V.72. – №7. – P.1100–1103.
- [112] Colla, E.V. Long-time relaxation of dielectric response in Lead Magnoniobate / E.V. Colla, E.Yu. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – V.74. – №9. – P.1681-1684.
- [113] Westphal V. Diffuse phase transition and random–field–induced domain states of the “relaxor” ferroelectric  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  / V. Westphal, W. Kleeman, M.D. Glinchuk // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – V.68. – №6. – P.847-850.
- [114] Glinchuk, M.D. Relaxor ferroelectrics: from Cross superparaelectric model to random field theory/ M.D. Glinchuk // *British Ceramic Transactions.* 2004. – V.103. – №2. – P.76-82.
- [115] Prosandeev, S. Condensation of the atomic relaxation vibrations in lead-magnesium-niobate at  $T=T^*$  / S. Prosandeev, I.P. Raevski, M.A. Malitskaya, S.I. Raevskaya, H. Chen. C.C. Chou, B. Dkhil // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 114. – P.124103-124118.

- [116] Вахрушев С.Б. Процессы микроскопической перестройки структуры в сегнетоэлектриках с размытыми фазовыми переходами и родственных материалах. // Диссертация на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук. – Санкт-Петербург, 1998. – 86с.
- [117] Bonneau, P. Structural study of PMN ceramics by X-ray diffraction between 297 K and 1023 K / P. Bonneau, P. Garnier, E. Husson, A. Morell // Mat. Res. Bul. – 1989. – V.24. – №2. – P.201-206.
- [118] Mathan N. A structural model for the relaxor  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  at 5 K. / N. Mathan, E. Husson, G. Galvarin, J.R. Gavarrri, A. Hewat, A. Morell // J.Phys.:Condens. Matter. – 1991. – V.3. – №12. – P.8159-8171.
- [119] Vakhrushev, S.B. Determination of polarization vectors in lead magnoniobate / S.B.Vakhrushev, A.A.Naberezhnov, N.M.Okuneva, B.N.Savenko //Phys. Solid State. – 1995. – V.37. – №12. – P.1993-1997.
- [120] M. Paściak, T.R. Welberry, J. Kulda, M. Kempa, J. Hlinka Polar nanoregions and diffuse scattering in the relaxor ferroelectric  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  // Phys. Rev. B. – 2012. – V.85. – P.224109.
- [121] Dkhil, B. Intermediate temperature scale  $T^*$  in lead-based relaxor systems / B. Dkhil, P. Genemeiner, A.Al-Barakaty, L. Bellaiche, E. Dulkan, E. Mojaev, M. Roth. Phys. Rev. B. – 2009. – V.80. – №6. – P.064103.
- [122] Корнеблит, И.Я. Спиновые стекла и неупорядоченность / И.Я. Корнеблит, Е.Ф. Шендер // УФН. – 1989. – Т.157. – №2. – С. 267-310.
- [123] Мамин, Р.Ф. Трансформация сегнетоэлектрических фазовых переходов под действием освещения / Р.Ф. Мамин, Г.Б. Тейтельбаум // Письма ЖЭТФ. – 1986. – Т.44. – №7. – С.326-329.
- [124] Мамин, Р.Ф. Время задержки в низкотемпературной фазе релаксоров / Р.Ф. Мамин, Р. Блинц // ФТТ. – 2003. – Т.45. – №5. – С,896-899.
- [125] Мамин, Р.Ф. Фотостимулированные явления в  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  / Р.Ф. Мамин, С.А. Мигачев, М.Ф. Садыков, Ю.С. Гриднев, И.В. Лунев, В.В. Изотов, Ю.А. Гусев // Изв. РАН. Сер. Физ. – 2004. – Т.68. – №7. – С.959-961.

- [126] Мамин, Р.Ф. К теории фазовых переходов в релаксорах / Р.Ф. Мамин // ФТТ. – 2001. – Т.43. – №7. – С.1262-1267.
- [127] Мамин, Р.Ф. Влияние термозаполнения ловушек на устойчивость структурных фаз в полупроводниках / Р.Ф. Мамин // Письма ЖЭТФ. – 1993. – Т.58. – №7. – С.534-537.
- [128] Мигачев, С.А. Фотостимулированная проводимость в релаксорах / С.А. Мигачев, М.Ф. Садыков, Р.Ф. Мамин // ФТТ. – 2004. – Т.46. – №10. – С.1845-1848.
- [129] Мамин, Р.Ф. Феноменологическая модель релаксоров / Р.Ф. Мамин // Изв. РАН. Сер. Физ. – 2003. – Т.67. – №8. – С.1157-1160.
- [130] Поплавко, Ю.М. Микроволновая диэлектрическая дисперсия в магнониобате свинца / Ю.М. Поплавко, В.П. Бовтун, Н.Н. Крайник, Г.А. Смоленский // ФТТ. – 1985. – Т.27. – №10. – С.3161-3163.
- [131] Бовтун, В.П. Дисперсия диэлектрической проницаемости в области размытого фазового перехода магнониобата свинца / В.П. Бовтун, Н.Н. Крайник, Л.А. Маркова, Ю.М. Поплавко, Г.А. Смоленский // ФТТ. – 1984. – Т.26. – №2. – С.378-381.
- [132] Надолинская, Е.Г. Реверсивные зависимости параметров инфра- и низкочастотной дисперсии диэлектрической проницаемости магнониобата свинца / Е.Г. Надолинская, Н.Н. Крайник, А.В. Шильников, Г.А. Смоленский // ФТТ. – 1988. – Т.30. – №1. – С.149-154.
- [133] Krainik, N.N. The dielectric permittivity dependences on the temperature and frequencies in diffuse phase transition of ferroelectric lead magnesium niobate crystal / N.N. Krainik, E.G. Nadolinskaya, L.A. Markova, A.V. Shilnikov // Ferroelectrics. – 1988. – V.81. – P.35-40.
- [134] Kleemann W. Dynamics of nanodomains in relaxor ferroelectrics / W. Kleemann // J. Korean Phys. Soc. – 1998. – V.32. – P.939-941.
- [135] Гриднев, С.А. Дипольные стекла / С.А. Гриднев // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – №8. – С.95-101.

- [136] Cross, L.E. Spin glass models for the elasto-dielectric behaviour in transparent PMN:PT and PLZT ceramics / L.E. Cross, D.D. Viehland, S.J. Jang, M. Wutig // *Abstr. Of Int. Conf. on transp. ferroelectric ceramics.* – Riga. – 1991. – P.130-131.
- [137] Park, J.H. Ferroelectric–paraelectric phase transition and dielectric relaxation in PMN-PT relaxor ferroelectrics / J.H. Park, Y. Kim, S.J. Park // *J. Korean Phys. Soc.* – 1998. – V.32. – P.967-969.
- [138] Тимонин, П.Н. Стекольная релаксация в кристаллах магнониобата-титаната свинца / П.Н. Тимонин, Ф.И. Савенко, Е.М. Емельянов, Л.П. Панченко // *Письма в ЖЭТФ.* – 1995. – Т.61. – №2. – С.117-121.
- [139] Sommer, R. Dielectric susceptibility of PMN under DC bias field / R. Sommer, N.K. Yushin, J.J. Van der Klink // *Ferroelectrics.* – 1992. – V.27. – P.235-240.
- [140] Малиновский, В.К. О релаксационных токах в твердых телах / В.К. Малиновский, Б.И. Стурман // *ЖЭТФ.* – 1980. – Т.79. – №17. – С.207-215.
- [141] Бородин, В.З. Релаксационные явления в пьезокерамике при изменении температуры и амплитуды внешнего воздействия / В.З. Бородин, А.Ф. Литвин, М.М. Пикалев // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* – 1984. – Т.48. – №6. – С.1090-1093.
- [142] Бурханов, А.И. Медленные процессы релаксации поляризации в неупорядоченных сегнетоэлектриках и родственных материалах: дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.07 / Бурханов Анвер Идрисович. – Воронеж, 2004. – 307с.
- [143] ASTM–D 150–70. Методы определения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь твердых электроизоляционных материалов при переменном токе // *Сборник стандартов США. М.: ЦИОНТ ПИК ВИНТИ.* – 1979. – №25. – С.188-207.
- [144] Тейлор, Дж. Введение в теорию ошибок / Дж. Тейлор. – М. : Мир, 1985. – 272с.
- [145] Sawyer, C.B. Rochelle Salt as a Dielectric / C.B. Sawyer, C.H. Tower // *Phys. Rev.* – 1930. – V.35. – №1. – P.269-273.
- [146] Барфут, Дж. Введение в физику сегнетоэлектрических явлений. Пер. с англ. Под ред. Л.А. Шувалова / Дж. Барфут. – М. : Мир, 1970. – 352с.

- [147] Кухаркин, Е.С. Основы инженерной электрофизики. Часть 1. Основы технической электродинамики / Е.С. Кухаркин. – М. : Высшая школа, 1969. – 510с.
- [148] Фрицберг, В.Я. Методика исследования поликристаллических сегнетоэлектриков. I Поляризация в переменных полях / В.Я. Фрицберг. – Рига : ЛГУ им. П.Стучки, 1970. – 148с.
- [149] Нестеров, В.Н. Динамика доменных и межфазовых границ в сегнетоэлектрических твердых растворах на основе цирконата - титаната свинца (компьютерный анализ): дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Нестеров Владимир Николаевич. – Волгоград, 1998. – 172с.
- [150] Лалетин, Р.А. Низко- и инфранизкочастотные диэлектрические свойства тонких сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца: дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Лалетин Роман Алексеевич. – Волгоград, 2003. – 196с.
- [151] Galiyarova, N.M. Infralow frequency dispersion on dielectric permittivity due to irreversible domain walls motion near phase transition point in triglycine sulfate / N.M. Galiyarova // *Ferroelectrics*. – 1990. – V.111. – P.171-179.
- [152] Балденков, А.В. Диэлектрические спектры монокристаллического ниобата бария-стронция / А.В. Балденков, И.М. Бузин, Н.А. Морозов, А.И. Рукавишников // *ФТТ*. – 1981. – Т.23. – №8. – С.2376-2383.
- [153] Шильников, А.В. Простейшая классификация механизмов движения доменных стенок в низко- и инфранизкочастотных электрических полях / А.В. Шильников, Н.М. Галиярова, С.В. Горин, Д.Г. Васильев, Л.Х. Вологирова // *Изв. АН СССР. Сер. Физ.* – 1991. – Т.55. – №3. – С.578-582.
- [154] Ивлева, Л.И. Многофункциональные оптические среды на основе оксидных монокристаллов сложного состава, выращиваемых из расплавов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.27.06 / Ивлева Людмила Ивановна. – Москва, 2007. – 36с.
- [155] Бурханов, А.И. Сверхмедленные релаксационные процессы в сегнетоэлектрических твердых растворах с размытыми фазовыми переходами // *Труды междунар. семинара «Релаксационные явления в твердых телах»*. Ч.I. – Воронеж. – 1995. – С.89-110.

- [156] Burkhanov, A.I. Dielectric memory effect in ferroelectric ceramics of PLZT and PMN / A.I. Burkhanov, A.V. Shilnikov, A.R. Sternberg, E. Birks // *Ferroelectrics*. – 1988. – V.81. – P.317-321.
- [157] Burkhanov, A.I. Dielectric Memory Effects of (Mn, Fe, Co, Cu, Eu) Doped PLZT Ceramics / A.I. Burkhanov, A.V. Shilnikov, V. Dimza // *Ferroelectrics*. – 1992. – V.131. – P.267-273.
- [158] Шильников, А.В. Долговременные процессы релаксации поляризации и эффекты диэлектрической памяти в прозрачной сегнетокерамике ЦТСЛ–Х/65/35 / А.В. Шильников, А.И. Бурханов, В.Н. Нестеров, А. Штернберг, В. Димза // *Изв. РАН Сер. Физ.* – 1993. – Т.57. – №3. – С.101-107.
- [159] Сеидов, Мир-Гасан Ю. Влияние внешних воздействий на эффект термической памяти несоизмеримой фазы в сегнетоэлектриках полупроводниках  $TlGaSe_2$  / Мир-Гасан Ю. Сеидов, Р.А. Сулейманов, С.С. Бабаев, Т.Г. Мамедов // *ФТТ*. – 2008. – Т.50. – №1. – С.105-113.
- [160] Colla, E.V. Dielectric properties of  $(PMN)_{(1-x)}(PT)_x$  single crystals for various electrical and thermal histories / E.V. Colla, N.K. Yushin, D. Viehland // *J. Appl. Phys.* – 1998. – V.83. – №6. – P.3298-3304.
- [161] Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. – Л. : Наука, 1971. – 476с.
- [162] Гладкий, В.В. Процессы медленной поляризации в релаксорных сегнетоэлектриках. / В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Т.Р. Волк // *ФТТ*. – 2002. – Т.44. – №2. – С.351-358.
- [163] Kleemann, W. Non-Debye domain-wall-induced dielectric response in  $Sr_{0.61-x}Ce_xBa_{0.39}Nb_2O_6$  / W. Kleemann, J. Dec, S. Miga, Th. Woike, R. Pankrath // *Phys. Rev. B*. – 2002. – V.65. – P.220101-1 - 220101-4.
- [164] Burkhanov, A.I. Super slow polarizaition relaxation in PLZT relaxor ceramics / A.I. Burkhanov, A.V. Shil'nikov // *Ferroelectrics*. – 2004. – V.299. – P.153-156.

- [165] Fally, M. Dielectric Dispersion in Ferroelectric  $KD_2AsO_4$  / M. Fally, W. Schranz, A. Fuith, H. Warhanek, P. Kubinec, C. Filipic // *Ferroelectrics*. – 1997. – V.190. – P.43-49.
- [166] Chun, M.P. The dielectric relaxation behaviors of  $(Sr_{0.6}Ba_{0.4})_{1-2y}(Li, Dy)_yNb_2O_6$  / M.P. Chun, J.H. Yang, W.K. Choo // *J. Korean Phys. Soc.* – 1998. – V.32. – P.S970-S973.
- [167] Коротков Л.Н. Динамика перехода в состояние протонного стекла в смешанных кристаллах дигидрофосфата калия-амония : автореф. дис. ... канд. физ.- мат. наук : 01.04.07 / Коротков Леонид Николаевич. – Воронеж, 1984. – ВГТУ. – 15с.
- [168] Власенко, В.Г. Диэлектрическая релаксация в слоистых оксидах семейства фаз Ауривиллиуса / В.Г. Власенко, И.А. Зарубин, А.Т. Шуваев, Е.В. Власенко // *ФТТ*. – 2010. – Т.52. – №4. – С.693-696.
- [169] Pilgrim, S.M. Diffuseness as a useful parameter for relaxor ceramics / S.M. Pilgrim, A.E. Sutherland, S.R. Winzer // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1990. – V.73. – P.3122-3125.
- [170] Martínez, R.V. Fabrication and characterization of relaxor ferroelectric  $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$  thin film: A comparison with ceramics / R. Martínez V., Ashok Kumar, Dilsom A. Sanchez, R. Palai, R.S. Katiyar // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V.108. – P.084105-1 - 084105-5.
- [171] Uchino, K. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals / K. Uchino, S. Nomura // *Ferroelectrics Lett.* – V.44. – №3. – P.55-61.
- [172] Fang, T.-T. The defect structure, sintering behavior, and dielectric responses of  $Cr_2O_3$ -doped  $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$  / T.-T. Fang, F.-Yu Chen // *J. Appl. Phys.* – 2006. – V.100. – P.014110.
- [173] Гужаковская, К.П. Влияние освещения на низко- и инфра- низкочастотный диэлектрический отклик монокристалла SBN-75 / К.П. Гужаковская, А.И. Бурханов, Л.И. Ивлева // V Международная научно-техническая школа-



конференция (INTERMATIC-2008) : матер. конф. – Москва, 2008. – Ч.2. – С.117-119.

[174] Олехович, Н.М. Диэлектрические характеристики релаксорного состояния перовскитной керамики  $0.9(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{Bi})_{1/2}\text{TiO}_3-0.1\text{Bi}(\text{ZnTi})_{1/2}\text{O}_3$  вблизи морфотропной фазовой границы / Н.М. Олехович, А.В. Пушкарев, Ю.В. Радюш // ФТТ. – 2013. – Т.55. – №10. – С.1950-1955.

[175] Ye, Zuo-Guang Optical, dielectric and polarization studies of the electric field-induced phase transition in  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  [PMN]. /Zuo-Guang Ye, H. Schmid. // Ferroelectrics. – 1993. – V.145. – P.83-108.

[176] Орешкин, П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков / П.Т. Орешкин. – М. : Высшая школа, 1977. – 448с.

[177] Рез, И.С. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике / И.С. Рез, Ю.М. Поплавко. – М. : Радио и связь, 1989. – 288с.

[178] Бурханов, А.И. Воздействие освещения на долговременную релаксацию поляризации в монокристалле  $\text{SBN-75}+0.01\text{at.}\%\text{Cr}$  / А.И. Бурханов, К.П. Гужаковская, Л.И. Ивлева // Изв. РАН. Сер. Физ. – 2010. – Т.74. – №9. – С.1292-1293.

[179] Бурханов, А.И. Влияние освещения на характер диэлектрической нелинейности в монокристалле  $\text{SBN-75}$  с примесью  $\text{Cr}$  / А.И. Бурханов, К.П. Гужаковская, Л.И. Ивлева // Изв. РАН. Сер. Физ. – 2011. – Т.75. – №10. – С.1484-1487.

[180] Ярмаркин, В.К. Барьерные фотовольтаические эффекты в сегнетоэлектрических тонких пленках PZT / В.К. Ярмаркин, Б.М. Гольцман, М.М. Казанин, В.В. Леманов // ФТТ. – 2000. – Т.42. – №3. – С.511-516.

[181] Иванов, Н.Р. Сегнетоэлектрическая доменная структура в кристаллах  $\text{SBN}$  (статика и динамика) / Н.Р. Иванов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева, С.П. Чумакова, А.В. Гинзберг // Кристаллография. – 2002. – Т.47. – №6. – С.1065-1072.

[182] Рудяк, В.М. Процессы переключения в нелинейных кристаллах / В.М. Рудяк – М. : Наука, 1986. – 248с.

[183] Гладкий, В.В. Особенности кинетики поляризации фоточувствительного релаксорного сегнетоэлектрика / В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Т.Р. Волк, Е.С. Иванова, Л.И. Ивлева // ФТТ. – 2005. – Т.47. – №2. – С.286-292.

Литература по главе 4

[184] Glazounov, A.E. Evidence for domain-type dynamics in the ergodic phase of the  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  relaxor ferroelectrics / A.E. Glazounov, A.K. Tagantsev, A.J. Bell // Phys. Rev. B. – 1996. – V.53. – №17. – P.11281-11284.

[185] Бурханов, А.И. Диэлектрические и электромеханические свойства сегнетокерамики (1-x)PMN-xPZT / А.И. Бурханов, А.В. Шильников, А.В. Сопит, А.Г. Лучанинов // ФТТ. – 2000. – Т.42. – №5. – С.910-916.

[186] Сонин, А.С. Введение в сегнетоэлектричество / А.С. Сонин, Б.А. Струков. – М. : Высшая школа, 1970. – 271с.

[187] Cross, L.E. Relaxor ferroelectrics: an overview / L.E. Cross // Ferroelectrics. – 1994. – V.151. – P.305-320.

[188] Исупов, В.А. Поляризационно-деформационные состояния сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом / В.А. Исупов // ФТТ. – 1996. – Т.38. – №5. – С.1326-1330.

[189] Colla, E.V. Dependence of dielectric relaxation on ac drive in  $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{(1-x)} - (\text{PbTiO}_3)_x$  single crystals / E.V. Colla, E.L. Furman, S.M. Gupta, N.K. Yushin // J. Appl. Phys. – 1999. – V.85. – №3. – P.1693-1697.

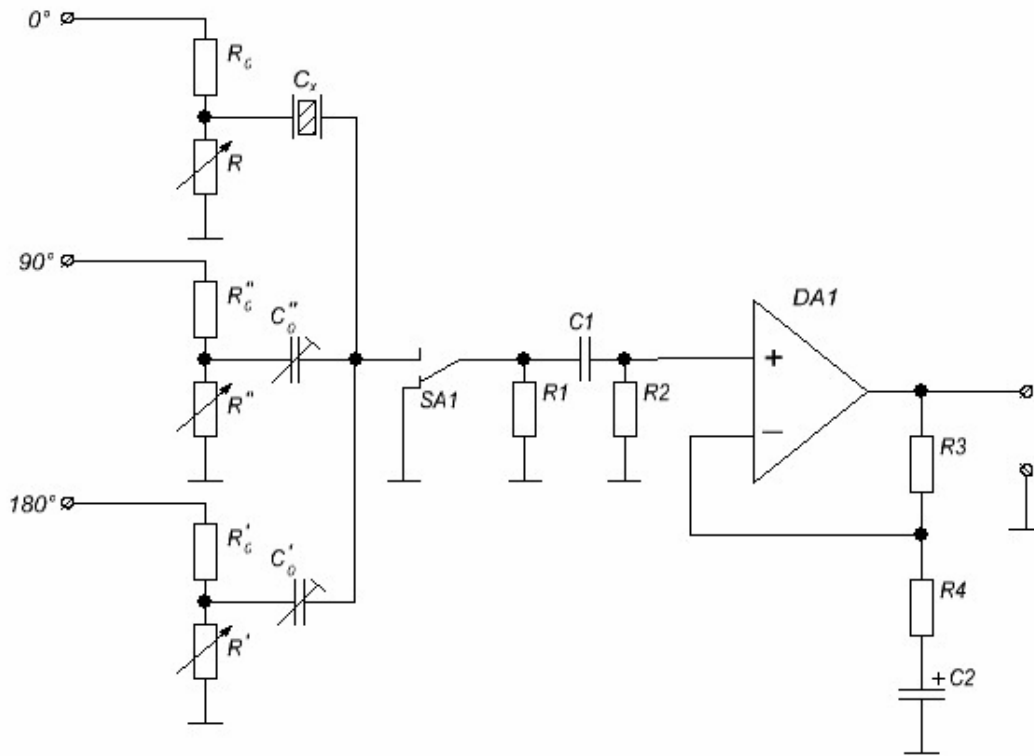
[190] Фрицберг, В.Я. Исследование реверсивной нелинейности в керамике ЦТСЛ / В.Я. Фрицберг, А.П. Гаевский, А.Э. Капениекс // Межв. сборник «Электрооптическая керамика». – Рига : ЛГУ, 1977. – С.127-137.

[191] Гладкий В.В. Реверсивная диэлектрическая проницаемость фоточувствительного релаксорного сегнетоэлектрика / В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.С. Иванова, Т.Р. Волк // ФТТ. – 2006. – Т.48. – №11. – С.2026-2029.

[192] Гладкий, В.В. Особенности сегнетоэлектрических свойств кристаллов  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$  / В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Т.Р. Волк, Д.В. Исаков, Е.С. Иванова // ФТТ. – 2003. – Т.45. – №11. – С.2067-2073.

- [193] Arlt, G. Aging and fatigue in bulk ferroelectric perovskite ceramics / G. Arlt, U. Robel // *Integrated Ferroelectrics*. – 1993. – V.3. – P.343-349.
- [194] Robel, U. Dielectric aging and its temperature dependence in ferroelectric ceramic / U. Robel, Schneider-Störmann, G. Arlt // *Ferroelectrics*. – 1995. – V.168. – P.301-311.
- [195] Солнышкин, А.В. Пирозлектрический и фотовольтаический эффекты в неоднородных сегнетоэлектрических структурах: автореферат дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.07 / Солнышкин Александр Валентинович. – Тверь, 2012. – 34с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СХЕМА МОСТА ИНФРАНИЗКОЙ ЧАСТОТЫ



Номиналы элементов схемы: DA1 – К544УД1А;  $R_0$  – 54 кОм;  $R_m$  – 10 кОм;  $R''_0$  – 24 кОм;  $R''$  – 10 кОм;  $R'_0$  – 54 кОм;  $R'$  – 10 кОм;  $R_1, R_2$  – 10 ГОм;  $R_3$  – 1 МОм;  $R_4$  – 3.3 кОм;  $C''_0$  – 700 пФ;  $C'_0$  – 700 пФ;  $C_1$  – 220 пФ;  $C_2$  – 400 мкФ 15 В.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2. ПРИНЦИПАЛЬНЫЕ СХЕМЫ СОСТАВНЫХ БЛОКОВ МОДИФИЦИРОВАННОЙ СХЕМЫ СОЙЕРА-ТАУЭРА

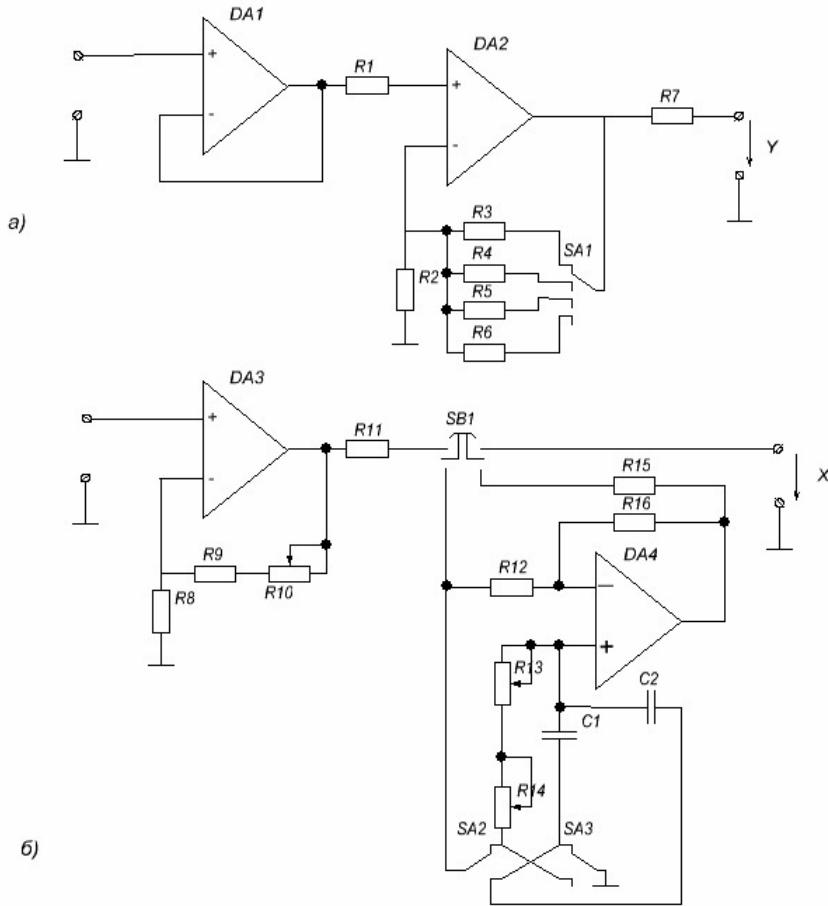


Рис. Принципиальная схема усилителя Y (а) и усилителя X с фазовращателем (б): DA1 – КР574УД2; DD2-DD4 – КР140УД608; R1 – 3 кОм; R2 – 1 кОм; R3 – 1 МОм; R4 – 100 кОм; R5 – 10 кОм; R6 – 1 кОм; R7 – 3 кОм; R8 – 10 кОм; R9 – 100 кОм; R10 – 2.2 кОм; R11 – 3 кОм; R12 – 56 кОм; R13 – 330 кОм; R14 – 6.8 кОм; R15 – 3 кОм; R16 – 56 кОм; C1 – 10 пФ.

### ПРИЛОЖЕНИЕ 3. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СХЕМА ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРА

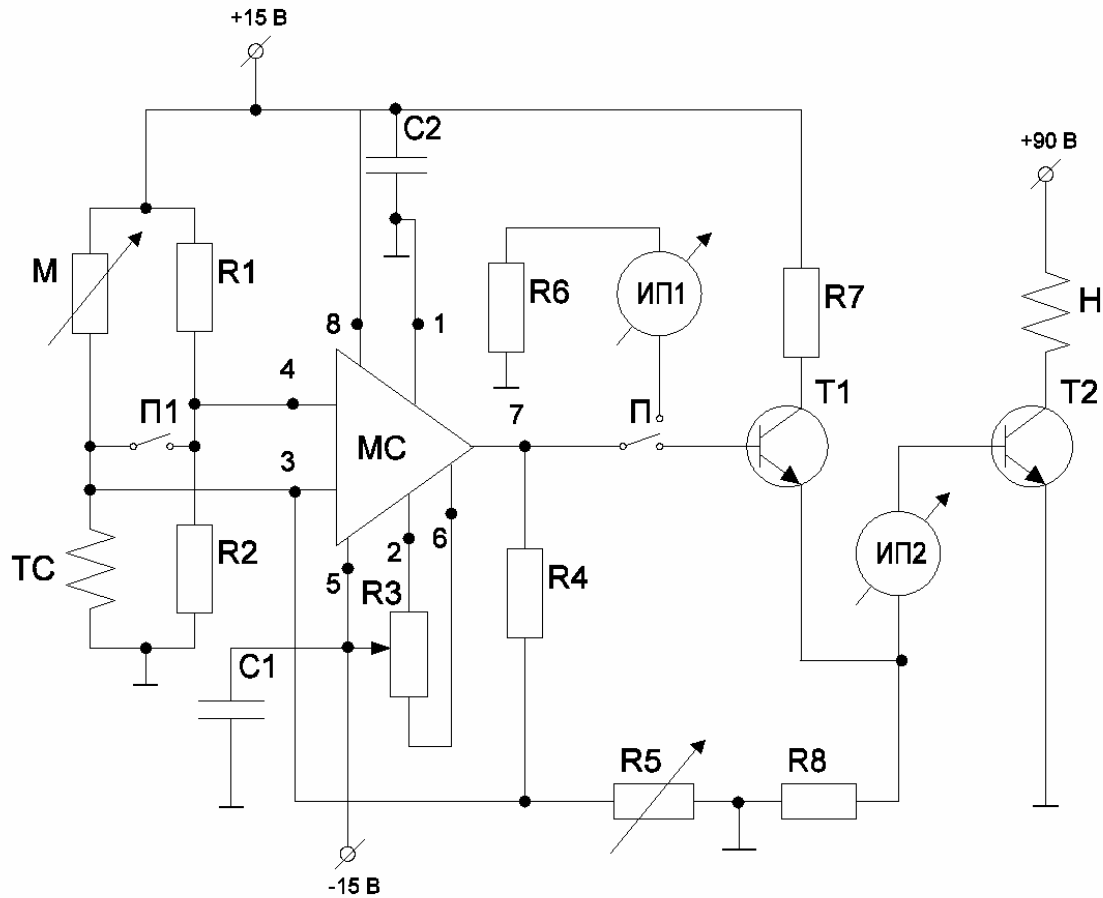


Рис. Принципиальная электрическая схема термостабилизатора:  $R_1$  – 500 Ом (проволочный);  $R_2$  – 50 Ом (проволочный);  $R_3$  – 10 кОм;  $R_4$  – 620 кОм;  $R_5$  – 470 кОм;  $R_6$  – 1 МОм;  $R_7$  – 10 кОм;  $R_8$  – 5.6 кОм;  $C_1$ ,  $C_2$  – 0.1 мкФ;  $T_1$  – КТ315Г;  $T_2$  – КТ805А; МС – 140УД8А; М – магазин сопротивлений МСР-63; ТС – термосопротивление  $R = 85,47$  Ом; Н – обмотка нагревателя  $R = 300$  Ом; ИП<sub>1</sub> – микроамперметр на 50 мкА; ИП<sub>2</sub> – миллиамперметр на 500 мА.