

На правах рукописи

ЛИСИЦЫН Владимир Сергеевич

**ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СОСТОЯНИЕ
ПОЛЯРИЗАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
НИОБАТА БАРИЯ СТРОНЦИЯ И НИОБАТА БАРИЯ КАЛЬЦИЯ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Тверь – 2015

Работа выполнена на кафедре «Технической физики и инновационных технологий» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет».

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор **Малышкина Ольга Витальевна**.

**Официальные
оппоненты:**

Гуфан Юрий Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, НИИ Физики ЮФУ, заведующий отделом теоретической физики

Малышкина Инна Александровна, кандидат физико-математических наук, доцент, МГУ имени М.В.Ломоносова, старший научный сотрудник физического факультета

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный технический университет»

Защита состоится 18 декабря 2015 г. в 12-00 час. на заседании диссертационного совета Д 212.263.09 при Тверском государственном университете по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ТвГУ по адресу: 170000, г. Тверь, ул. Володарского, 44а и в сети Интернет на сайте ТвГУ <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Барabanова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

В последние годы пристальное внимание вызывают эффекты, возникающие в твердых телах при наличии в них структурного беспорядка. Особенно это актуально для сегнетоактивных материалов, в которых разупорядочение структуры может способствовать созданию материалов с необходимыми физическими параметрами, такими как определенное распределение спонтанной поляризации, диэлектрической проницаемости, необходимых для практического применения пьезоэлектрических свойств.

Длительное время внимание исследователей привлекают сегнетоэлектрические кристаллы со структурой типа вольфрамовой бронзы (tungsten bronze (ТВ)), благодаря наличию электрооптических, фоторефрактивных, пьезоэлектрических и пьезоэлектрических свойств, имеющие большие перспективы для практического использования [1–4]. Наиболее широко исследуемыми являются кристаллы ниобата бария стронция ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, **SBN**) [1, 3–6], со структурой тетрагональной ТВ. В то же время, сравнительно низкая температура фазового перехода и неоднородность поляризованного состояния по объему образца [1, 5, 6 А-3] кристаллов SBN, делает актуальным поиск новых материалов со структурой типа тетрагональных ТВ на основе ниобата бария. Одним из новых материалов, синтезированным в последнее десятилетие, является кристалл ниобата бария кальция $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (**CBN**). Потенциальная возможность его практического применения обусловлена высокой температурой фазового перехода (более 200 °С) [7].

Сегнетоэлектрические кристаллы на основе твердых растворов (ниобат бария стронция $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) и ниобат бария кальция $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN)) обладают уникальным набором физических свойств, интересных для фундаментальных исследований и различных применений. Возможность практического использования сегнетоактивных материалов на основе твердых растворов в большей степени обусловлено сильной зависимостью температуры фазового перехода и релаксационных характеристик от процентного содержания замещающего состава. В твердых растворах ниобата бария стронция $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, оксид бария BaO замещается оксидом стронция SrO, ниобата бария кальция $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ – оксидом кальция CaO.

Важнейшие физические характеристики и возможные применения сегнетоактивных материалов во многом зависят от величины и характера распределения поляризации по толщине образца. Таким образом, исследование состояния поляризации в сегнетоэлектрических монокристаллах твердых растворов в зависимости от процентного содержания замещающего состава с использованием пьезоэлектрического метода неразрушающего контроля, является актуальной научной задачей.

Целью работы являлось исследование стабильности поляризованного состояния монокристаллов твердых растворов ниобата бария стронция $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ и ниобата бария кальция $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ в зависимости от процентного содержания замещающего состава.

В соответствии с целью были поставлены следующие **основные задачи**:

1. измерение пирозлектрического коэффициента ниобата бария стронция $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ и ниобата бария кальция $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ в широком интервале температур, включающем температуру фазового перехода;
2. исследование влияния состава на пирозлектрические свойства ниобата бария стронция $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ с концентрацией стронция $0,25 < x < 0,75$ и ниобата бария кальция $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ концентрацией кальция $0,28 < x < 0,32$;
3. экспериментально изучить влияние внешних воздействий (термоциклирование, переменное электрическое поле) на состояние поляризации в монокристаллах ниобата бария стронция $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ и ниобата бария кальция $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$.

Научная новизна.

Выявлены физические закономерности пирозлектрических свойств и пространственного распределения поляризации монокристаллических твердых растворов ниобата бария стронция и ниобата бария кальция в широком температурном интервале, включающем точку Кюри.

Проведен анализ влияния состава на состояние макроскопической поляризации в кристаллах SBN и CBN с учетом концепции теории случайных полей (Random fields), базирующейся на представлении о случайном распределении ионов Sr (в монокристаллах SBN) и ионов Ca (в монокристаллах CBN) в структуре тетрагональной вольфрамовой бронзы.

Экспериментально выявлены причины формирования в кристаллах SBN и CBN системы встречных доменов, продемонстрирована связь направления поляризации в поверхностном слое данных материалов с направлением температурного градиента в образце.

Показана неустойчивость состояния поляризации в кристаллах CBN к внешним воздействиям (термоциклированию, выдержке образца в сильном переменном электрическом поле).

Теоретическая и практическая значимость

Показано соответствие связи пирозлектрических характеристик и профиля поляризации в разупорядоченных структурах – монокристаллах SBN и CBN, с теорией случайных полей, описывающей сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом.

Предложенный способ получения однородно поляризованного состояния по толщине образца сегнетоэлектрического монокристалла с разупорядоченной структурой в результате предварительного воздействия высокотемпературного отжига, может быть использован при поляриза-

ции сегнетоэлектрических материалов для применения в различных датчиках радиотехнической и оптоэлектронной промышленности.

Установление стабильного градиента поляризации по толщине кристалла CBN28 в результате воздействия переменных электрических полей позволит использовать данный материал в устройствах, для работы которых необходим градиент поляризации.

Методология и методы исследования

Проведение исследований базировалось на методологии прямоугольной тепловой волны с анализом пироотклика как средства исследования состояния пространственного распределения спонтанной и индуцированной поляризации в полярных материалах, позволяющей экспериментально изучать профили поляризации по толщине сегнетоэлектрических образцов.

Основным методом исследований являлся динамический метод измерения пирокоэффициента (TSW метод), в качестве дополняющих методов – метод Сойера-Тауера по исследованию петель диэлектрического гистерезиса, и температурные измерения диэлектрической проницаемости.

Положения, выносимые на защиту

- Экспериментальные данные о пироэлектрических свойствах и стабильности поляризованного состояния в монокристаллах ниобата бария стронция и ниобата бария кальция с различным процентным вхождением ионов Sr (для SBN) и Ca (для CBN).
- Характер распределения поляризации в кристаллах SBN и CBN определяется влиянием случайных полей (Random fields), возникающих за счет случайного распределения ионов основного (Ba) и замещающего состава (Ca для CBN и Sr для SBN) в структуре типа тетрагональной вольфрамовой бронзы.
- Состояние поляризации в кристаллах SBN и CBN, подвергнутых термоциклированию, зависит от процентного вхождения и вида ионов замещающего состава.
- Направление поляризации в системе встречных доменов, возникающих в процессе термоциклирования кристаллов SBN и CBN, коррелирует с градиентом температуры, существующем в образце.
- Воздействие переменного электрического поля формирует у кристалла CBN28 неоднородное распределение поляризации по толщине образца. На кристаллы CBN30 и CBN32 переменное электрическое поле подобного влияния не оказывает.

Достоверность результатов диссертации обеспечивается корректной постановкой исследовательских задач; применением современных методов регистрации и обработки экспериментальных результатов; апробации

ей на международных и всероссийских конференциях; публикациях в рецензируемых изданиях.

Апробация результатов. The Third International Symposium “Micro- and nano-scale domain structuring in ferroelectrics” (ISDS-09). 2009 (Екатеринбург); International conference of Functional materials and nanotechnologies, 2010, 2011 г.г. (Рига), 2013 г. (Тарту); The XXII International Conference on relaxation phenomena in solids 2010 г. (Воронеж); IV Международная конференция по физике кристаллов «КРИСТАЛЛОФИЗИКА XXI века» 2010 г. (Москва); 2-ая Уральская школа молодых ученых. Современные нанотехнологии. Сканирующая зондовая микроскопия. 2011 (Екатеринбург); Joint International Symposium ISFD-11th-RCBJSF. 2012 г. (Екатеринбург); 13 International Meeting on Ferroelectricity «IMF-13» 2013 г. (Краков); Третий международный междисциплинарный молодежный симпозиум «Физика бесвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)» 2014 г. Ростов-на-Дону, Туапсе; Joint 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and 9th International Conference Functional Materials and Nanotechnologies. Riga, 2014 г. (Рига).

Основное содержание работы опубликовано в 5 статьях во всероссийских и зарубежных реферируемых печатных изданиях, включая 4 статьи в журналах из списка ВАК.

Личный вклад автора. Настоящая работа выполнялась на кафедрах Физики сегнето- и пьезоэлектриков и «Технической физики и инновационных технологий» Тверского государственного университета. Диссертантом совместно с научным руководителем проводились выбор темы, планирование работы, постановка задач и обсуждение полученных результатов. При личном участии автора выполнены пьезоэлектрические измерения, получены распределения поляризации по толщине образца, проведены расчеты, обработаны полученные результаты.

Работа по теме диссертации проводилась в соответствии с тематическими планами НИР, в рамках ведомственной исследовательской программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (РНП 2.1.1.3674, 2006-2008 г.г.); ГК от «12» мая 2010 г. № П413, 2010-2012 г.г.); проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ №11.1937-2014/К.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 130 страницы основного текста, 85 рисунков, 5 таблиц, список литературы из 152 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, определена цель исследований, поставлены задачи работы. Показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, публикациях по теме диссертации, личном вкладе автора, структуре и объеме работы.

Первая глава посвящена описанию исследуемых материалов и обзору литературы. Приводятся температурные зависимости диэлектрической проницаемости (рис.1) кристаллов SBN и CBN с разным процентным вхождением основного (Ba) и замещающего состава (Sr или Ca), которые демонстрируют наличие (SBN70, SBN61) или отсутствие (CBN, SBN35, SBN26) релаксорных свойств у исследуемых образцов.

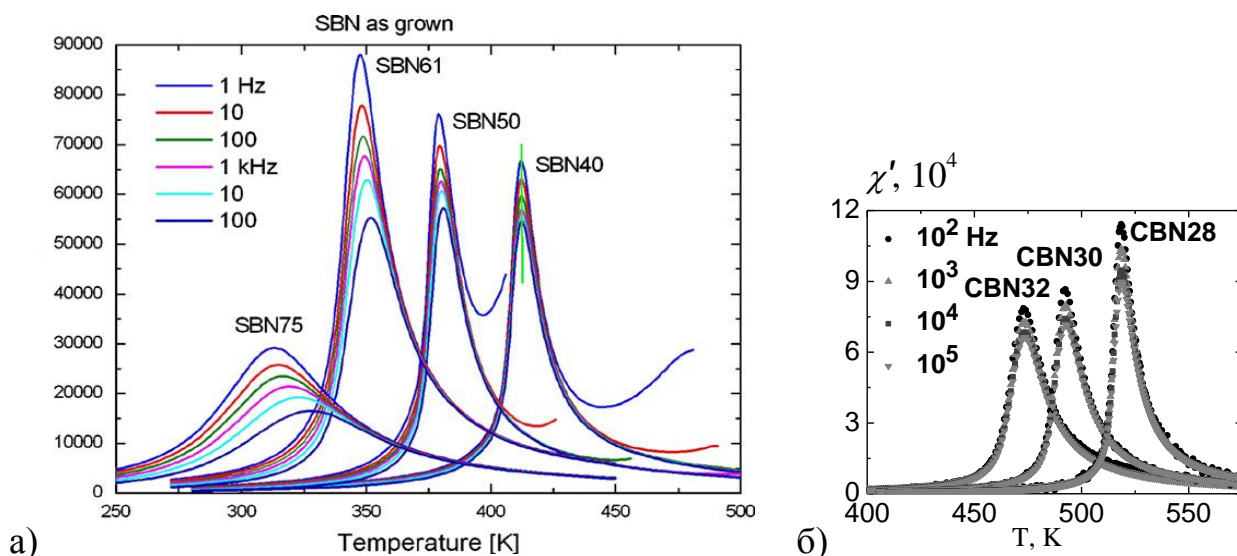


Рис.1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов SBN (а) [6] и CBN (б) [A-2] измеренные на разных частотах.

В литературном обзоре описана структура типа вольфрамовой бронзы, а также влияние разупорядочения структуры на физические свойства материала, в частности на размытие фазового перехода. Отмечены факторы, влияющие на степень упорядочения ионов. Рассмотрены особенности сегнетоэлектриков–релаксоров и теоретические модели, объясняющие эти свойства. Особое место среди кристаллов со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы занимает ниобат бария стронция. Описаны свойства данного материала и проблемы, возникающие при его практическом применении. Дана характеристика новому материалу, принадлежащему к классу ниобатов – ниобату бария кальция.

На основе анализа литературных данных сформулирована постановка задачи исследований.

Вторая глава посвящена описанию методик исследования. Рассмотрены основы динамического метода изучения пьезоэлектрических свойств и

осциллографического метода определения спонтанной поляризации. Изложен метод анализа состояния поляризации в образце по профилю эффективного значения пирокоэффициента по глубине образца сегнетоэлектрического материала, определяемого на основе анализа временной зависимости пироотклика в условиях прямоугольной модуляции теплового потока (Thermal Square Wave Method at single-frequency – TSW метод [7]).

В третьей главе излагаются экспериментальные результаты температурных исследований пироэлектрического коэффициента кристаллов SBN и CBN. В процессе исследований температурных зависимостей пирокоэффициента проведено несколько циклов нагрев – охлаждение. Нагрев образца осуществлялся в термостатируемой камере. Измерение пирокоэффициента проводилось динамическим методом для сторон образца соответствующих как положительному ($+P_s$), так и отрицательному ($-P_s$) концам вектора поляризации. Перед температурными измерениями пироэлектрического коэффициента образцы SBN поляризовались в поле напряженностью 500 В/мм, CBN – 900 В/мм (толщина образцов составляла 1 мм). Положение температуры максимума пирокоэффициента измеряемого на частоте 10 Гц динамическим методом у обоих типов кристаллов (SBN и CBN) не зависела от того, какая сторона образца (+ или $-P_s$) нагревалась модулированным тепловым потоком.

В результате экспериментов установлено, что если для температурных зависимостей пиротока, наблюдаемых на стороне $+P_s$, как для кристаллов SBN так и для кристаллов CBN (рис.2), прослеживается четкая зависимость величины пирокоэффициента в максимуме от концентрации кальция, то для стороны $-P_s$ (рис.3) величина пиротока в максимуме располагается произвольным образом относительно концентрации кальция. Если у кристаллов SBN максимальное значение на стороне, соответствующей $+P_s$ имел образец SBN26 с минимальной концентрацией стронция (рис. 2а), то для кристаллов CBN зависимость обратная (рис. 2б).

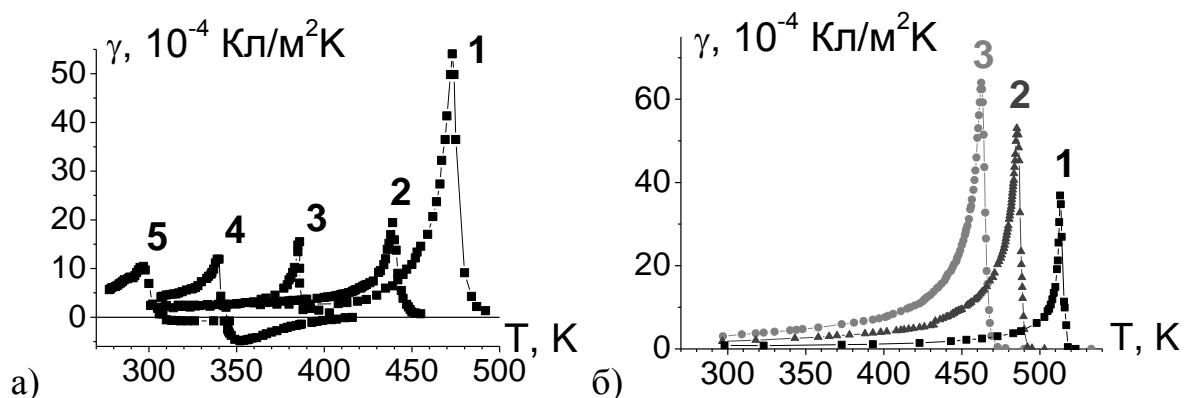


Рис.2. Температурные зависимости пирокоэффициента кристаллов: а – SBN, кривые 1 – SBN70, 2 – SBN61, 3 – SBN50, 4 – SBN35 и 5 – SBN26; б – CBN, кривые 1 – CBN28, 2 – CBN30, 3 – CBN32, наблюдаемые на стороне $+P_s$

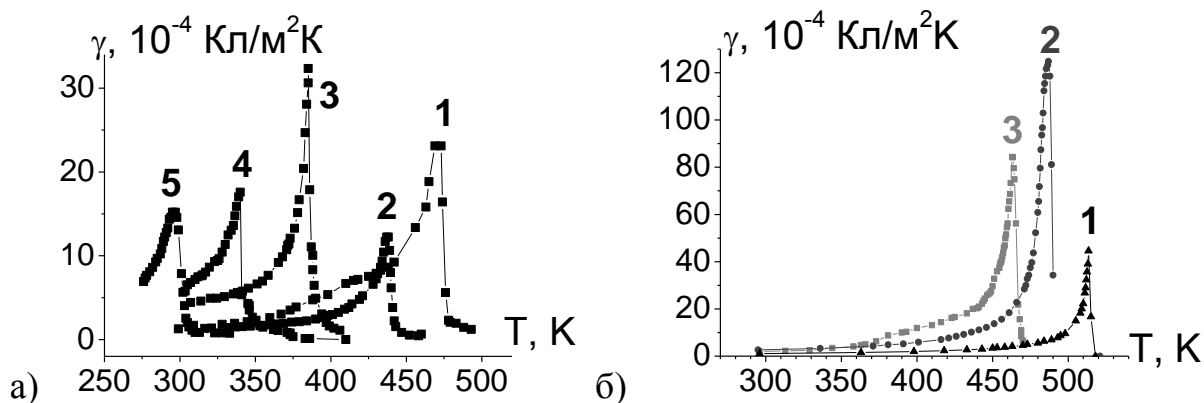


Рис.3. Температурные зависимости пирокoeffициента кристаллов: *a* – SBN, кривые 1 – SBN70, 2 – SBN61, 3 – SBN50, 4 – SBN35 и 5 – SBN26; *б* – CBN, кривые 1 – CBN28, 2 – CBN30, 3 – CBN32, наблюдаемые на стороне – P_s .

Изменение знака пирокoeffициента на графиках температурной зависимости пирокoeffициента (рис. 2а), отражает факт изменения направления поляризации в поверхностном слое.

В работе также показано, что при варьировании скорости нагрева от 0,2 до 2 К/мин характер температурной зависимости пирокoeffициента не изменялся.

Четвертая глава посвящена анализу состояния поляризации в монокристаллах SBN и CBN в зависимости от концентрации основного и замещающего состава и обсуждению физических причин наблюдаемых в эксперименте закономерностей.

Анализ профиля поляризации по толщине образцов с использованием TSW метода показал, что для всех исследованных кристаллов значение пирокoeffициента со стороны, соответствующей положительному концу вектора поляризации на 10–15 процентов меньше чем на противоположной стороне (рис. 4а, 4б (кривая 2), 5а и 5б (кривая 1)). Воздействие переменным электрическим полем 900 В/мм на образцы CBN приводит к частичной депольаризации образцов, в результате которой, формируется система встречных доменов с направлением остаточной поляризации от поверхности в глубину образца (рис. 5б (кривая 2)). У кристаллов SBN61 и SBN70 аналогичная система доменов формируется в процессе нагрева в области фазового перехода (рис. 6а и 4б (кривая 1)).

В работе установлено, что для кристалла CBN28, воздействие переменного электрического поля приводит к тому, что поверхностный слой со стороны соответствующей положительному концу вектора поляризации, перестает поляризоваться (рис. 6) в постоянном поле. Таким образом, в образце CBN28 может быть сформирован стабильный градиент поляризации по толщине образца

Важно отметить, что направление поляризации в инверсном слое кристаллов SBN61 и SBN70 зависит от того, какое температурное воздействие приводит к его возникновению.

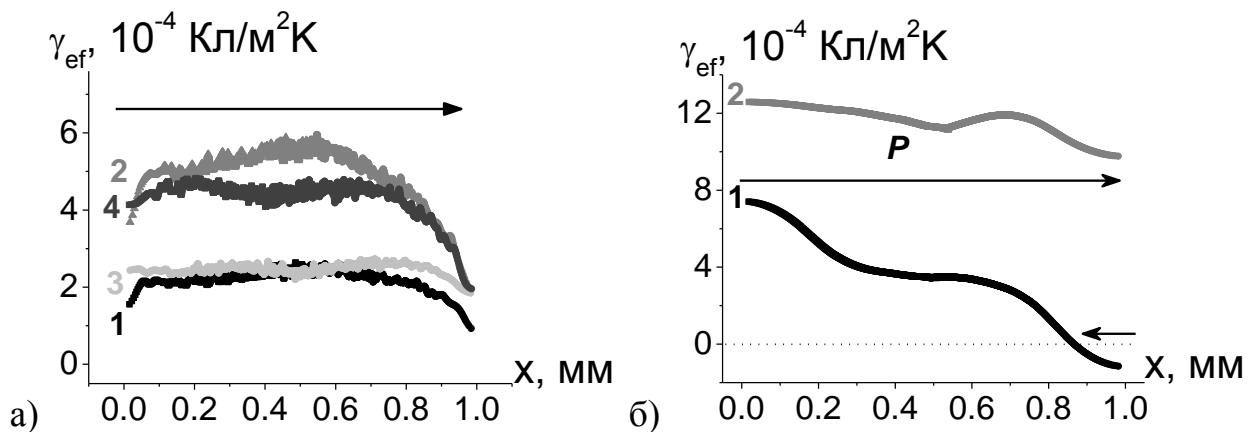


Рис.4. Координатные зависимости пирокоэффициента кристаллов: а – SBN40 (кривая 1), SBN61 (кривая 2), SBN35 (кривая 3) и SBN50 (кривая 4); б – SBN70, кривая 1 – образец поляризован при 25°C, 2 – при 0°C. Направление поляризации в образце показано стрелкой.

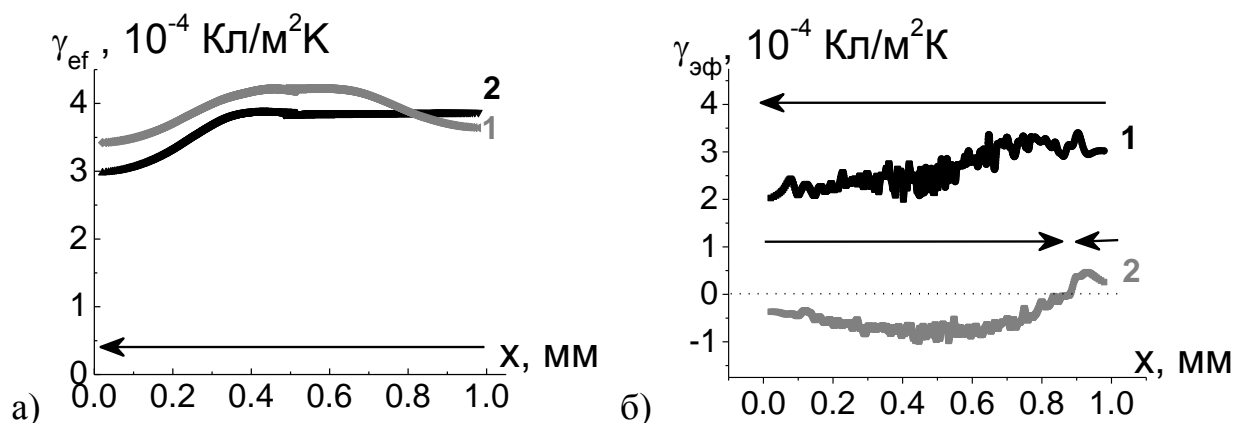


Рис.5. Координатные зависимости пирокоэффициента кристаллов: а – SBN32 (кривая 1), SBN30 (кривая 2); б – SBN28, кривая 1 – после первой поляризации, 2 – сразу после воздействия переменным электрическим полем. Стрелкой показано направление вектора поляризации в образце.

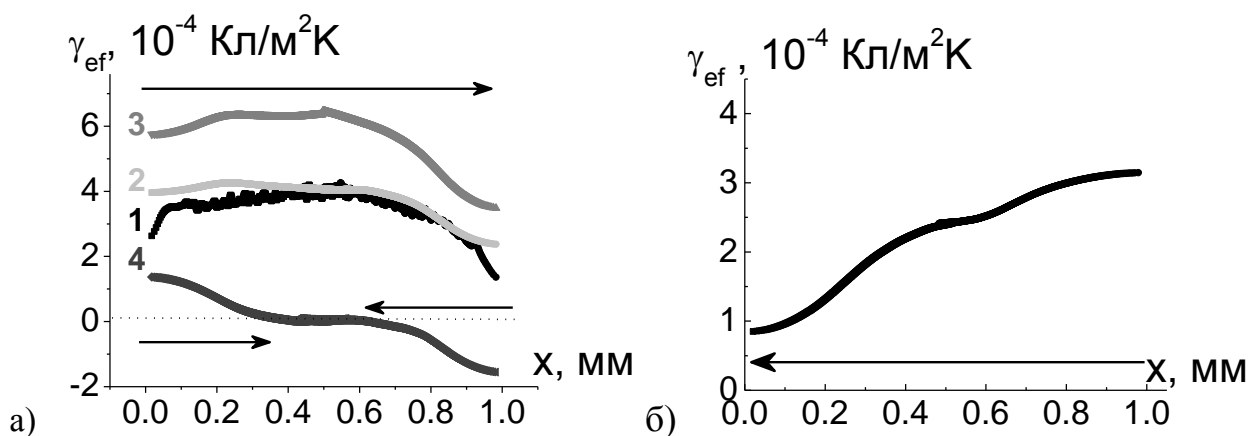


Рис. 6. Координатная зависимость пирокоэффициента кристаллов: а – SBN61, кривая 1 – сразу после поляризации (T=300 K), 2 – T=327 K, 3 – T=335 K, 4 – T=358 K; б – SBN28 поляризованного после воздействия переменным полем. Стрелками показано направление вектора поляризации в образце.

Если, в процессе квазистатического нагрева, при подходе к температуре фазового перехода, поляризация с обеих сторон образцов направлена от поверхности вглубь образца (рис. 6а и 4б (кривая 1)), то после охлаждения из параэлектрической фазы вектор поляризации направлен из глубины к поверхности (рис. 7а). Аналогичный профиль поляризации наблюдается после охлаждения из параэлектрической фазы и у кристаллов SBN32 и SBN30 (рис. 7б). У кристаллов SBN26 и SBN35, не обладающих релаксорными свойствами, состояние поляризации в образцах после каждого цикла нагрев–охлаждение воспроизводится.

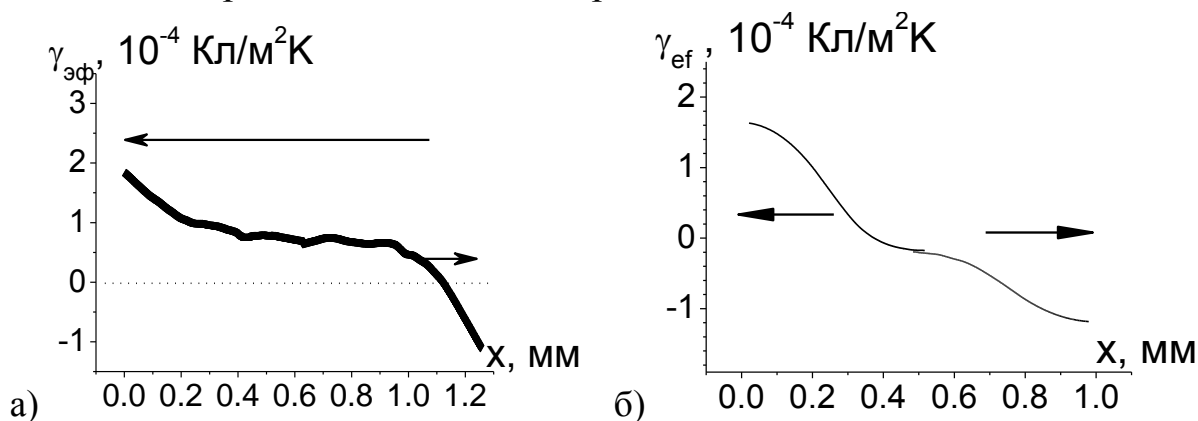


Рис.7. Координатные зависимости пирокoeffициента кристалла SBN61 (а) и SBN32 (б) после охлаждения из параэлектрической фазы. Стрелками показано направление вектора поляризации в образце.

В качестве возможной причины в различии направления поляризации в поверхностном слое кристаллов SBN, в работе рассмотрена зависимость от характера температурного воздействия. Поскольку образец располагался на медном держателе, непосредственно помещаемом в термостатируемую камеру, то в случае нагрева, в образце существует стационарный градиент температуры (рис. 8 а, б), направленный от поверхности, подвергаемой воздействию модулированного теплового потока, к тыльной стороне. При воздействии модулированным тепловым потоком на сторону $+P_s$, направление градиента температуры противоположно направлению существующей в образце поляризации (рис. 8а). При воздействии теплового потока на сторону $-P_s$, направление градиента температуры совпадает с направлением поляризации (рис. 8б). Данное различие, по всей видимости, и служит причиной того, что слой с инверсной поляризацией возникает в процессе нагрева только на стороне, соответствующей $+P_s$ (рис. 2а). То, что данный слой наблюдается только у кристаллов SBN обладающих релаксорными свойствами (т.е. у SBN61 и SBN70) может свидетельствовать о том, что релаксорные свойства приводят к нестабильности поляризованного состояния. В процессе охлаждения медная подложка отдает тепло достаточно быстро, и максимальная температура существует в центре образца, и градиент с обеих сторон на-

правлен от поверхности в глубь (рис. 8 в). Охлаждение осуществляется из параэлектрической фазы, в которой изначально поляризация в образце отсутствует. В этом случае, как следует из эксперимента (рис. 7), направление возникающей при переходе через точку Кюри поляризации противоположно существующему в образце градиенту температуры (рис. 8в).

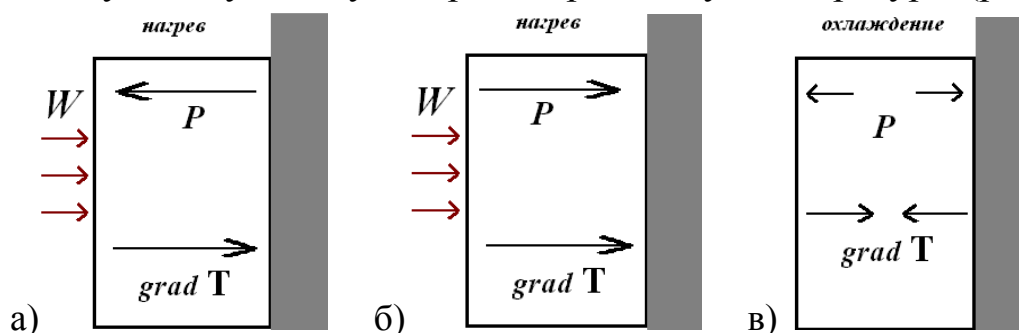


Рис.8. Направление градиента температуры возникающего в образце в процессе нагрева (а,б) и охлаждения (в).

При обсуждении особенностей состояния поляризации по толщине монокристаллов твердых растворов SBN и CBN в работе используется концепция теории случайных полей («random fields» [4]). Согласно данной теории, в решетке кристалла существуют случайные возмущения, возникающие за счет случайного характера распределения замещающих ионов в структуре типа тетрагональной вольфрамовой бронзы. В пользу этой модели кроме описанных выше результатов, свидетельствует зависимость профиля поляризации в кристалле SBN61 выращенных в разных условиях. В работе, в частности показано, что если изначально в поляризованном образце SBN61 существует неоднородное распределение поляризации, то его можно стабилизировать путем предварительного высокотемпературного отжига (рис. 9а). Отжиг образца производился при температуре 480 К в течении 4 часов. Более однородное распределение поляризации в кристалле SBN61 можно получить и путем легирования, что в работе продемонстрировано на образцах, легированных европием (2000 ppm) (рис. 9б). То, что введение примеси Eu стабилизирует состояние поляризации в кристалле SBN61, свидетельствует и тот факт, что петли диэлектрического гистерезиса существуют в нем вплоть до температуры фазового перехода (рис. 10), тогда как у беспримесного SBN61, они переходят в эллипс потерь, не доходя до точки Кюри [9].

В отличие от кристаллов SBN, у кристаллов CBN существование петель диэлектрического гистерезиса наблюдалось выше температуры максимума диэлектрической проницаемости, при этом до температуры Кюри петли сохраняли «классическую» форму, а в районе фазового перехода начинали проявляться аномалии в форме петель, соответствующие появлению в образце проводимости. Переход петель в эллипс потерь наблюдался только в параэлектрической фазе (рис. 11).

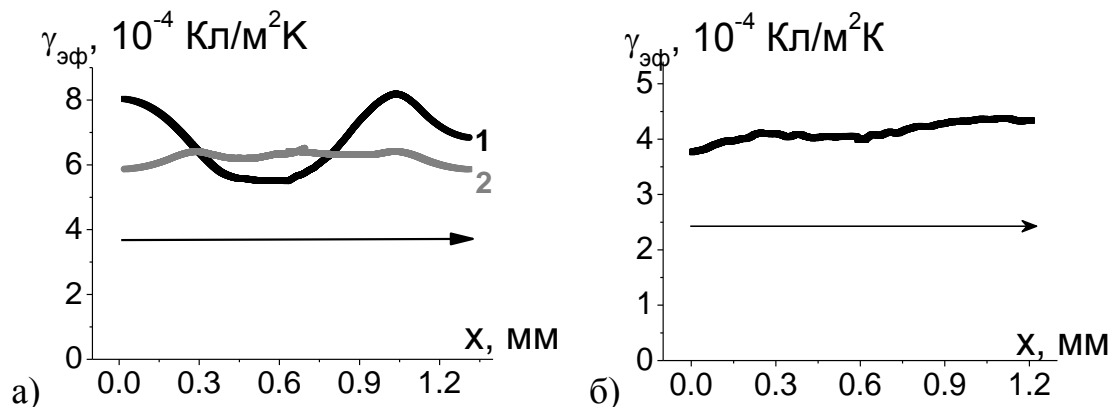


Рис.9. Координатные зависимости пирокоэффициента кристалла SBN61: а – беспримесного до высокотемпературного отжига (кривая 1) и после (кривая 2); б – легированного Eu 2000ppm.

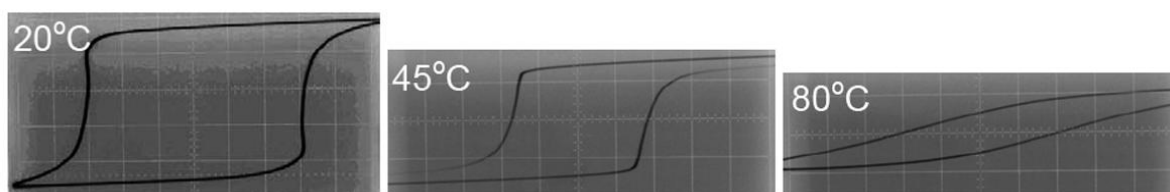


Рис.10. Температурная зависимость петель диэлектрического гистерезиса кристалла SBN61:Eu2000. Ось Y – 2 В/дел; ось X – 94 В/дел.

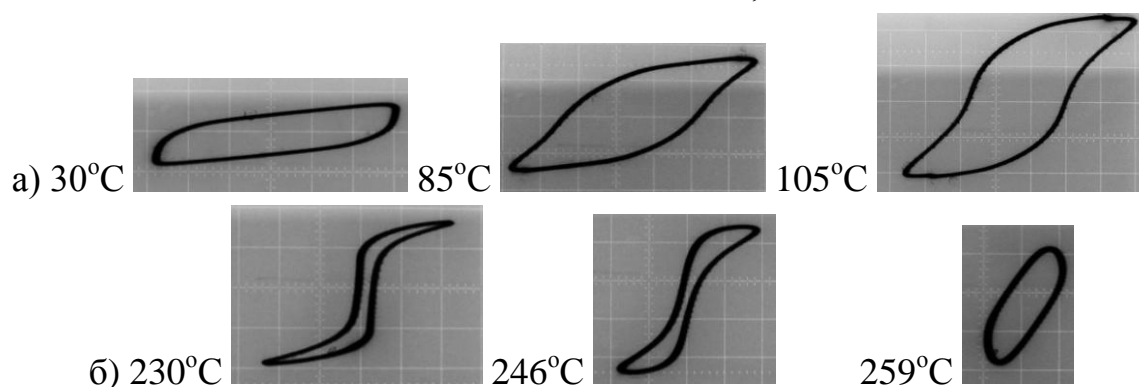


Рис.11. Температурная зависимость петель диэлектрического гистерезиса кристалла SBN32. Ось X – 300 В/дел.; ось Y – 0,5 В/дел. (а) , 2 В/дел. (б).

Наличие петель гистерезиса выше температуры фазового перехода характерно для сегнетоэлектриков–релаксоров [3], у которых в параэлектрической фазе сохраняются локальные полярные области [3,4]. С другой стороны, поскольку измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости не подтверждает наличие у исследуемых кристаллов SBN релаксорных свойств (рис. 1б), естественно предположить, что сохранение петель диэлектрического гистерезиса выше температуры фазового перехода, по всей видимости, означает наличие кластеров с различным процентным содержанием ионов Са и имеющих различные локальные температуры Кюри. Таким образом, данный материал относится к сегнетоэлектрикам с размытым фазовым переходом, но не обладающих релаксорными свойствами [3]. Данный вывод коррелирует с теорией слу-

чайных полей [4], согласно которой распределение замещающих ионов в структуре типа тетрагональной вольфрамовой бронзы носит случайный характер. Наличие в структуре кристалла CBN локальных полей, распределенных случайным образом, может являться причиной не только «затягивания» петель диэлектрического гистерезиса в параэлектрическую фазу, но и формированию неоднородного распределения поляризации в данной группе кристаллов вследствие внешних воздействий.

Заключение и основные выводы.

Проведенные исследования показали существование корреляции между случайным распределением ионов основного и замещающего состава в структуре тетрагональной вольфрамовой бронзы и однородностью макроскопического пространственного распределения поляризации в сегнетоэлектрических монокристаллах твердых растворов ниобата бария стронция и ниобата бария кальция.

На основании полученных результатов были сделаны следующие выводы:

1. Впервые проведено систематическое исследование зависимости пироэлектрических свойств и состояния поляризации монокристаллов твердых растворов ниобата бария стронция ($x = 0,26; 0,35; 0,5; 0,61$ и $0,70$) и ниобата бария кальция ($x = 0,28; 0,30$ и $0,32$) от концентрации замещающего состава. Для всех исследуемых составов установлено, что у поляризованных образцов изначальное значение поляризации (пирокоэффициента) на стороне $+P_s$, меньше, чем на стороне $-P_s$.
2. Установлено, что в соответствии с концепцией теории случайных полей (Random fields), определяющее влияние на характер распределения поляризации по толщине образцов монокристаллов твердых растворов оказывают случайные распределения ионов основного и замещающего состава. Случайное распределение ионов Sr и Ba (в кристаллах SBN) и Ca и Ba (в кристаллах CBN) является причиной того, что пироотклик, а для CBN и петли диэлектрического гистерезиса, наблюдаются при температурах выше температуры Кюри. Предварительный отжиг кристалла SBN61 способствует более однородной поляризации по толщине образца во внешнем электрическом поле.
3. Показано, что после охлаждения из параэлектрической фазы в кристаллах SBN26 и SBN35 поляризованное состояние сохраняется, кристаллы SBN50 и CBN28 полностью деполяризуются, а в кристаллах SBN61, SBN70, CBN30 и CBN32 возникает система встречных доменов. Отжиг образцов SBN61 приводит к возникновению униполярного состояния, способствующего восстановлению однородной поляризации после охлаждения из параэлектрической фазы.
4. С использованием пироэлектрического метода установлено, что в процессе охлаждения из параэлектрической фазы кристаллов SBN61,

SBN70, CBN30 и CBN32 образуется система встречных доменов, с направлением поляризации противоположным градиенту температуры, направленному к центру образца.

5. В процессе нагрева кристаллов SBN обладающих релаксорными свойствами (SBN61 и SBN72) на стороне $+P_s$ возникает слой с инверсной поляризацией.
6. Продемонстрирована независимость температуры максимума диэлектрической проницаемости от частоты у кристаллов CBN с $x = 0,28$; $0,30$ и $0,32$, что свидетельствует об отсутствии у них релаксорных свойств.
7. Обнаружен эффект дестабилизации поляризации в поверхностном слое образцов кристаллов CBN в результате термоциклирования. В образцах кристалла CBN28 неоднородное распределение поляризации по толщине также формируется после выдержки в переменном электрическом поле. На кристаллы CBN30 и CBN32 переменное электрическое поле подобного влияния не оказывает.
8. Введение в монокристаллы SBN61 примеси Eu, стабилизирует состояние поляризации в образце, что проявляется как в более однородном распределении поляризации в объеме поляризованного образца легированного Eu, так и в сохранении переключательной способности вблизи фазового перехода.

Основные результаты диссертации опубликованы

в журналах из списка ВАК:

A-1. O. V. Malyshkina, B. B. Pedko, V. S. Lisitsin Influence of Eu impurity on the dielectric properties of $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ crystals // Crystallography Reports 2015, Volume 60, Issue 2, pp 263-266.

A-2. О.В. Малышкина, В.С. Лисицын, J. Dec, T. Łukasiewicz Пироэлектрические и диэлектрические свойства монокристаллов ниобата кальция-бария // Физика твердого тела, 2014, том 56, вып. 9. С. 1763–1766.

A-3. O. Malyshkina, V. Lisitsin, A. Movchikova, J. Dec, T. Lukasiewicz. The Pyroelectric Properties of SBN Crystals with Different Composition // Ferroelectrics. 2012. V. 426:1. P.230-235.

A-4. А.А. Movchikova, О.В. Malyshkina, В.В. Pedko, V.S. Lisitsin, А.В. Burtsev. Influence of Thermocycling on the Polarization Distribution of Doped SBN Crystals // Ferroelectrics, 2010. V.399. P. 14–19.

в других рецензируемых изданиях:

A-5. О.В.Малышкина, А.А.Мовчикова, В.С. Лисицын, А.В. Бурцев Влияние термоциклирования на пироэлектрические свойства кристаллов SBN// Вестник ТвГУ. Серия Физика. 2009. Вып. 7. С.63–72.

Цитируемая литература:

- [1] Кузьминов, Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением / Ю.С. Кузьминов - М. : Наука, 1982. - 400 с.
- [2] Isupov V.A. Crystal chemistry of phases related to hexagonal tungsten bronzes: Probable new ferroelectrics / V.A. Isupov. // *Ferroelectrics*. - 1985. - V 65. - P. 181-199.
- [3] Cross L.E. Relaxor ferroelectrics: an overview / L.E. Cross // *Ferroelectrics* - 1994. -V 151. - P. 305 - 320.
- [4] Kleemann, W. The relaxor enigma - charge disorder and random field in ferroelectrics / W. Kleemann // *J. Materials Science* - 2006 - 41 - pp.129-136.
- [5] 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 - том 47 - с. 293
- [6] Lukasiewicz, T. Strontium–barium niobate single crystals, growth and ferroelectric properties. / T. Lukasiewicz, M.A. Swirkowicz, J. Dec, W. Hofman, W. Szyrski // *J. of Crystal Growth* - 2008 - V. 310 - P. 1464-1469.
- [7] Esser, M. Single crystal growth of the tetragonal tungsten bronze $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (x-28; CBN-28) / M. Esser, M. Burianek, D. Klimm, M. Muhlberg. // *J. of Crystal Growth* - 2002 - V. 240. - P. 1.
- [8] Malyshkina, O.V. Use of the Thermal Square Wave Method to Analyze Polarization State in Ferroelectric Materials / O.V.Malyshkina, A.A.Movchikova, R.M.Grechishkin, O.N.Kalugina // *Ferroelectrics*. – 2010. – V.400. – P. 63-75.
- [9] Малышкина, О. В. Влияние внешнего электрического поля на диэлектрические свойства кристалла SBN конгруэнтного состава / О.В. Малышкина, И.Л. Кислова, Б.Б. Педько, З. Капхан // *Известия ВУЗов. Материалы электронной техники*. – 2004. - №4. - С. 40-42.

Технический редактор А.В. Жильцов
Подписано в печать 14.10.2015. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.
Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 464.
Тверской государственной университет
Редакционно-издательское управление
Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.
Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.