

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Тверской государственный университет»

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук,
профессор Малышкина О.В.

Тверь – 2015 г.

Оглавление

Введение	3
Глава 1. СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА БАРИЯ СТРОНЦИЯ И НИОБАТ БАРИЯ КАЛЬЦИЯ	9
1.1 Исследуемые материалы	9
1.2 Структура типа калий-вольфрамовой бронзы	13
1.3 Релаксорные свойства сегнетоэлектрических материалов	15
1.4. Свойства кристаллов SBN	22
1.5. Свойства кристаллов CBN	42
Постановка задачи	45
Глава 2. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДИКИ	46
2.1. Исследования пироэлектрических свойств	46
2.2. Анализ состояния поляризации в сегнетоактивных материалах с использованием TSW метода	55
2.3. Осциллографический метод определения спонтанной поляризации	58
Глава 3. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИОБАТА БАРИЯ СТРОНЦИЯ И НИОБАТА БАРИЯ КАЛЬЦИЯ	60
3.1. Температурные зависимости пиротока кристаллов SBN различного состава	60
3.2. Влияние примесей Eu и Rh на пироэлектрические свойства кристаллов SBN61	69
3.3. Температурные зависимости пиротока кристаллов CBN различного состава	73
Глава 4. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ SBN И CBN	79
4.1. Влияние термоциклирования на состояние поляризации кристаллов SBN	79
4.2. Стабилизация состояния поляризации монокристаллов SBN	86
4.3. Влияние внешних воздействий на состояние поляризации кристаллов CBN	93
4.4. Исследование поляризации методом петель диэлектрического гистерезиса	98
Заключение и основные выводы	112
Список литературы	115

ВВЕДЕНИЕ

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 (TB)) уже благодаря наличию электрооптических, фоторефрактивных, пьезоэлектрических и пьезоэлектрических свойств, имеющих 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, 4], со структурой тетрагональной ТВ. В то же время, сравнительно низкая температура фазового перехода и неоднородность поляризованного состояния по объему образца [1, 5, 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 их практического применения обусловлена высокой температурой фазового перехода (более 200°C) [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 $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ оксид бария BaO замещается оксидом стронция SrO, ниобата бария-кальция $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ – 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 пирозлектрического 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 образцом 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 поляризации 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 Соьера-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; апробацией 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). September 13-18, 2009 (Россия, Екатеринбург); International conference of Functional materials and nanotechnologies 16 - 19 March, 2010 г. (Латвия, г. Рига); The XXII International Conference on relaxation phenomena in solids сентябрь 2010 г. (Воронеж, Россия); IV Международная конференция по физике кристаллов «КРИСТАЛЛОФИЗИКА XXI века» 17 - 22 октября 2010 г. (Москва, Россия); International Conference “Functional Materials and Nanotechnologies”, 5–8 April, 2011 г. (Латвия, г. Рига); 2-ая Уральская школа молодых ученых. Современные нанотехнологии. Сканирующая зондовая микроскопия. 19-22 апреля 2011. Екатеринбург; Joint International Symposium ISFD-11th-RCBJSF. August 20-24, 2012 г. (Россия, Екатеринбург); International conference Functional materials and nanotechnologies April 21-24, 2013. Tartu, Estonia; 13 International Meeting on Ferroelectricity «IMF-13» September 2 - 6, 2013 г. (Польша, Краков); Третий международный междисциплинарный молодежный симпозиум «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)» 2-6 сентября 2014 г. Ростов-на-Дону, Туапсе; Joint 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and 9th International Conference Functional Materials and Nanotechnologies. September 29 – October 2 Riga, 2014 г. (Латвия, г. Рига).

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

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.

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 гг.); ГК от «12» мая 2010 г. № П413, 2010-2012 г.г.); проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ №11.1937-2014/К.

ГЛАВА 1. СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА БАРИЯ СТРОНЦИЯ И НИОБАТ БАРИЯ КАЛЬЦИЯ

Сегнетоэлектрические кристаллы со структурой типа вольфрамовой бронзы (tungsten bronze (ТВ)) уже длительное время привлекают внимание исследователей, благодаря наличию электрооптических, фоторефрактивных, пьезоэлектрических и пироэлектрических свойств, имеющих большие перспективы для практического использования [1–7]. Наиболее широко исследуемыми являются кристаллы ниобата бария–стронция ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$) [1, 5–10], со структурой тетрагональной ТВ. В то же время сравнительно низкая температура фазового перехода [1, 8] и неоднородность поляризованного состояния по объему образца [9–11] 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 $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Потенциальная возможность их практического применения обусловлена высокой температурой фазового перехода (более 200 °C) [12–16].

1.1. Исследуемые материалы

В работе исследовались монокристаллы 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)), выращенные методом Чохральского кристаллографическом направлении [001] [8].

Кристаллы SBN и CBN с различными соотношениями Sr/Ba и Ca/Ba были выращены в Лаборатории технологии оксидных кристаллов Института Технологии Электронных материалов, г. Варшава, под руководством Т. Łukasiewicz.

Для кристаллов SBN номинальная концентрация стронция в растворе составляла 26, 35, 50, 61 и 75 %. Реальный состав кристаллов контролировался

методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES). Выращенные кристаллы имеют химическую формулу $Sr_{0.35}Ba_{0.65}Nb_2O_{6.0}$, $Sr_{0.40}Ba_{0.60}Nb_2O_{6.0}$, $Sr_{0.51}Ba_{0.49}Nb_2O_{6.0}$, $Sr_{0.59}Ba_{0.38}Nb_2O_{5.97}$, и $Sr_{0.72}Ba_{0.28}Nb_2O_{6.0}$. Различия в номинальной и реальной концентрациях стронция представлены в таблице 1.

Таблица 1.1

Обозначение	Номинальная концентрация стронция в растворе	Реальное содержание стронция в кристалле
SBN 26	26%	35%
SBN 35	35%	40%
SBN 50	50%	51%
SBN 61	61%	60%
SBN 70	70%	72%

Уникальный набор свойств кристаллов SBN обусловлен особенностью кристаллической структуры. Кристаллы SBN принадлежат к классу кислородно–октаэдрических сегнетоэлектриков со структурой типа тетрагональной калий вольфрамовой бронзы [1]. В основе этой структуры лежит трехмерная сетка октаэдров NbO_6 , соединенных таким образом, что вершины образуют чередующиеся тетра- и пенто- циклы. Структурная формула соединения с учетом пустот и неэквивалентностью октаэдров может быть записана в виде $(A1)_2(A2)_4(C)_4(B1)_2(B2)_8O_{30}$. В каналах (A1), имеющих квадратное сечение, расположены атомы стронция (Sr). Вероятность их нахождения в этих позициях для структур, имеющих соотношение Sr/Ba в диапазоне $0,33 < x < 0,75$ составляет $\sim 72,0\%$. [8, 17]. Неоднородное распределение ионов Sr и Ba в пятиугольной позиций (A2) в кристаллической решетке вызывает определенное структурное разупорядочение, нарушая тем самым трансляционную инвариантность решетки и определяет характеристики релаксорного фазового перехода [17].

Согласно температурным исследованиям диэлектрической проницаемости (рис 1.1), полученным на разных частотах, кристаллы SBN с $x \geq 0.5$ обладают релаксорными свойствами, тогда как образцы с $x < 0.5$ не являются релаксорами [8]. Причем, если для образцов с $x = 0.5$ смещение положения максимума температурной зависимости диэлектрической проницаемости слабо зависит от частоты измеряемого поля (рис.1.2) и его можно отнести к сегнетоэлектрику–релаксору достаточно условно, то при увеличении x , эта зависимость проявляется значительно сильнее.

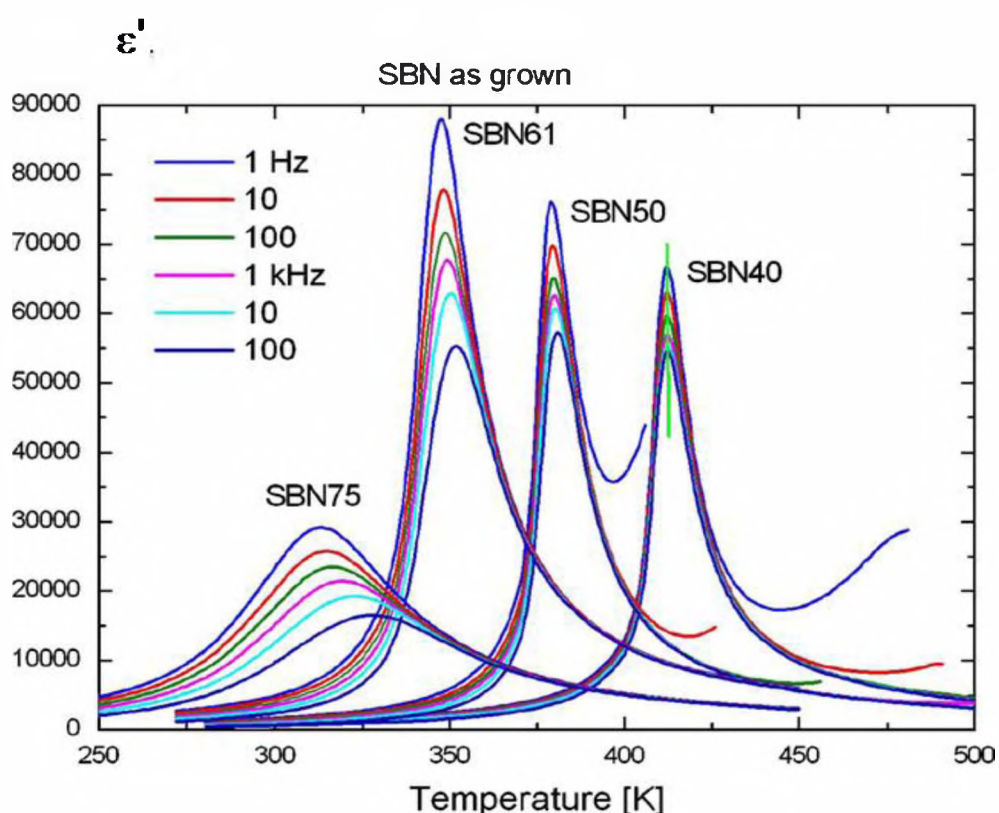


Рис. 1.1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов SBN измеренные на разных частотах. Значение « x » соответствует номинальному вхождению стронция [8]

Поскольку для кристалла SBN61 реальный кристалл имеет химическую формулу $\text{Sr}_{0.59}\text{Ba}_{0.38}\text{Nb}_2\text{O}_{5.97}$, где $0,59+0,38 < 1$, то в этом случае имеет место структура с дополнительными вакансиями по катионам A , которую в первом приближении можно считать SBN с $x=0,61$.

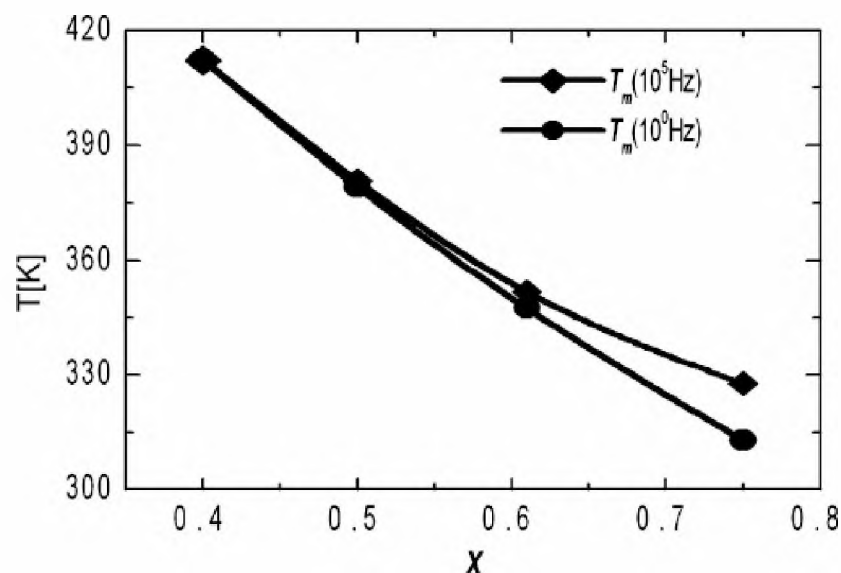


Рис. 1.2. Зависимость температуры максимума диэлектрической восприимчивости кристаллов SBN в зависимости от состава и частоты [8]

В работе при представлении результатов приведены номинальные концентрации стронция.

В отличие от монокристаллов SBN, выращиваемых в широком диапазоне x [1, 8], материал CBN существует в кристаллической фазе только в достаточно узком интервале $0.2 < x < 0.4$ [12]. Поэтому исследовались монокристаллы CBN выращенные из расплава с номинальной концентрацией кальция 28% (CBN28), 30% (CBN30) и 32% (CBN32). Согласно исследованиям температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, проведенных на разных частотах измеряемого электрического поля (рис.1.3), эти материалы не обладают релаксорными свойствами.

Исследуемые в работе сигнетоэлектрические монокристаллы $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с примесями Eu(2000 ppm) и Rh(2000 ppm) (концентрация примесей соответствует расплаву, из которого производится рост кристаллов, $1\text{ ppm} = 10^{-4} \text{ at. \%}$) были выращены в университете г. Оснабрюк, Германия под руководством профессора С. Капхана.

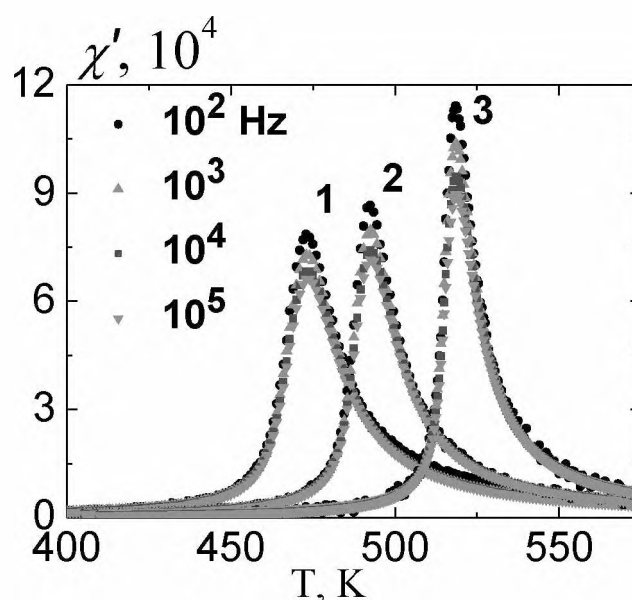


Рис. 1.3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов CBN измеренные на разных частотах. Кривые 1 – CBN32, 2 – CBN30, 3– CBN28

Все исследуемые образцы представляли собой пластинки полярного среза.

1.2. Структура типа калий-вольфрамовой бронзы

Одним из наиболее распространённых типов кислородно-октаэдрных структур сегнетоэлектриков, после структуры перовскита, является структура типа вольфрамовой бронзы. Такие соединения распространены не только для вольфрама, все эти структуры имеют дефицит кислорода. Их общая формула имеет вид $A_sB_kO_x$. Размеры иона A и значение x определяют симметрию кристалла, которой может относиться к кубической, гексагональной, тетрагональной, или моноклинной сингонии [18 – 21].

Большинство известных сегнетоэлектриков, со структурой типа вольфрамовой бронзы относятся к тетрагональной сингонии [18 – 21]. Все они являются твёрдыми растворами, по крайней мере двух компонент. Их общая формула $(A1)_2(A2)_4C_4B_{10}O_{30}$ или $(A1)_2(A2)_4B_{10}O_{30}$. Для этой структуры характерно объединение кислородных октаэдров связанных вершинами между собой сложным образом, таким, что они образуют три типа открытых каналов:

пятиугольные, квадратные и треугольные [21–24]. Обычно два из этих типов каналов содержат катионы A1 и A2, как показано на рисунке 1.4. Позиции A1, A2 и C могут занимать различные катионы. Позицию B чаще всего занимают ионы Nb^{5+} или Ta^{5+} , которые, как правило, располагаются внутри кислородных октаэдров. Положение C может занимать только ионы небольшого радиуса, поэтому оно чаще всего не занято. Общая формула ниобатов со структурой типа тетрагональных вольфрамовых бронз соответственно имеет вид $(\text{A1})_2(\text{A2})_4\text{C}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ [24].

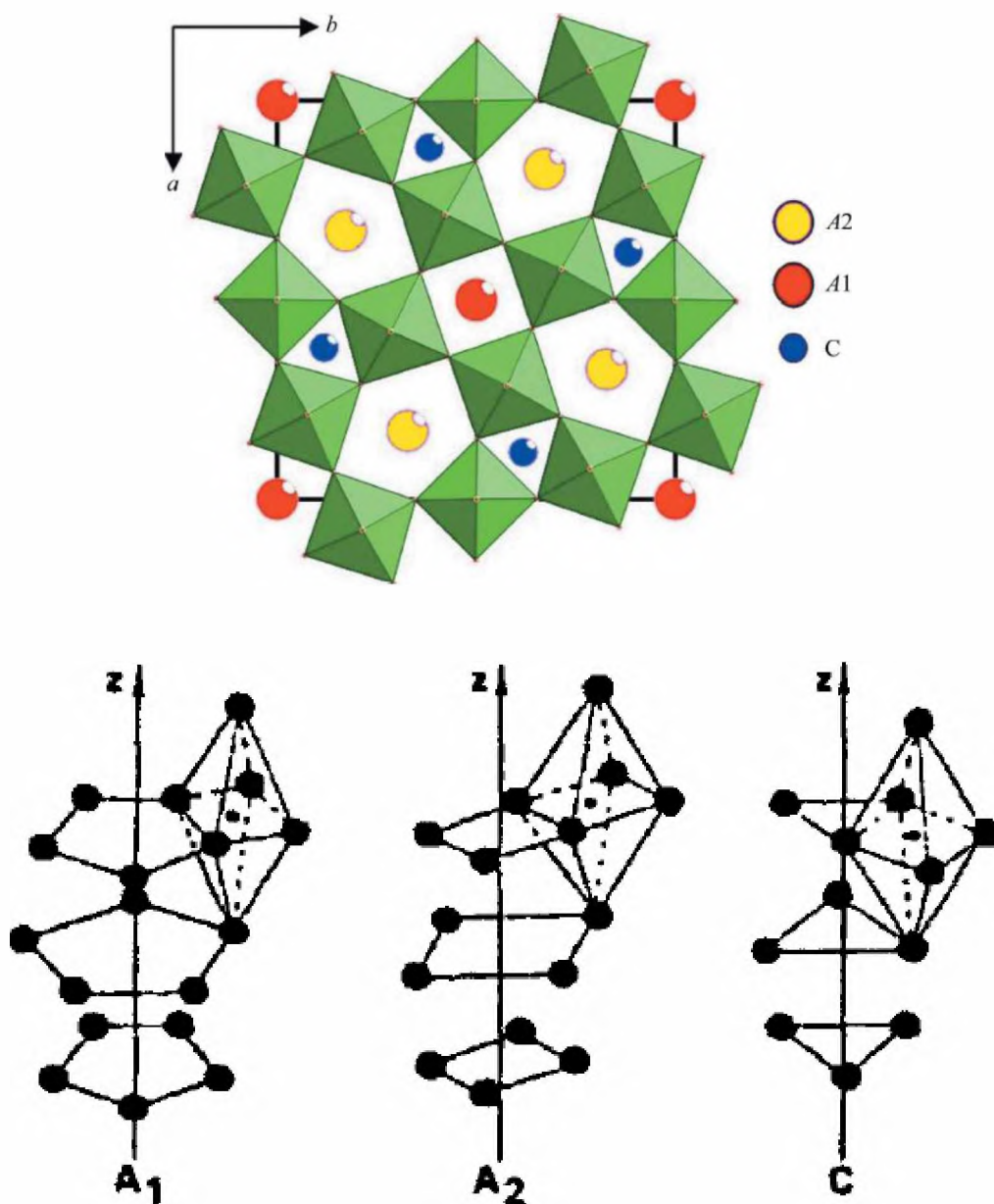


Рис.1.4. Проекция структуры типа тетрагональной вольфрамовой бронзы на ось (001) [22].

1.3. Релаксорные свойства сегнетоэлектрических материалов

Различие между сегнетоэлектриками–релаксорами и обычными сегнетоэлектриками в первую очередь проявляется в поведении температурной зависимости диэлектрической проницаемости и спонтанной поляризации в районе фазового перехода (рис. 1.5) [25–29]. Так, если у обычных фазовых переходов при $T=T_c$ спонтанная поляризация $P(T)$ обращается в нуль, а диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(T)$ стремится к бесконечности (рис.1.5а), то при размытии фазового перехода поляризация изменяется постепенно, а максимум диэлектрической проницаемости имеет значительное уширение (рис.1.5б). При этом $T_{m\varepsilon} \neq T_0 \neq T_p$, где $T_{m\varepsilon}$ - температура максимума диэлектрической проницаемости; T_0 – температура, при которой поляризация обращается в нуль; T_p - температура, при которой наблюдается максимум пироккоэффициента $\gamma = \partial P(T) / \partial T$, т.е. когда скорость изменения поляризации с изменением температуры максимальна. Первый тип фазового перехода свойственен в первую очередь кристаллическим сегнетоэлектрикам, второй, системам представляющим собой твердые растворы (чаще всего – сегнетоэлектрической керамике).

У сегнетоэлектриков–релаксоров, помимо размытия фазового перехода, и температура максимума диэлектрической проницаемости зависит от частоты электрического поля, при которой проводятся измерения [25–27]. В общем случае она не совпадает ни с температурой максимума пироккоэффициента, ни с температурой максимума диэлектрических потерь, как в обычных сегнетоэлектриках (рис.1.5в). Спонтанная поляризация, как и в случае простого размытия фазового перехода, меняется медленно при прохождении через область Кюри. В ряде случаев характер и вид температурной зависимости поляризации зависит от метода ее измерения. На рис.1.5в P – поляризация, получаемая из пирозлектрических измерений, это, по сути среднее значение поляризации, не учитывающее флуктуаций поляризации; P_{RMS} - поляризация, измеряемая (независимо) по температурной зависимости теплового

расширения или по температурной зависимости показателя преломления, представляет собой полную поляризацию при заданной температуре (с учетом флуктуаций).

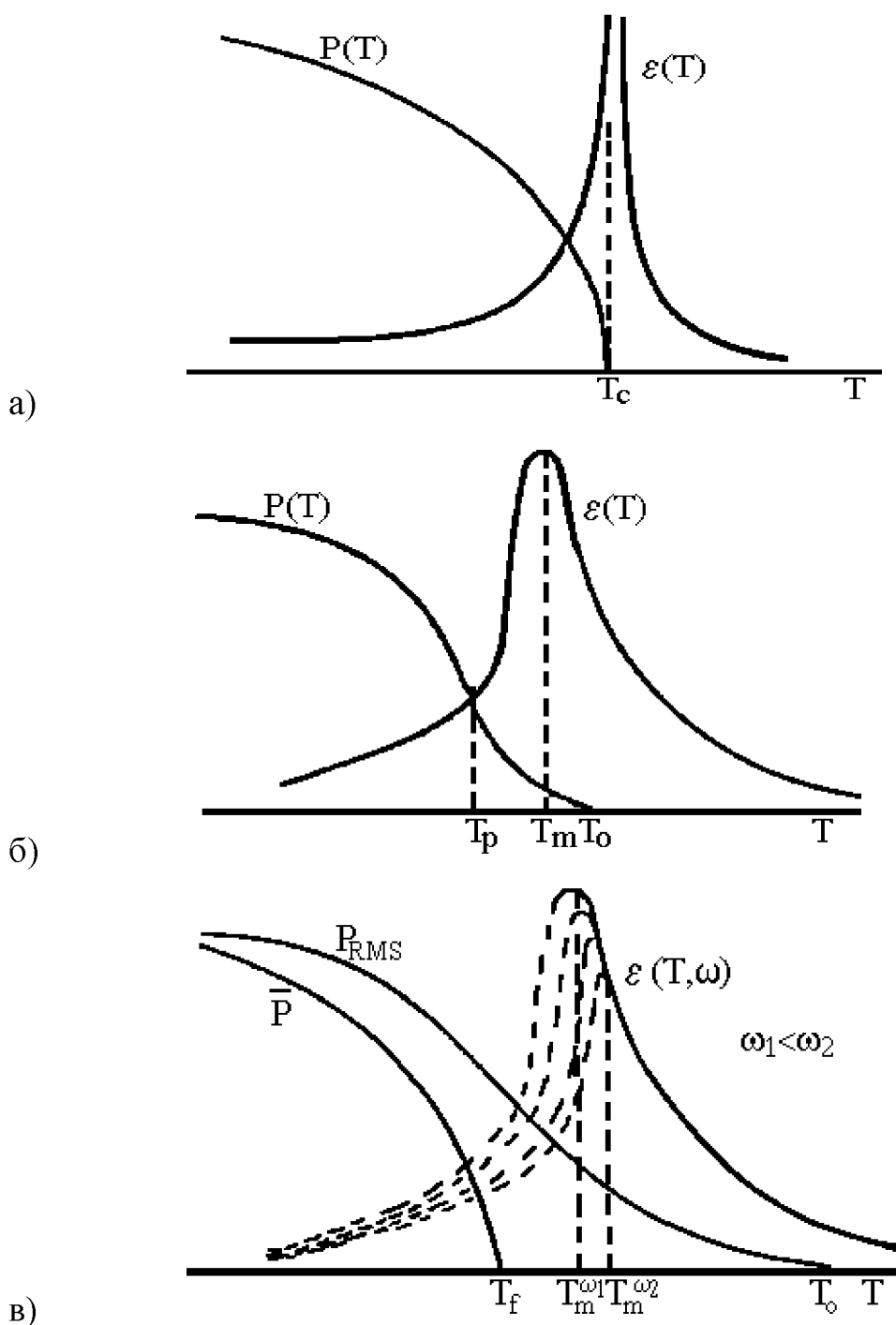


Рис. 1.5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и поляризации сегнетоэлектриков с “острым” фазовым переходом (а); с размытым фазовым переходом (б) и сегнетоэлектриков-релаксоров (в) [26]

За подобное поведение диэлектрической проницаемости у сегнетоэлектриков–релаксоров, в первую очередь ответственен структурный беспорядок в системе твердого раствора [25–28]. Сегнетоэлектрики, обладающие релаксорными свойствами, принадлежат к двум семействам структур: перовскиты со сложной структурой $(A(B_1, B_2)O_3)$ и структуры типа тетрагональной вольфрамовой бронзы $((A_1)_2(A_2)_4B_{10}O_{30})$ [25–27]. Их главная структурная особенность – случайное распределение по объему кристалла ионов, занимающих эквивалентные позиции в кристаллической решетке (рис. 1.6). Если у кристаллов со структурой семейства перовскитов, разупорядочение обусловлено тем, что позицию **B** могут занимать ионы разного типа, то у структуры тетрагональной вольфрамовой бронзы позицию **A1** занимает ион замещающего состава (рис. 1.4), и только позицию **A2** занимают ионы разного типа. В случае, когда ионы основного и замещающего состава будут располагаться в кристаллической решетке упорядоченно (рис.1.6), фазовый переход будет обычным (рис. 1.5,а) [25].

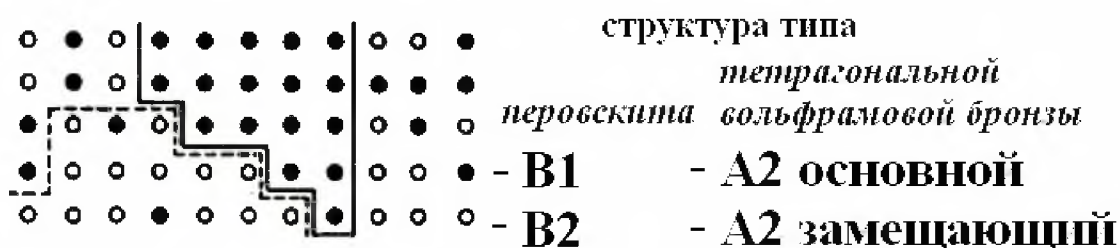


Рис. 1.5. Схематическая иллюстрация случайного распределения ионов основного и замещающего состава в структуре тетрагональной вольфрамовой бронзы.

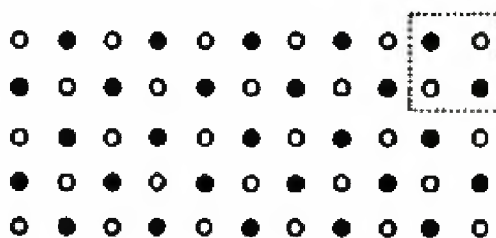


Рис. 1.6. Схематическая иллюстрация упорядоченного распределения ионов основного и замещающего состава

В ряде работ [30 – 34] обсуждается роль высокотемпературного отжига вещества в процессе упорядочения атомов в решетке. При этом, как отмечается авторами [33, 34], существует возможность в процессе отжига изменения типа фазового перехода с релаксорного на «классический».

Основной причиной релаксорных свойств у сегнетоэлектриков со структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы, на настоящий момент считается наличие полярных нанообластей, окруженных неполярной фазой (второй название данных областей, широко используемое в литературе – полярные кластеры), которые существуют выше температуры максимума диэлектрической проницаемости [25, 28, 34–38]. Эти области хаотически распределены по объему. Они имеют произвольные формы и дипольные моменты. Локальные температуры Кюри, при которых происходит возникновение каждой отдельно взятой полярной области также различны [28]. Существование полярных областей приводит к возникновению механических искажений атомных плоскостей и элементарных ячеек в кристаллической структуре сегнеторелаксора (рис. 1.7).

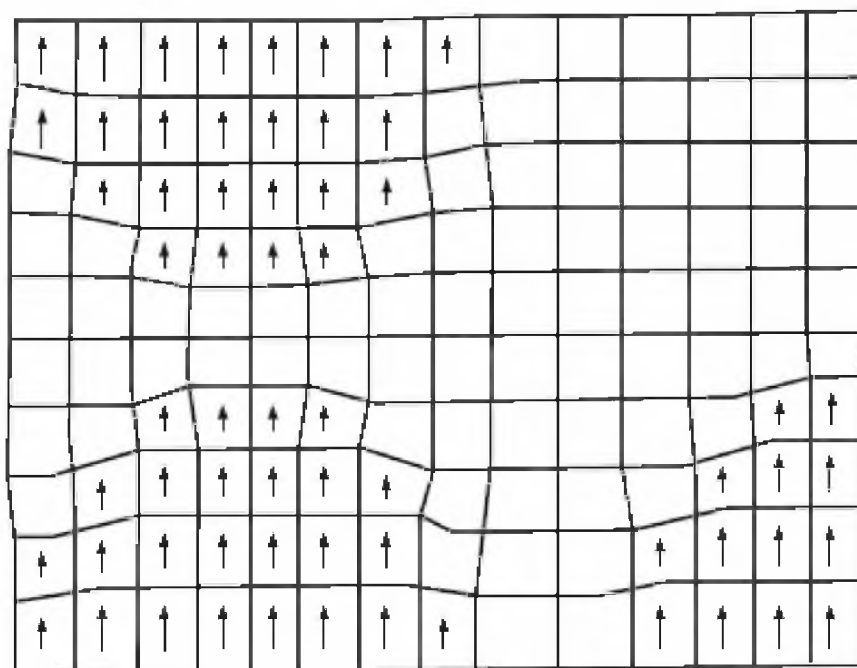


Рис. 1.7. Схематическое изображение искажений элементарных ячеек в сегнеторелаксорах [28].

В сегнетоэлектрической фазе полярные области сегнетоэлектрика–релаксора в неполярной матрице часто интерпретируются как микродоменная структура, в противовес макроскопической доменной структуре «классического» сегнетоэлектрика [39]. Взаимодействие полярных областей в большой степени зависит от направления температурного воздействия (нагрев или охлаждение), которому подвергается образец сегнеторелаксора. Так, при охлаждении из параэлектрической фазы без воздействия постоянного электрического поля, для создания сегнетоэлектрического состояния необходимо возникновение зародыша сегнетоэлектрической фазы. В «классическом» сегнетоэлектрике такой зародыш будет увеличиваться до слияния с другими зародышами, до возникновения в образце полярного состояния. В релаксоре зародыш растет до возникновения полярной фазы, дальнейший рост зародыша затруднен из-за деформаций элементарных ячеек, поскольку знак деформации неполярной фазы противоположен деформации полярной фазы. Таким образом в образце возникает субмикрополярное состояние [39] (рис.1.8,а), т.е. фазовый переход осуществляется не в макродоменное состояние, а в «многокластерное» (рис. 1.8,б), в котором происходит слияние полярных областей с одинаковым направлением спонтанной поляризации. Если затем, при комнатной температуре образец поляризовать в сильном электрическом поле, то он переходит в макродоменное состояние, но при этом сохраняются отдельные кластеры (островки) несегнетоэлектрического состояния (рис.1.8,в). В процессе нагрева кристалла, находящегося в многокластерном состоянии происходит распад кластеров и образование субмикрополярного состояния. Поскольку макродоменное и субмикрополярное состояния энергетически различны, нагрев кристалла в макродоменном состоянии может приводит к «затягиванию» состояния с макроскопической поляризацией в параэлектрическую фазу. Автор [39] также отмечает, что у поляризованого сегнето-электрика–релаксора субмикрополярное состояние может восстановиться после воздействия сильного переменного поля вдоль полярного направления.

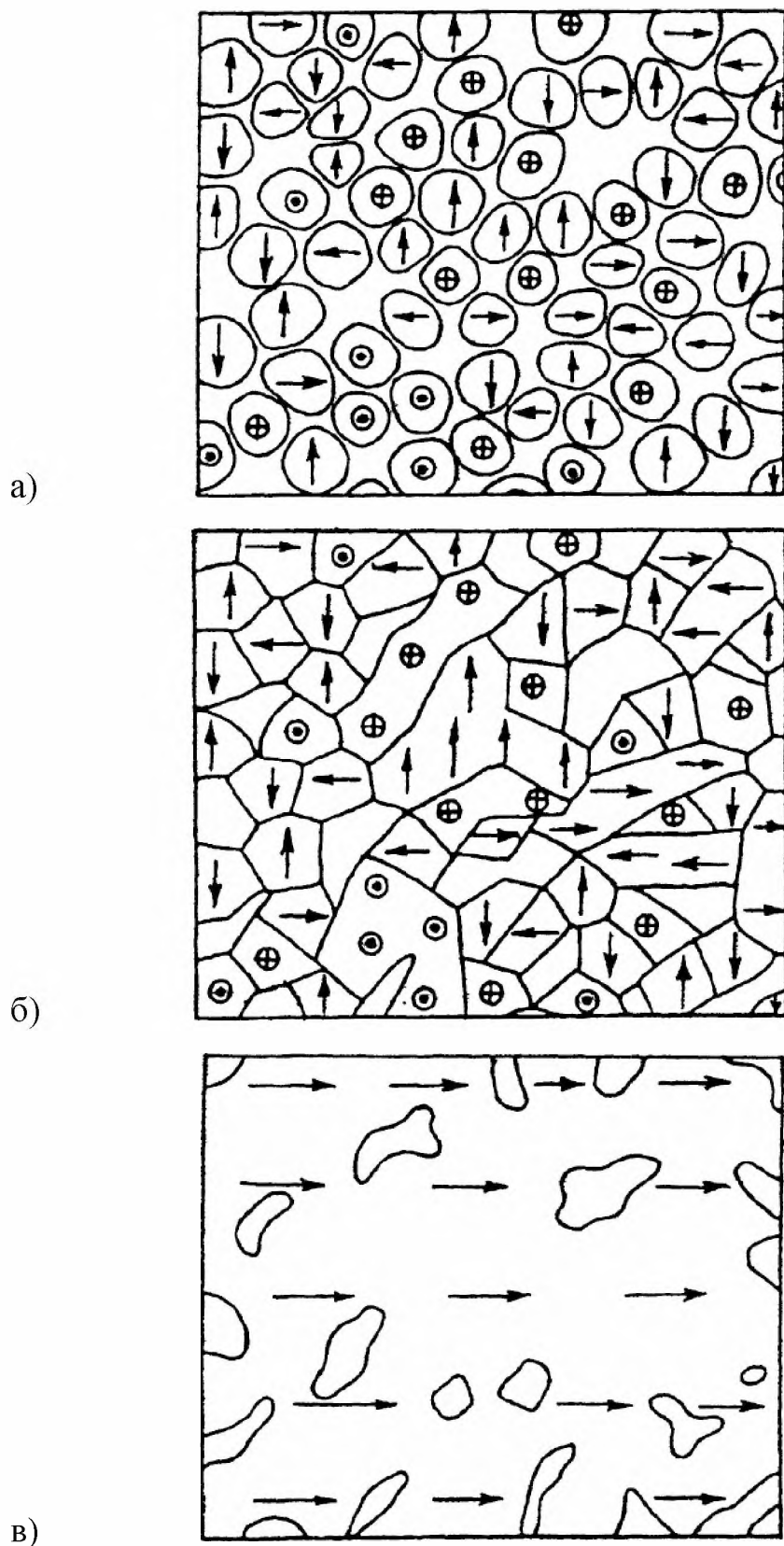


Рис. 1.8. Схематическое изображение различных поляризационно-деформационных состояний кристалла с релаксорным сегнетоэлектрическим фазовым переходом [39]. а – субмикрополярное состояние, б – многокластерное состояние, в – макродоменное состояние.

В последнее время в литературе, посвященной сегнетоэлектрикам–релаксорам, широко обсуждается модель случайных полей (Random field) [27, 34–36, 40, 41, 53]. Изначально она была предложена для описания разупорядочения анизотропии в антиферромагнетиках [41], значительно позже стала использоваться для описания сегнетоэлектриков–релаксоров. Данный подход позволяет использовать для релаксоров модель спиновых стекол. С использованием теории случайных полей, в частности показано, что дисперсия диэлектрической проницаемости релаксоров подобна дисперсии, наблюдаемой у дипольных стекол [34]. Для описания разупорядочения структуры в теории случайных полей используется модель Изинга, дополненная уравнениями гамильтонианов, отдельно описывающих атомы основного состава и атомы замещения. В случае сегнетоэлектриков в уравнении, описывающем систему спиновых стекол, учитывают также формы случайных взаимодействий, получаемые суммированием всех случайных расположений ионов в положениях А2 (для структуры типа тетрагональной вольфрамовой бронзы) или В (для структуры сложного перовскита) [34].

Не смотря на длительное применение для описания магнетиков, механизм случайного поля был признан для описания поведения сегнетоэлектриков–релаксоров только после того, как было экспериментально показано наличие пинниговых особенностей в температурном поведении релаксоров [36]. Существование полярных областей было подтверждено в экспериментах по рассеянию нейтронов [42]. Эти области существуют выше температуры максимума диэлектрической проницаемости (T_m) и до температуры, называемой температурой Берна (T_d) (Burns temperature) [43, 44]. Эти области растут с уменьшением температуры соответственно с увеличением корреляционной длины. В экспериментах по рентгеновскому и Рамоновскому рассеянию [45–47] была обнаружена промежуточная температура (T_L): $T_m < T_L < T_d$. Физический смысл, приписываемый этой температуре – стабилизация полярных нанобластие в процессе охлаждения. Также было показано, что при этой температуре существуют аномалии деформаций [48],

связанные с локальными фазовыми переходами, происходящими в полярных нанообластях. При этом, как правило, сами температуры локальных фазовых переходов (T^*) выше T_L : $T^* > T_L$.

1.4. Свойства кристаллов SBN

1.4.1. Кристаллическая структура кристаллов SBN

Кристаллы на основе твердых растворов ниобата бария-стронция $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$, как уже упоминалось ранее, относятся к классу кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков с открытой структурой тетрагональной калий-вольфрамовой бронзы. Основу такой структуры составляет трехмерная сетка октаэдров NbO_6 , сцепленных вершинами таким образом, что образуются чередующиеся пятичленные и четырехчленные циклы (рис. 1.9). Пространства внутри циклов формируют три вида пустот, расположенных в структуре параллельно друг другу и тетрагональной оси c : тетрагональные (A1), пентагональные (A2) и тригональные (C).

Структурная формула соединения с учетом соотношения числа различных положений (пустот) и неравноценности октаэдров может быть записана в виде $(A1)_2(A2)_4(C)_4(B1)_2(B2)_8O_{30}$. Положения A1 с координационным числом 9 и положения A2 с координационным числом 12 могут быть заняты ионами Sr и Ba (всего пять ионов на шесть A1 + A2 положений). В средних по размеру каналах, имеющих четырехугольное сечение (A1), находятся атомы стронция Sr, которые для структур с разным соотношением Sr/Ba ($0.33 < x < 0.75$) статистически занимают свои позиции с вероятностью ~ 72.0 %. Широкие пятиугольные каналы статистически заселены атомами Ba и Sr [36, 49].

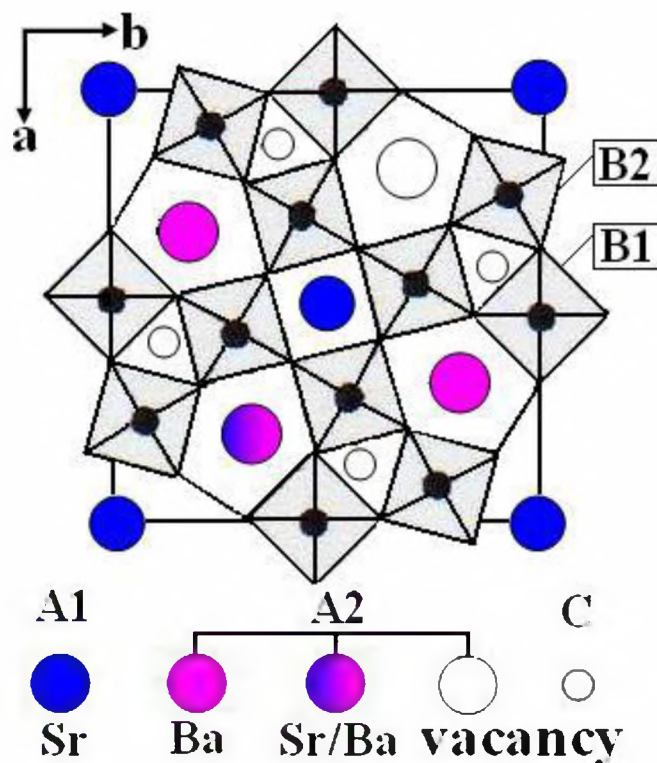


Рис.1.9. Проекция кристаллической структуры на плоскость ab [36].

Если говорить о кристаллах SBN: 0,33 [50], то катионы Sr и Ba полностью разделены: все атомы Sr находятся в четырехугольных (узких) каналах, а все атомы Ba - в пятиугольных (широких) каналах структуры. Для состава SBN:0,61, соответствующего конгруэнтному расплаву, обнаружено расщепление позиций Sr в широких каналах: атомы Sr смещены вверх и вниз по отношению к плоскостям симметрии, на которых локализованы атомы Ba, на $0,32 \text{ \AA}$ [51]. Авторы работы [52], изучая структуру кристаллов SBN:0,75, установили, что часть Sr (82,2%) статистически заселяет одну кристаллофизическую позицию в каналах A1, каналы A2 структуры заполнены на 50,3% ионами Sr и на 34,4% ионами Ba. Узкие треугольные каналы C с координационным числом 9 вакантны, что находится в соответствии с условием электронейтральности структуры. Десять NbO_6 -октаэдров, входящих в состав элементарной ячейки, содержат 8 ионов Nb в положениях B2 и 2 иона Nb в положениях B1. При этом ионы Nb лежат в горизонтальной плоскости симметрии кислородных октаэдров. Пустоты A1, A2 и C отстоят от плоскости,

заполненной ионами ниобия, на расстоянии $c/2$. Максимальные нелинейные характеристики имеют место в кристаллах с минимальным содержанием стронция.

Неоднородное распределения ионов Sr и Ba в пятиугольных позициях (A2) в кристаллической решетке вызывает определенную структурную неупорядоченность, нарушает трансляционную инвариантность решетки и определяет релаксорные характеристики фазового перехода [49]. Исследования поверхностного распределения поляризации методом PFM, показало значительное уменьшение размеров полярных областей с увеличением концентрации стронция в кристалле (рис.1.10) [35]. Как уже отмечалось выше (рис.1.1) SBN40 и SBN50 не обладают релаксорными свойствами, а SBN61 и SBN75 являются релаксорами. Таким образом, представленные на рис.1.10 изображения представляют собой макроскопическую доменную структуру для SBN40 и SBN50, и наноразмерные полярные кластеры для SBN 61 и SBN75. Как отмечают авторы [35], размеры полярных областей измельчаются с увеличением концентрации ионов Sr^{2+} .

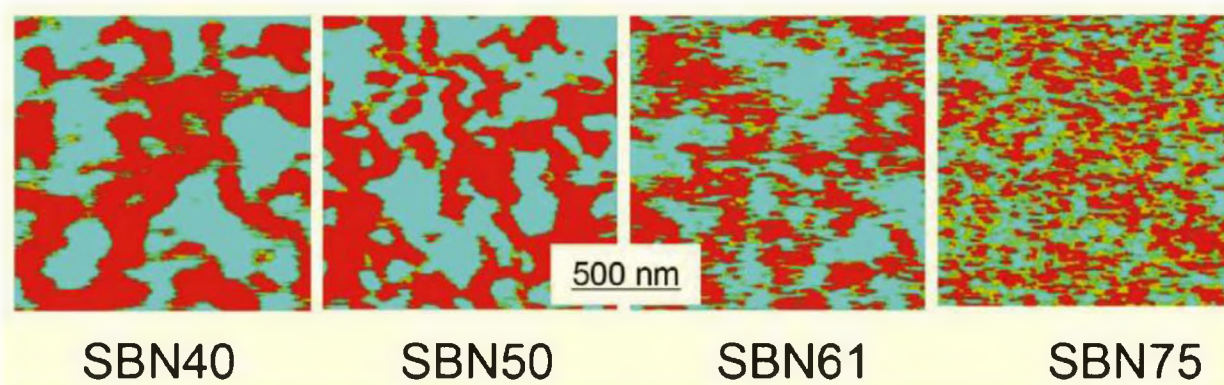


Рис. 1.10 Пространственное распределение поляризации на поверхности (001) для монокристаллов SBN разных составов [35].

Авторы [22] также показали, что размеры элементарной ячейки кристалла SBN уменьшаются с увеличением концентрации стронция (рис. 1.11).

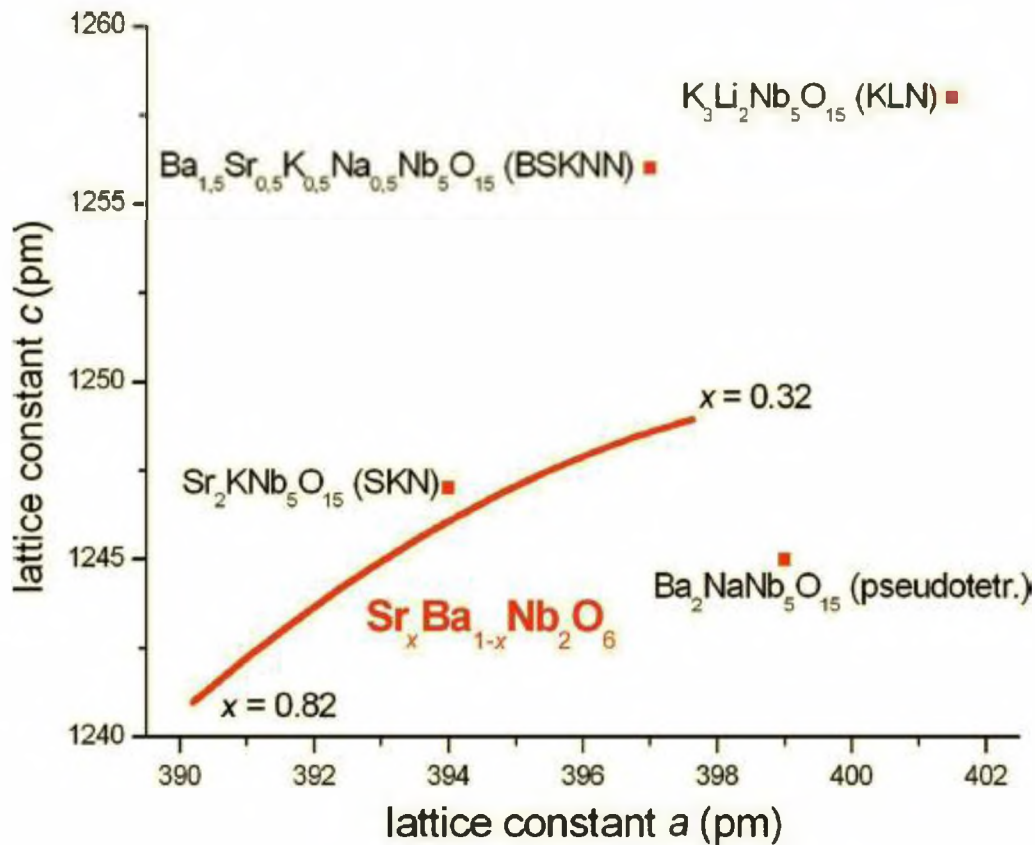


Рис. 1.11 Параметры элементарной ячейки кристалла SBN в сравнении с другими сегнетоэлектриками семейства тетрагональной вольфрамовой бронзы [22].

1.4.2. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов SBN

Кристаллы ниобата бария-стронция являются тетрагональными одноосными сегнетоэлектриками с размытым фазовым переходом [25], сопровождающимся изменением точечной симметрии $4/mmm \rightarrow 4mm$ [1]. Методом рассеяния нейтронов в работах [31, 54–56] обнаружено существование несоразмерной структуры в различных по составу кристаллах SBN в широком интервале температур: от температуры максимума диэлектрической проницаемости ($T_{m\epsilon}$) до 700К. Исследования SBN при низких температурах выявляют существование еще одного фазового перехода: из тетрагональной фазы в моноклинную (предположительно $4mm \rightarrow m$) в диапазоне 60–100 К для SBN:0.61 [57]. На это указывают экстремальные

зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь вдоль оси a (ϵ_{11} и $\text{tg}\delta_{11}$), а также пироккоэффициента γ .

SBN является релаксором в интервале концентраций $0,50 < x < 0,75$ [8, 58]. Во всей области Кюри диэлектрические свойства исключительно не линейны. Размытие фазового перехода определяется соотношением Sr/Ba, а наиболее четкий переход наблюдается для $x=0,48$ (рис 1.12) [59].

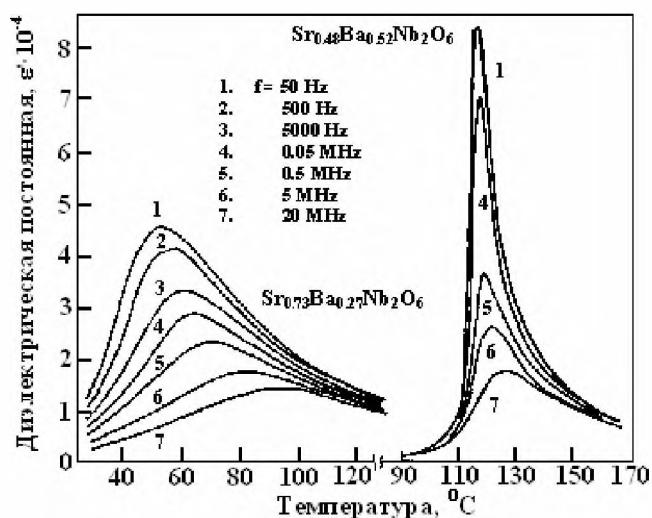


Рис. 1.12. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемой, измеренной на разных частотах [59].

Предполагается, что распределение областей с различающейся структурой по кристаллу SBN может быть причиной разброса локальных точек Кюри [25–28]. Действительная часть диэлектрической проницаемости ϵ' , как функция концентрации стронция и температуры на частоте 1 Hz, показана на рис.1.13. [59]. С увеличением концентрации Sr температура максимума диэлектрической проницаемости $T_{m\epsilon}$ понижается ($\sim 200^\circ\text{C}$ для $x=0,25$; 128°C для $x=0,5$; 80°C для $x=0,61$; 56°C для $x=0,75$) [59, 8] и значение ϵ_{33} при комнатной температуре возрастает [60]. Усиление релаксорных свойств с увеличением содержания Sr, несомненно, отражает увеличение разупорядочения структуры [59].

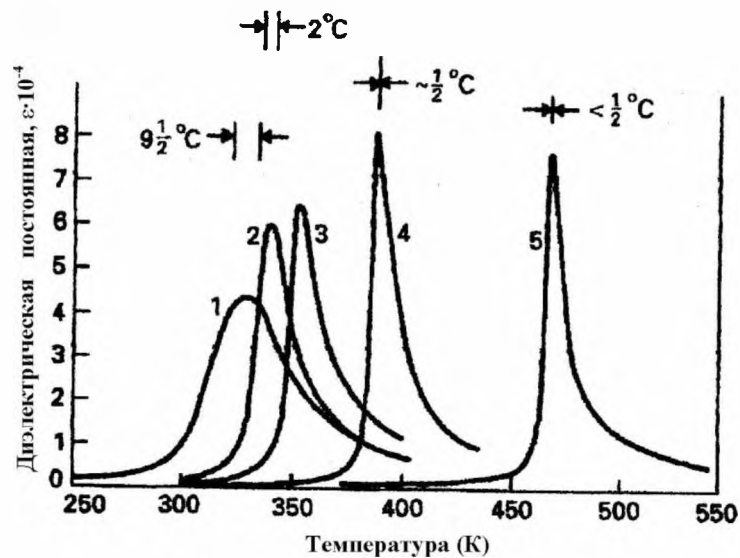


Рис. 1.13. Диэлектрическая проницаемость монокристалла $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, измеренная на частоте 1 Гц, как функция температуры и концентрации Sr: 1 – $x=0.73$, 2 – $x=0.67$, 3 – $x=0.60$, 4 – $x=0.48$, 5 – $x=0.25$. Область Кюри показана над пиками ϵ [59].

Релаксация диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектриках типа вольфрамовой бронзы описывается соотношением Фогеля-Фулчера [61–63].

$$w = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \exp \left[\frac{-E_a}{k(T - T_f)} \right], \quad (1.1)$$

где E_a – поле активации, k – постоянная Больцмана, w – частота измерений, τ_0 – постоянная времени, T_f – температура перехода в стеклоподобное состояние или температура замерзания.

Важно отметить, что максимальное значение ϵ вдоль полярного направления (001) примерно в 100 раз больше, чем вдоль оси a (100). Анизотропия ϵ связана с анизотропией доменной структуры, по-видимому, с формами наблюдающихся иглообразных нанодоменов [58, 62].

Для кристаллов SBN выполняется закон Кюри-Вейсса [62, 64], и это является важным отличием их от других релаксорных сегнетоэлектриков. Приведем данные для кристалла SBN61, полученные в работе [64]. Обратная проницаемость имеет линейную зависимость:

$$\varepsilon_{33} = \frac{C_3}{T - \theta_3} \quad (T > \theta_3) \quad \varepsilon_{33} = \frac{C_{3f}}{\theta_{3f} - T} \quad (T < \theta_{3f}), \quad (1.2)$$

где в параэлектрической фазе $C_3 = 4,1 \cdot 10^5$ К и $\theta_3 = 75^\circ\text{C}$, а в сегнетоэлектрической фазе $C_{3f} = 4,5 \cdot 10^5$ К и $\theta_{3f} = 69^\circ\text{C}$. Значения константы Кюри практически не зависят от содержания стронция [62]. Общие свойства диэлектрической проницаемости предполагают фазовый переход, близкий ко II роду; тот факт, что $\theta_{3f} \neq \theta_3 \neq T_C$, по мнению авторов [64], вызван конечным распределением температур фазового перехода в кристаллах SBN. Выполнимость закона Кюри-Вейсса, по данным [26], может указать на то, что в SBN не существует корреляций между полярными нанобластями при температурах, значительно больших температуры максимума диэлектрической проницаемости.

Величина поляризации, определенная квазистатическим методом, уменьшается с увеличением концентрации Sr (рис.1.14), а температура, при которой поляризация исчезает, смещается в область низких температур [59].

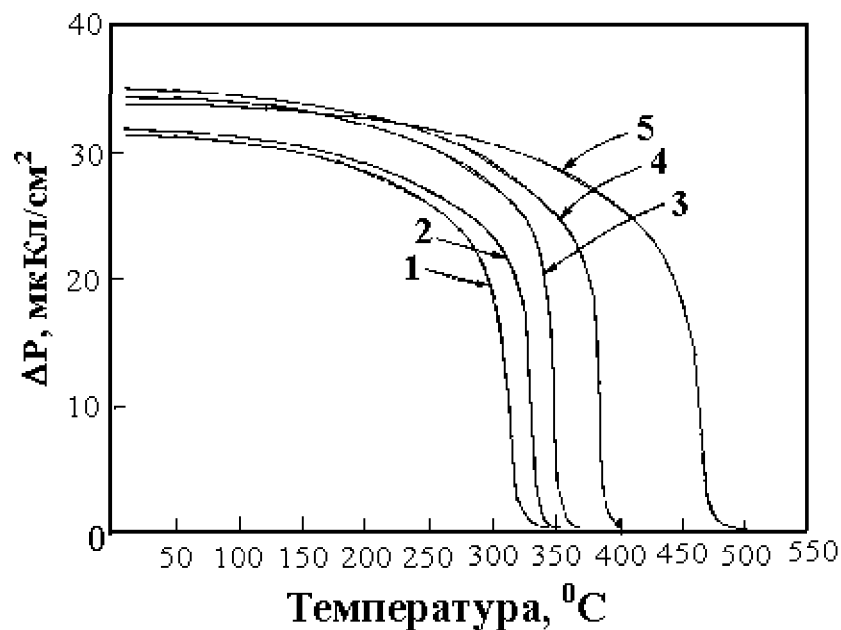


Рис. 1.14. Изменение температурной зависимости поляризации $[\Delta P]_T$ кристаллов $S_xB_{1-x}Nb_2O_6$, измеренное квазистатическим методом, с ростом концентрации Sr: 1 – $x=0.73$, 2 - $x=0.67$, 3 – $x=0.60$, 4 – $x=0.48$, 5 – 0.25. [59].

Температурные зависимости пироэлектрического тока, измеренные динамическим методом для пяти различных по составу кристаллов SBN [59] представлены на рис.1.15.

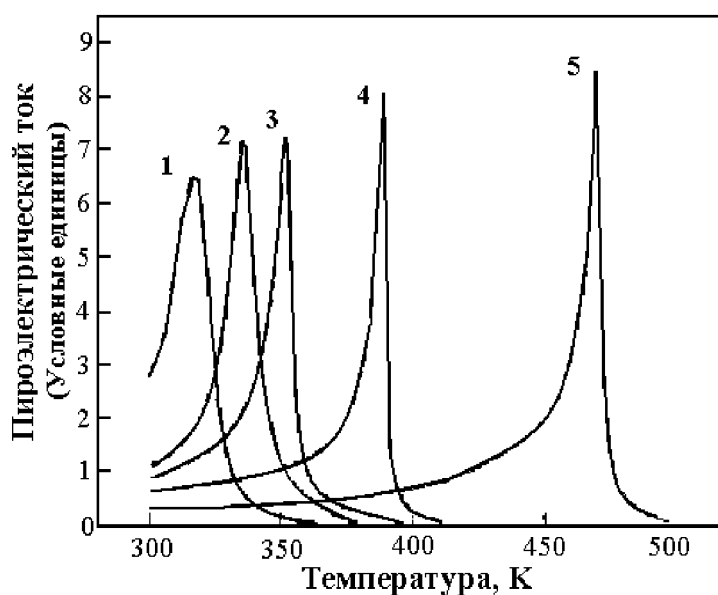


Рис.1.15. Пироэлектрический ток, как функция температуры, для различных по составу кристаллов $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_3$: 1 – $x=0.73$, 2 - $x=0.67$, 3 – $x=0.60$, 4 – $x=0.48$, 5 – 0.25. [59].

1.4.3. Процессы переключения кристаллов SBN

Поскольку, как было отмечено в работе [39], воздействие переменных полей оказывает существенное влияние на состояние полярных нанокластеров, то исследования процессов переключения в релаксорных сегнетоэлектриках имеет особый интерес. Диэлектрический гистерезис различных составов кристаллов SBN в переменных электрических полях изучался многими авторами [38, 62, 65–73].

В работе [38] показано, что динамика петель диэлектрического гистерезиса кристаллов SBN отличается от динамики петель в модельных сегнетоэлектриках (рис.1.16). Петли гистерезиса имеют нестандартный вид, а первые циклы у всех разомкнуты. Воспроизводиться петли начинают только после нескольких циклов переключения. Аномальное поведение петель

диэлектрического гистерезиса кристаллов SBN авторами [38] связывается с размытием по температуре максимума диэлектрической проницаемости.

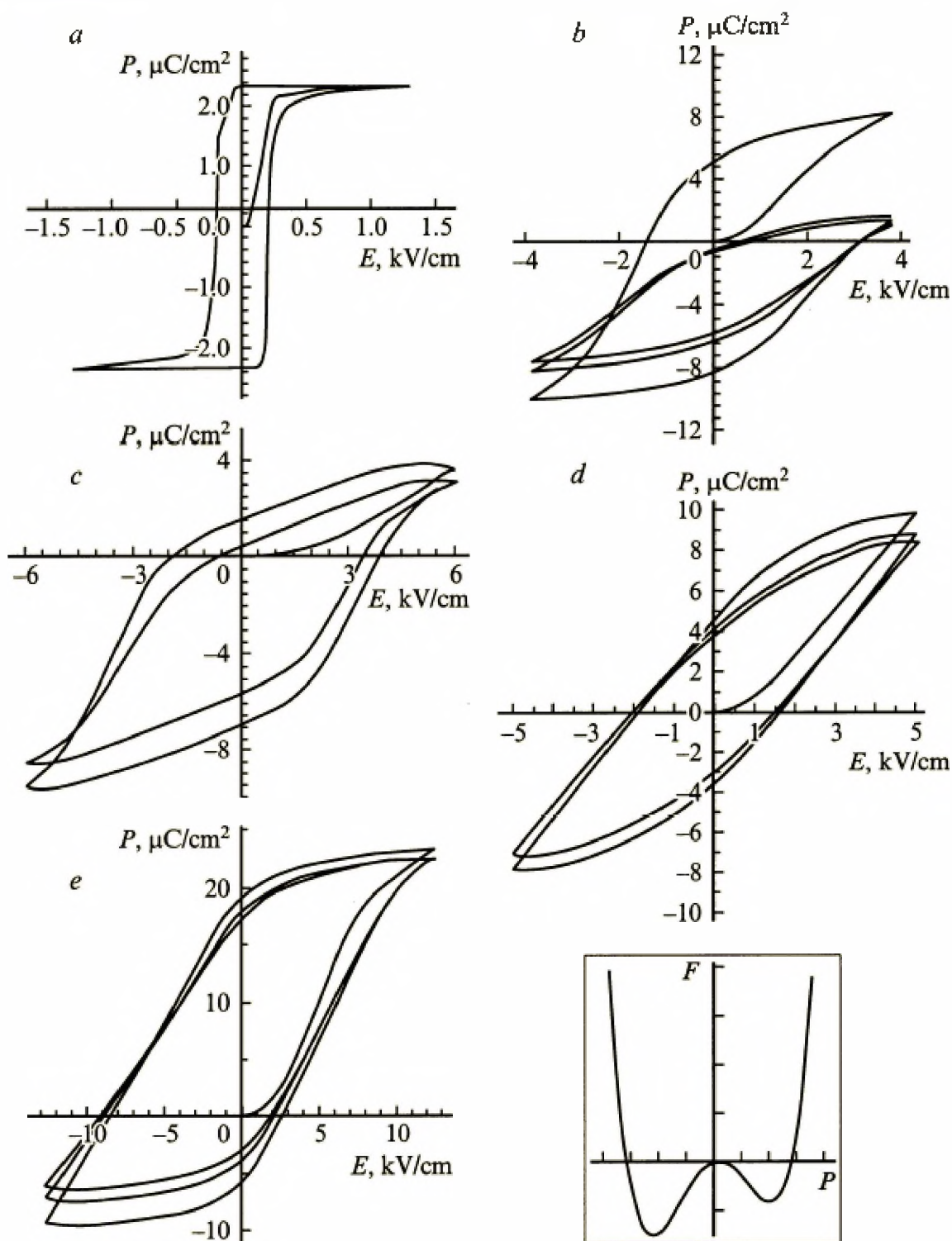


Рис. 1.16. Квазистатические петли диэлектрического гистерезиса кристаллов ТГС (а), SBN:(La+Ce) (b), SBN:Nd (c), SBN:Cr (d), PMN (e) при температурах 293, 274, 273, 206 и 210 К соответственно. На вставке – локальная свободная энергия как функция поляризации [38].

Исследование петель диэлектрического гистерезиса на частоте 50 Гц, показало, что у кристаллов SBN61 существует порог внешнего поля 4,4 кВ/см, при достижении которого наблюдается резкий рост величины поляризации и уменьшение коэрцитивного поля [68, 72, 73]. Такое anomальное поведение петли диэлектрического гистерезиса, автор [72] связывает с поведением диэлектрической проницаемости в переменных электрических полях, а именно: увеличение значения диэлектрической проницаемости от 10^3 (в поле напряженностью 0,8 кВ/см) до 10^4 (в поле 4,8 кВ/см).

В работах [68, 72] также показано, что петля диэлектрического гистерезиса для SBN61 вырождается в эллипс потерь при температуре порядка 60°C, что авторами объясняется резким увеличением проводимости данного материала (рис. 1.17).

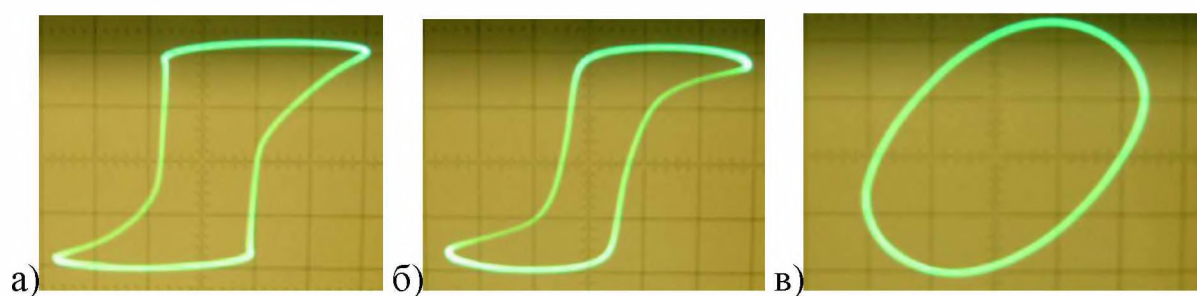


Рис. 1.17 Петли диэлектрического гистерезиса в беспримесном кристалле SBN при температурах 35°C (а), 52°C (б) и 65°C (в) [72].

Авторами [81] отмечено наличие явления эффекта усталости у кристаллов SBN, что проявлялось в деградации петель гистерезиса при последовательных циклах переключения.

1.4.4. Доменная структура кристаллов SBN

Доменную структуру кристаллов SBN исследуют различными методами: атомно-силовой микроскопией [75, 76], сканирующей электронной микроскопией [77], рентгеновской топографией [78], химическим травлением [74, 79] и оптическими методами [80]. Исследование структуры кристаллов

SBN:0,61 методом травления показало наличие как доменов, так и дефектов, связываемых с нарушением состава кристаллов (рис. 1.18). На беспримесных образцах SBN:0,61 доменная структура проявляется в виде так называемых шахматных фигур, равномерно распределенных по поверхности кристалла (рис. 1.18). При более подробном исследовании этих фигур было установлено, что они состоят из большого количества микродоменов. Исследование двумерных сечений статической доменной структуры оптическими методами [80] выявило специфику доменной структуры во всех составах этого кристалла – существование длинных (иглообразных) доменов с поперечным сечением ~ 10 мкм и длиной ~ 1 мм (рис.1.19).

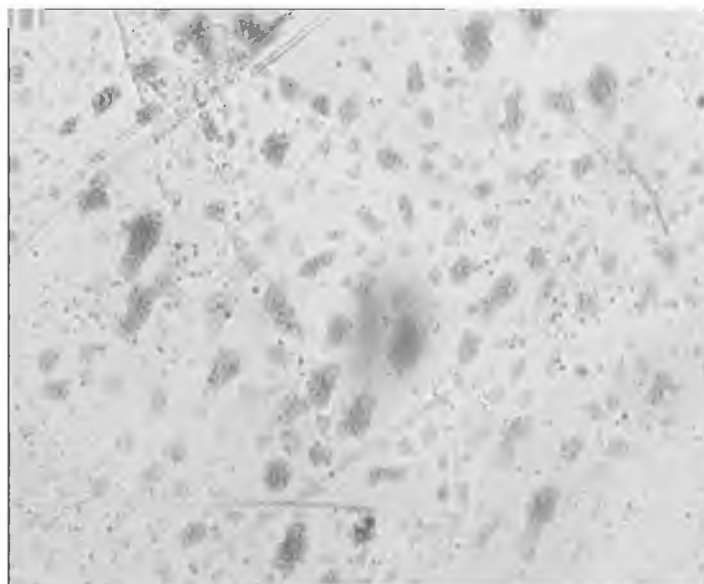


Рис. 1.18. Картина травления полярного среза монокристалла SBN61, нанесенный масштаб 10 мкм [74].

Крупную статическую доменную структуру авторы [80] охарактеризовали как четырехгранные пирамидальные иглы с углом при вершине около 0.5° , вытянутые от поверхности в глубь образца. Поперечное сечение и длина доменов составляют микроны и 0.2–1 мм, соответственно. Домены обладают сильной анизотропией формы, что, согласно авторам [80], и приводит к анизотропным макроскопическим свойствам. Иголообразная форма доменов в SBN предполагает, что трансляционная инвариантность поляризации нарушена только в плоскости a – b , но не в c направлении. Из-за

«выклинивания» доменов поверхностная и объемная доменные плотности существенно различаются; внутренний объем однородного кристалла может более устойчиво сохранять монодоменное состояние, поверхностные доменные конфигурации менее устойчивы.

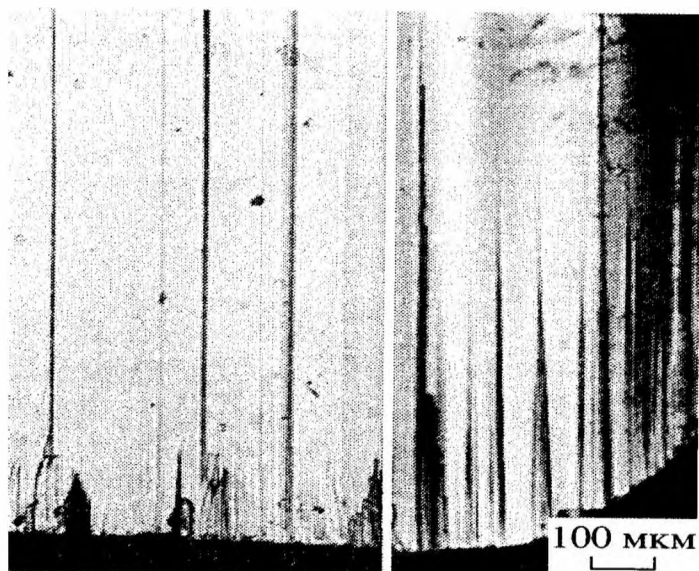


Рис. 1.19. Домены на плоскости (110) в кристалле SBN:0.61 [80].

Динамика доменов в процессе переключения имеет две стадии – быструю и медленную, причем быстрая стадия имеет порог и соответствует прорастанию игольчатых доменов вперед. Формирование доменных границ происходит с участием пьезоэффекта и упругого взаимодействия. Слоевая неоднородность способствует закреплению доменов на дефектах и препятствует монодоменизации. Эти эффекты взаимодействия доменов с реальной ростовой структурой, как и особенности их пьезоэлектрического взаимодействия, следует принимать во внимание при рассмотрении релаксорного поведения [80]. Медленная стадия переключения осуществляется посредством движения наклонных «заряженных» доменных стенок [81], а не путем бокового перемещения «незаряженных» стенок цилиндрических статических доменов, как до последнего времени считалось для сегнетоэлектриков.

Ярким проявлением релаксорных свойств SBN является существование полярных нанодоменов (рис. 1.20). Нанодоменная структура наблюдалась в работах [58, 75, 76, 82–8] PFM методом с использованием атомно-силового микроскопа в SBN.

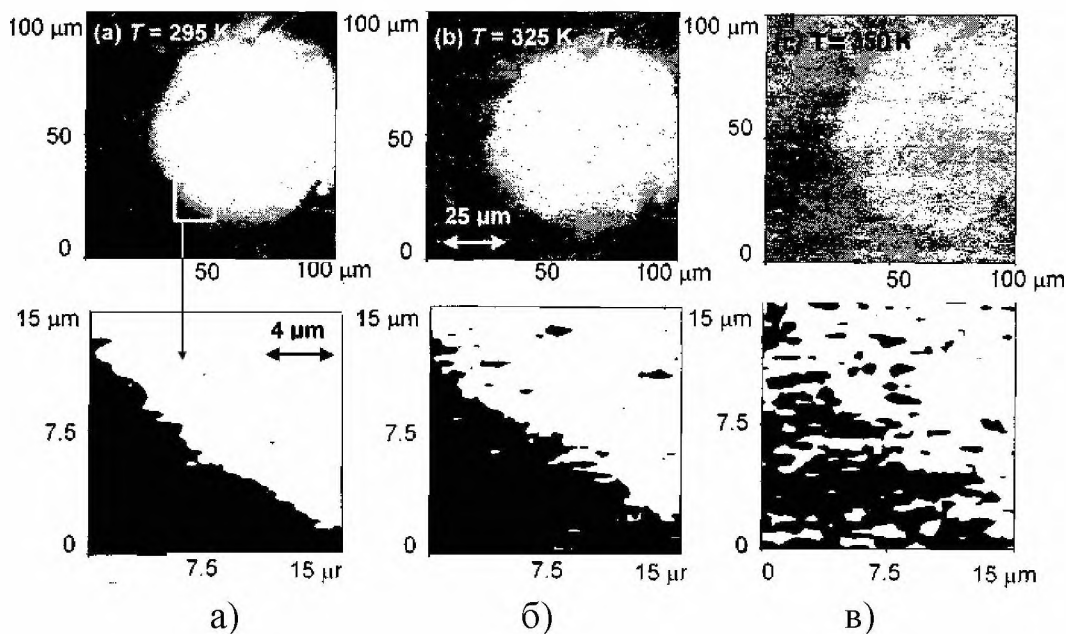


Рис. 1.20. Динамики макроскопического 180^0 домена, поляризованного противоположно окружающей матрице при температуре: а) $T=295$ К, б) $T=325$ К, в) $T=350$ К в малом масштабе (верхние рисунки) и увеличенном (нижние рисунки) [82].

На рис. 1.20 показано тепловое развитие макроскопического 180^0 домена кристалла SBN, легированного Cr (левая колонка) после нагревания от $T=295$ К до 350 К. Этот домен – остаток предшествующего процесса поляризации. Его поляризация направлена вниз в противоположном направлении нейтральной среде. Верхние рисунки представляет увеличение края домена. Как показано авторами [82] ниже $T_{m\epsilon} = 320$ К доменная стенка довольно гладкая и хорошо определена, при нагревании выше $T_{m\epsilon}$ наблюдается постепенное разветвление доменной стенки. Домен и окружающая матрица распадаются на маленькие изолированные полярные кластеры субмикронного размера. При этом, контраст, характеризующий различие в средних значениях поляризации между областью и ее окружающей средой, постепенно исчезает при $T > T_{m\epsilon}$, но

неожиданно сохраняется до $T = 350$ К. Это не совпадает с поведением нормального сегнетоэлектрического материала, поэтому авторами [82] высказано предположение о возможности существования локальной памяти изменения симметрии фазы.

В работе [75] продемонстрировано влияние поля, подаваемого на поверхность образца с кантилевера атомно-силового микроскопа на характеристики доменной структуры кристалла SBN:Nd. В частности, авторами отмечено наличие зависимости площади домена от времени экспозиции в поле (рис. 1.21).

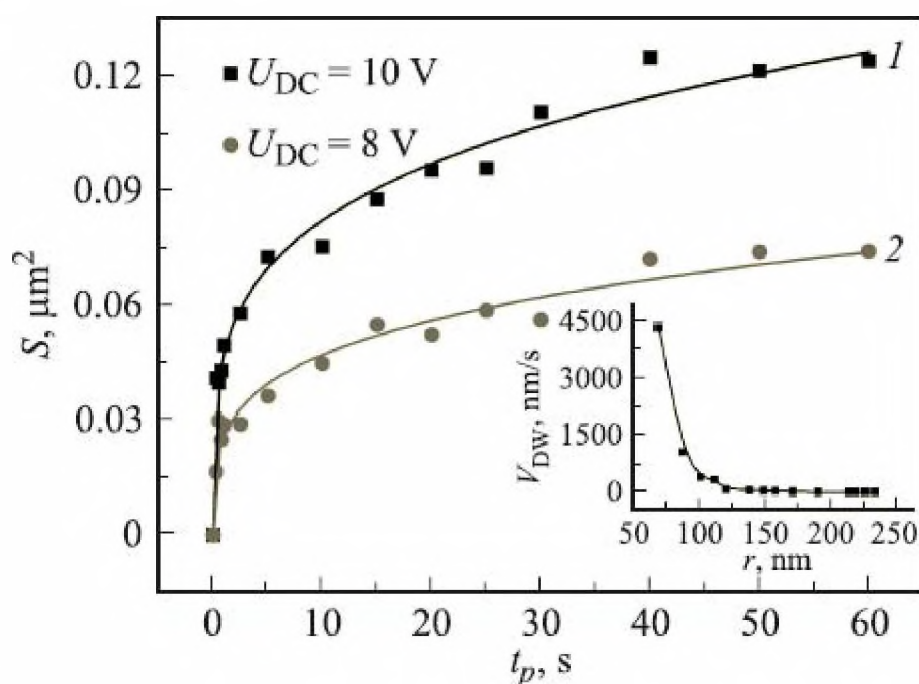


Рис. 1.21. Зависимость площади домена от времени экспозиции в SBN:Nd для $U_{CD} = 10$ и 8 В (кривые 1 и 2 соответственно). На вставке – скорость бокового движения доменной стенки от расстояния до центра зонда [75].

Целый ряд аномалий в области фазового перехода в релаксорных сегнетоэлектриках связывают именно с существованием нанодоменов. Автор работы [84] анализирует дисперсию диэлектрической проницаемости в твердых растворах и полагает, что сформированные при охлаждении нанодомены в релаксорных сегнетоэлектриках являются переключаемыми при температурах $T > T_{m\varepsilon}$ и закрепленными при $T < T_{m\varepsilon}$. Релаксационные процессы в

SBN авторы [69] объясняют динамикой нанодоменов в районе ФП. Авторы считают, что в области температур $T < T_{m\epsilon}$ вклад в дисперсию ϵ обусловлен сегнетоэлектрической доменной структурой. При $T \approx T_{m\epsilon}$ в диэлектрическом отклике проявляются свойства нанодоменной структуры с несоразмерной фазой.

1.4.5. Влияние примесей на физические свойства кристаллов SBN

Наличие пустот в кристаллической структуре типа вольфрамовой бронзы позволяет вводить довольно широкий диапазон примесей: от ионов переходных металлов до редкоземельных ионов. Легирование кристаллов SBN примесями редкоземельных элементов (Ce, Cr, Rh, Eu, Nd и других) изменяет диэлектрические свойства, увеличивает пьезоэлектрические и линейные электрооптические коэффициенты при комнатной температуре [17, 38, 51, 59, 72, 74, 85–92].

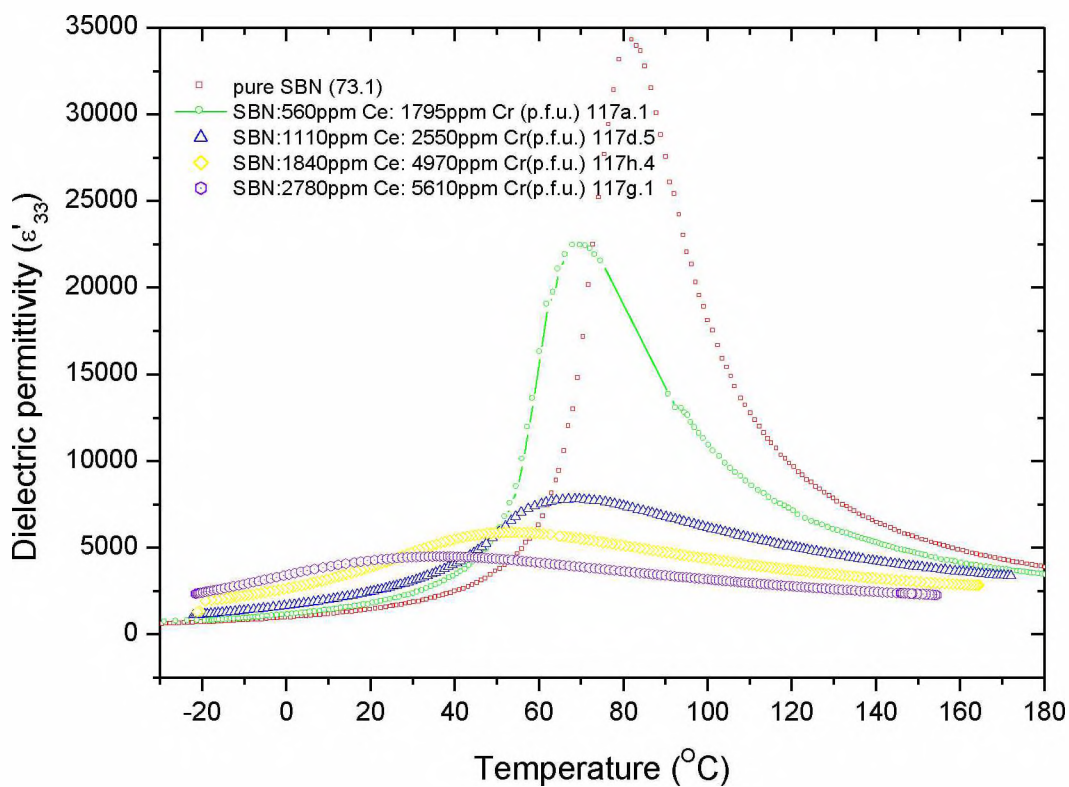
С помощью нейтронно-активного анализа было установлено, что наиболее вероятным местоположением ионов Ce^{3+} должны быть каналы **A1**, он замещает атомы стронция в позициях Sr(1) [51, 87], а ионы Cr^{3+} садятся на места- Nb^{5+} [88]. Зарядовое состояние $3+$ для ионов Ce было определено из рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [89], а для ионов Cr - из измерений фотопроводимости [88]. Подобно ионам Cr^{3+} , ионы Rh^{3+} и Eu^{3+} занимают место Nb^{5+} в октаэдре [93, 94]. Исходя из близости ионных радиусов Sr^{2+} ($r_i=1.44 \text{ \AA}$) и Ce^{3+} ($r_i=1.34 \text{ \AA}$), Nb^{5+} ($r_i=0,64 \text{ \AA}$) и Cr^{3+} ($r_i=0,74 \text{ \AA}$), авторы предполагают, что при введении в матрицу SBN трехвалентных атомов Ce происходит именно гетеровалентное замещение. Разность зарядовых состояний между примесями и замененными ионами, приводит к образованию избыточного заряда, в следствии чего возникает локальная деформация решетки и, как следствие, происходит изменение локального поля кристалла [89], которое поляризует нецентральные примеси по случайным направлениям. Таким образом, представленные результаты демонстрируют проявление в легированных кристаллах SBN случайных полей. Возникновение

поляризованных примесей, в конечном результате приводит к дисперсии диэлектрической проницаемости в зависимости от температуры [67, 85, 93–97] и понижению $T_{m\epsilon}$.

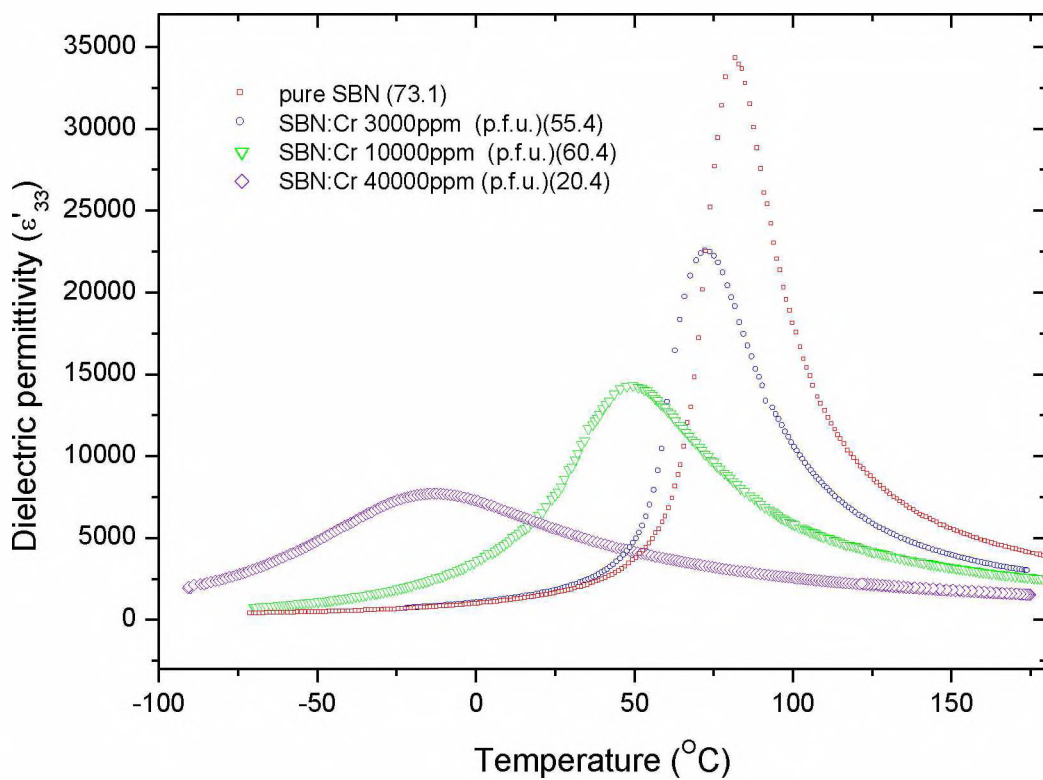
Авторы [76] с использованием атомно-силовой микроскопии показали, что, введением примесных ионов Ce^{3+} , освобождается неустойчивый поверхностный заряд, который мигрирует под влиянием внешнего электрического поля. В тоже время, введение в SBN:61 небольшого количества Ce^{3+} ($\sim 0,05$ мол.%) не приводит к каким-либо заметным изменениям распределения двухвалентных катионов в полостях трехмерного кислородно-октаэдрического каркаса [51].

В работе [85] отмечается, что температура максимума диэлектрической проницаемости уменьшается от 80°C в чистом SBN61 до комнатной температуры для кристаллов SBN61, легированных примесями с концентрациями (Ce, Cr, или обоих) $\approx 20\,000$ ppm. Показано, что максимум диэлектрической проницаемости при этом уширяется в примесных кристаллах SBN:Ce, Cr по сравнению с нелегированными (рис.1.22). В результате возрастает значение диэлектрической проницаемости примесных кристаллов SBN [95].

Согласно [72], введение примеси Rh и Eu приводит к увеличению значений диэлектрической проницаемости, по сравнению с аналогичными значениями для беспримесного кристалла SBN. Легирование Rh кристаллов SBN не приводит к сдвигу температуры максимума диэлектрической проницаемости, в то же время значение диэлектрической проницаемости зависит от концентрации примеси: с увеличением концентрации Rh значение диэлектрической проницаемости возрастает (рис.1.23). Введение примеси Eu приводит к смещению положения температуры максимума диэлектрической проницаемости в область низких температур, с увеличением концентрации Eu значение диэлектрической проницаемости уменьшается (рис.1.24).



a)



б)

Рис. 1.22. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры кристаллов SBN с различными концентрациями: (а) - Ce, (б) - Cr [85].

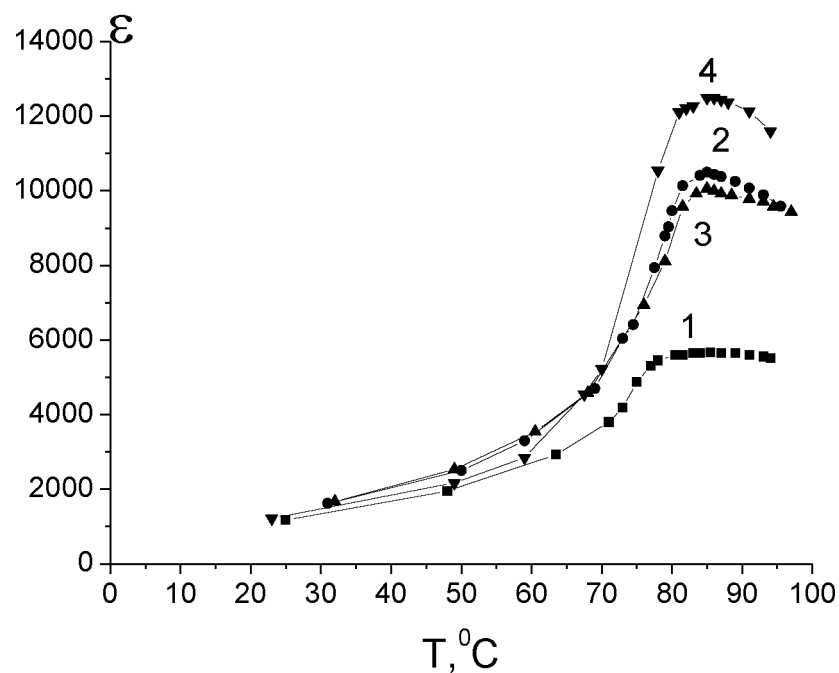


Рис. 1.23. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристаллов SBN: 1– беспримесный , 2 – 100ppm Rh, 3 – 500ppm Rh, 4 – 2000ppm Rh [72].

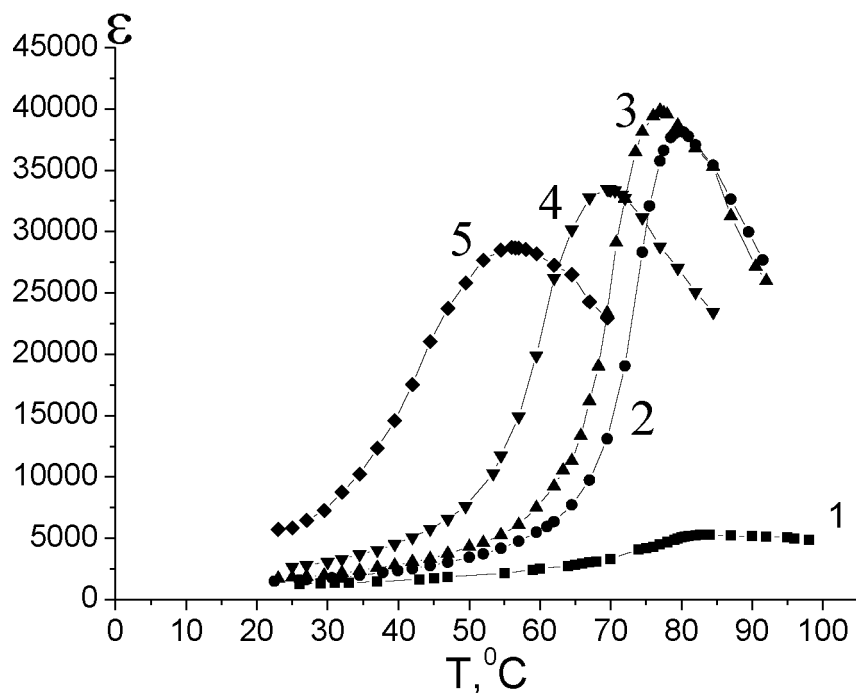


Рис. 1.24. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристаллов SBN: 1- беспримесный ,2 - 2000ppm Eu, 3 - 4000ppm Eu, 4 - 8000ppm Eu, 5 – 16000ppm Eu [72].

Если примеси Cr, Ce и малые примеси Rh в кристаллах SBN приводят к уменьшению значений спонтанной поляризации и коэрцитивного поля, то примесь Eu и большая (2000ppm) концентрация примеси Rh увеличивают спонтанную поляризацию, но уменьшают значение коэрцитивного поля [72]. В кристаллах SBN с более высокой концентрацией примесей Ce, Cr и Rh петля диэлектрического гистерезиса с увеличением температуры до T_{\max} сохраняет вид насыщенной [73]. При дальнейшем увеличении температуры выше T_{\max} величина поляризации уменьшается, петля не исчезает, а становится вытянутой, т.е. в кристалле поляризация сохраняется до температур порядка 110°C (рис. 1.25). Резкое уменьшение поляризации наблюдается при температурах, превышающих T_{\max} примерно на $15-17^{\circ}$ во всех исследованных образцах, независимо от вида и концентрации примесей. Такая температурная зависимость поляризации объясняется тем, что у кристалла с размытым фазовым переходом локальные области сегнетоэлектрических фаз могут сохраняться в широком температурном интервале.

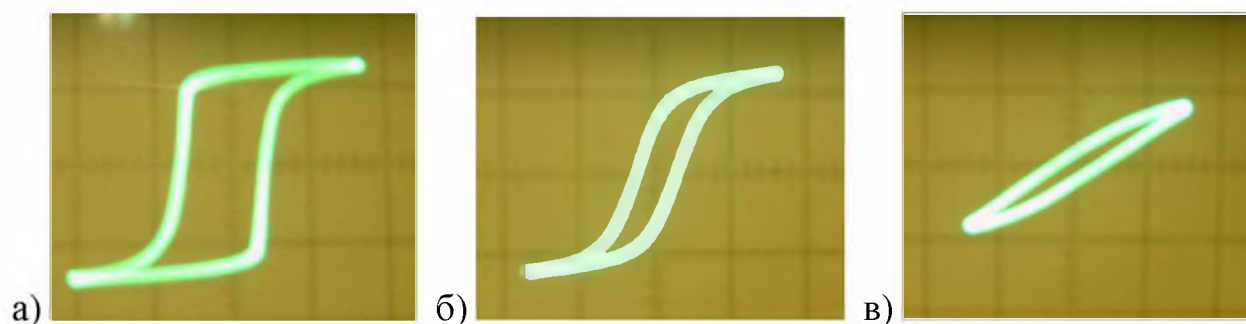


Рис.1.25. Петли диэлектрического гистерезиса в кристалле SBN:Rh 0,2 ат.% при температурах 30°C (а), 70°C (б), 100°C (в). [73]

Исследования диэлектрических свойств кристаллов SBN, легированных Ce, Cr, Rh и Eu, показало, что ширина области Кюри не изменяется при введении в кристалл SBN примесей Ce, Rh и Eu большой (16000ppm) концентрации, однако увеличивается при введении примеси Cr и уменьшается при малой концентрации (до 8000ppm) примеси Eu (Таблицы 1.2 и 1.3) [72].

Таблица 1.2

SBN	pure	Ce, (ат.%)			Cr, (ат.%)		
		0,1	0,4	0,8	0,3	1,0	4,0
	Деполяризов.						
$T_{max}, ^\circ C$	84	74	60	50	73	47	-14
$\varepsilon(T_{max})$	5300	26000	21000	13000	22000	14000	7600
Θ	17	14	13	13	14	21	31

Таблица 1.3

SBN	Rh, (ат.%)			Eu, (ат.%)			
	0,01	0,05	0,2	0,2	0,4	0,8	1,6
$T_{max}, ^\circ C$	85	84	85	80	77	69	56
$\varepsilon(T_{max})$	10000	10000	13000	38200	39900	33500	28700
Θ	16	16	15	10	11	11	16

Согласно авторам [82], ионы примесей в кристаллах SBN являются дефектами, которые создают центры закрепления доменных границ – пининговые точки. В кристаллах SBN:Ce ионы Ce^{3+} являются глубокими пининговыми центрами. Очень сильные пининговые силы активно подавляют внутренние поля, возникающие из-за беспорядка локальных зарядов. Это вызывает замедленную динамику поляризации в сегнетоэлектрической и в паразелектрической фазе, и сохранение доменной структуры примерно на 30 К выше $T_{m\varepsilon}$ [82].

Внедрение трехвалентного иона хрома на место пятивалентного ниобия формирует оксидные вакансии [98]. Внутренние электроны компенсируются дырками и/или оксидными вакансиями, уменьшая темновую проводимость и фотопроводимость [99]. Было обнаружено, что, начиная с уровня примеси

хрома, равной 0,51 ат.%, линейная зависимость фотопроводимости становится подходящей для записи голографической памяти.

Свойственное кристаллам SBN разупорядочение, несущее ответственность за случайные поля в кристалле, не изменяется значительно при введении примесей, не смотря на то, что примеси вносят дополнительное разупорядочение в заряде и способствуют формированию областей с локальной поляризацией.

1.5. Свойства кристаллов CBN

В отличие от монокристаллов SBN, выращиваемых в широком диапазоне x [1, 8], материал CBN существует в кристаллической фазе только в достаточно узком интервале $0.2 < x < 0.4$ [12]. Основным исследуемым составом на настоящий момент является $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN28) [12–16, 100–103].

На рис. 1.26 представлено наиболее вероятное заполнение структуры типа вольфрамовой бронзы ионами Ca и Ba [1, 100]. В позициях Me1 преимущественно располагаются ионы Ca, а в позиции Me2 – ионы Ba. Позиции Me3 свободны. В отличие от кристаллов SBN, где ионы Sr могут занимать положения как в каналах имеющих квадратное сечение, так и пятиугольное (рис. 1.9) [17], у кристалла CBN, как видно из рис.1.26, ионы Ca располагаются только в четырехугольных позициях. Такое расположение в структуре октаэдров ионов Ca и Ba, по всей видимости, и определяет достаточно узкий интервал существования как кристаллов, так и керамики CBN [103, 104]. Авторами [12] определены параметры решетки кристалла CBN28 методом Бонда (Bond) с использованием многократного измерения отражений 004 и 005 в плоскости (001) для значения c и отражений 804 и 14.00 в плоскостях (001) и (100) для значения a . Соответствующие значения составляют: $a = 12,4491(5) \text{ \AA}$ и $c = 3,95858(7) \text{ \AA}$. Полярным направлением у кристалла CBN является направление [001].

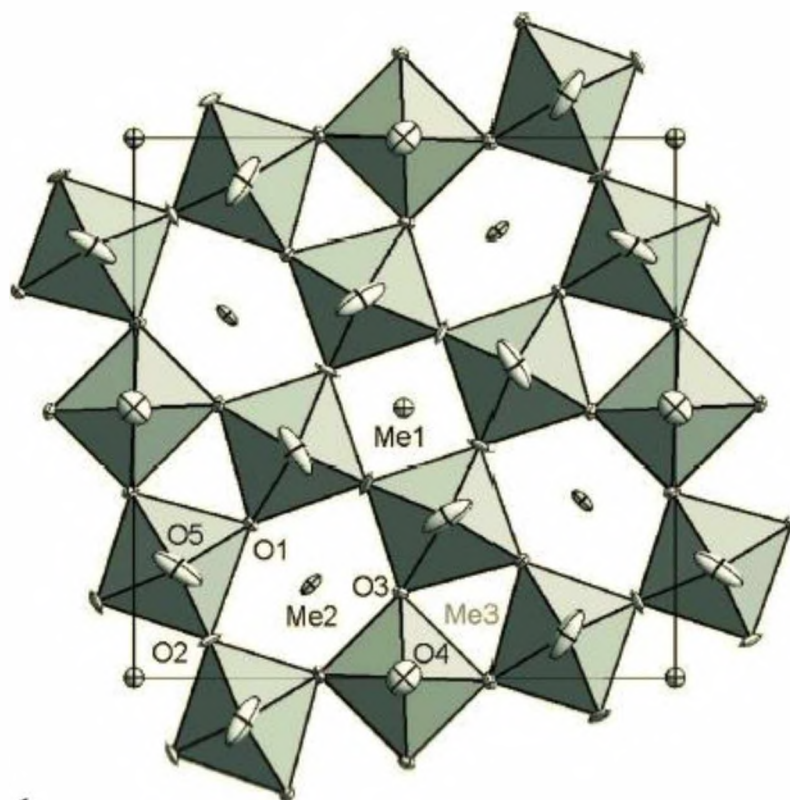


Рис. 1.26 Усредненная структура тетрагональной вольфрамовой бронза типа $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$, спроектированная вдоль оси c . [100]

Не смотря на обсуждение в литературе релаксорных свойств [14–16] кристалла CBN28, строгие доказательства того, что этот кристалл является релаксором, на настоящий момент отсутствуют. Как было показано в п. 1.3, одним из основных критериев, по которому материал относится к сегнетоэлектрику–релаксору, является зависимость температуры максимума и величины диэлектрической проницаемости в максимуме от частоты измеряемого поля (рис. 1.5) [5]. В то же время, авторы [14] в качестве доказательства релаксорных свойств CBN28 приводят температурную зависимость диэлектрической проницаемости (рис. 1.27), на которой основной максимум при фазовом переходе от частоты не зависит. Частотную зависимость имеет только дополнительный максимум, присутствующий на высоких частотах и имеющий место при температуре параэлектрической фазы. Этот максимум может свидетельствовать только о наличии диэлектрических потерь.

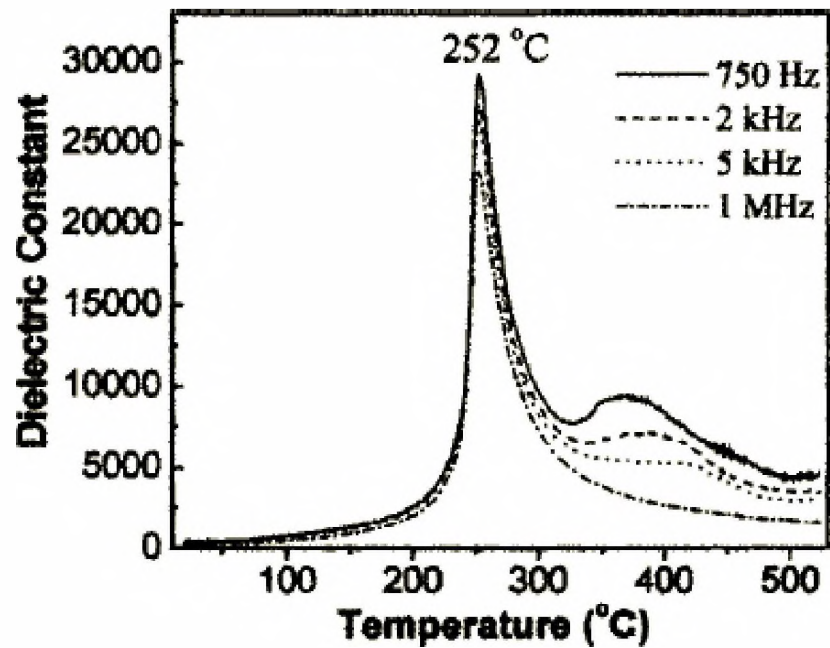


Рис. 1.27. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла CBN28 на разных частотах. [14]

Зависимость температуры Кюри кристаллов CBN от концентрации кальция аналогична зависимости для кристаллов SBN (рис. 1.1), т.е. с увеличением концентрации Ca, фазовый переход смещается в область более низких температур (рис.1.3).

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Из приведенного литературного обзора видно, что сегнетоэлектрические монокристаллы на основе твердых растворов ниобат бария стронция $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ и ниобат бария кальция $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ обладают уникальным набором физических свойств, интересных для фундаментальных исследований и различных применений. На настоящий момент хорошо изучены диэлектрические и оптические свойства кристаллов SBN, тогда как кристаллы CBN являются сравнительно новыми материалами, которые на настоящий момент слабо изучены. 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 $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ и ниобата бария кальция $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ оксид бария BaO замещается оксидом стронция SrO или оксидом CaO.

Таким образом, 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 является актуальной научной задачей. Для решения поставленной задачи необходимо:

1. Проведение измерений 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. Исследовать влияние 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 $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ с 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 $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$.

ГЛАВА 2 ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДИКИ

2.1. Исследования пирозлектрических свойств

Количественно характеристикой пирозэффекта служит пирозкоэффициент - характеризующий изменение спонтанной поляризации монокристалла с изменением температуры [105-108]:

$$\bar{\gamma} = \frac{d\vec{P}_s}{dT}, \quad (2.1)$$

где P_s – спонтанная поляризация кристалла, T – температура.

Среди количественных методов исследования пирозлектрического эффекта, заключающихся в измерении пирозлектрического коэффициента (1), различают статические и динамические [105-114]. Эти методы сводятся к измерению величины заряда, возникающего на металлизированных обкладках образца при изменении его температуры, но они отличаются способами реализации изменения температуры и измерения приращения заряда (рис.2.1).

Теоретическое рассмотрение пирозлектрического кристалла в виде плоскопараллельной однородной и изотропной пластины с нанесенными на противоположные грани, перпендикулярные полярной оси, электродами, проведенное авторами [108], дает следующее уравнение для выходного напряжения:

$$V = -\frac{S\gamma}{C_0} \exp\left[-\frac{t}{R_0C_0}\right] \int_0^t \exp\left[-\frac{t}{R_0C_0}\right] \frac{dT}{d\tau} d\tau, \quad (2.2)$$

где $C_0 = C_n + C_{кр}$, $R_0 = 1/(R_n^{-1} + R_{кр}^{-1})$, C_n и R_n – емкость и сопротивление нагрузки, S – площадь электродов, $C_{кр} = \epsilon S/d$ – емкость и $R_{кр} = d/(\sigma \cdot S)$ – сопротивление кристалла, γ – пирозкоэффициент, $V = Ed$ – выходное напряжение.

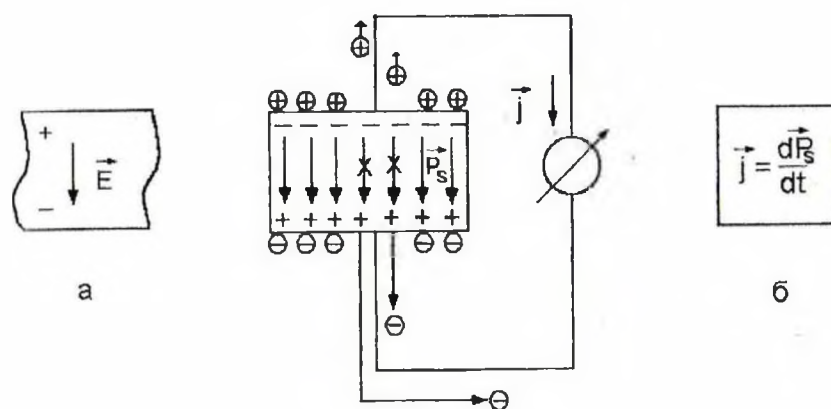


Рис. 2.1. Схематическое изображение возникновения пироэлектрических зарядов; на вставках: (а) – направление поля при поляризации образца; (б) – схема измерения пироэлектрического заряда.

Решение этого уравнения зависит от начальных условий, выбора закона изменения температуры, тепловой постоянной времени кристалла при измерениях. Выбор закона изменения температуры определяется допустимой погрешностью измерения $\gamma(T)$, складывающейся из погрешности измерения приращения температуры, ее абсолютного значения и приращения заряда. Также выбор закона изменения температуры во времени определяется возможностью точного воспроизведения этого закона. При тепловом воздействии величина $dT/d\tau$ заменяется величиной среднего прироста температуры ΔT по объему образца. Практически применяется дискретное, линейное и периодическое изменение температуры, которому соответствуют статический, квазистатический и динамический методы измерения пирокоэффициента.

Пироэлектрические измерения следует проводить при малых значениях приращения температуры и возникающего напряжения. Сопротивление пироэлектрического кристалла может очень быстро меняться с температурой, особенно в области фазового перехода. Ток проводимости необходимо снизить, чтобы исключить погрешность измерения пиротока. Авторы [109,110] предложили пироэлектрические измерения проводить в режиме короткого замыкания с использованием операционного усилителя. Условие короткого

замыкания (нулевое значение электрического поля на входе усилителя) достигается путем подключения калибровочного сопротивления или емкости в цепь обратной связи [115]. Таким образом, обеспечивается равенство нулю электрического поля и сопротивления нагрузки, что приводит к упрощению расчетных формул и позволяет непосредственно получить температурный ход пьезоэлектрического коэффициента. При таком подключении операционный усилитель работает в режиме преобразователя ток – напряжение.

Исследования пиротока в работе производились динамическим методом с использованием прямоугольной модуляции теплового потока – TSW-методом (Thermal Square Wave Method at single-frequency) [116–119].

Суть динамического метода состоит в регистрации пиросигнала при периодическом нагреве и охлаждении образца модулированным тепловым потоком. При периодическом изменении температуры образца путем импульсного нагрева пьезоэлектрика модулированным тепловым потоком в сегнетоэлектрическом кристалле устанавливаются тепловые колебания с периодом изменения температуры его поверхности, затухающим по экспоненте по мере прохождения вглубь материала [120]. Эти колебания температуры вызывают различный пьезоэлектрический отклик в разных слоях кристалла, поэтому основной вклад в измеряемые пьезоэлектрические характеристики вносит ближайшая к облучаемой поверхности часть образца. В любой момент времени распределение температуры в теле имеет форму волны, амплитуда которой уменьшается с глубиной, это означает, что температурная волна проникает в среду только на определенное расстояние, называемое глубиной проникновения температурной волны [121–124]:

$$l = (\alpha / \pi f)^{1/2}, \quad (2.3)$$

где α – коэффициент тепловой диффузии, f – частота модуляции теплового потока.

Как отмечено авторами [109], в случае прямоугольной модуляции теплового потока пироотклик повторяет форму тепловых импульсов, когда частота модуляции много больше обратного времени термической релаксации [125],

$$\frac{1}{\tau_r} \equiv \omega = \frac{2\alpha}{l^2}. \quad (2.4)$$

Согласно эксперименту [126] пироотклик имеет прямоугольную форму, когда $l < 1/3d$, это означает, что при выполнении условия

$$\omega > \frac{2\alpha}{(d/3)^2} = \frac{18\alpha}{d^2}, \quad (2.5)$$

пиронапряжение (U) в эксперименте можно фиксировать вольтметром средних значений. Это позволяет проводить измерения температурных зависимостей пирокоэффициента, поскольку в этом случае пирокоэффициент определялся по формуле [116]:

$$\gamma = \frac{2Ucd}{\beta SW_0 R_{OА}}, \quad (2.6)$$

где W – мощность теплового потока, ρ – плотность кристалла, c – теплоемкость единицы объема, d – толщина образца, $R_{OУ}$ – сопротивление обратной связи операционного усилителя, β – коэффициент поглощения тепла поверхностью образца.

При измерении температурных зависимостей пирокоэффициента кристаллов SBN и CBN использовалась частота 10 Гц, поскольку исследовались образцы толщиной порядка 1 мм, для этой частоты соблюдалось выполнение условия (2.5).

Блок-схема установки для проведения экспериментов по пироэлектрическим измерениям представлена на рисунке 2.2. Измерения пиротока осуществлялись в режиме короткого замыкания с использованием преобразователя ток-напряжение на базе операционного усилителя (ОУ).

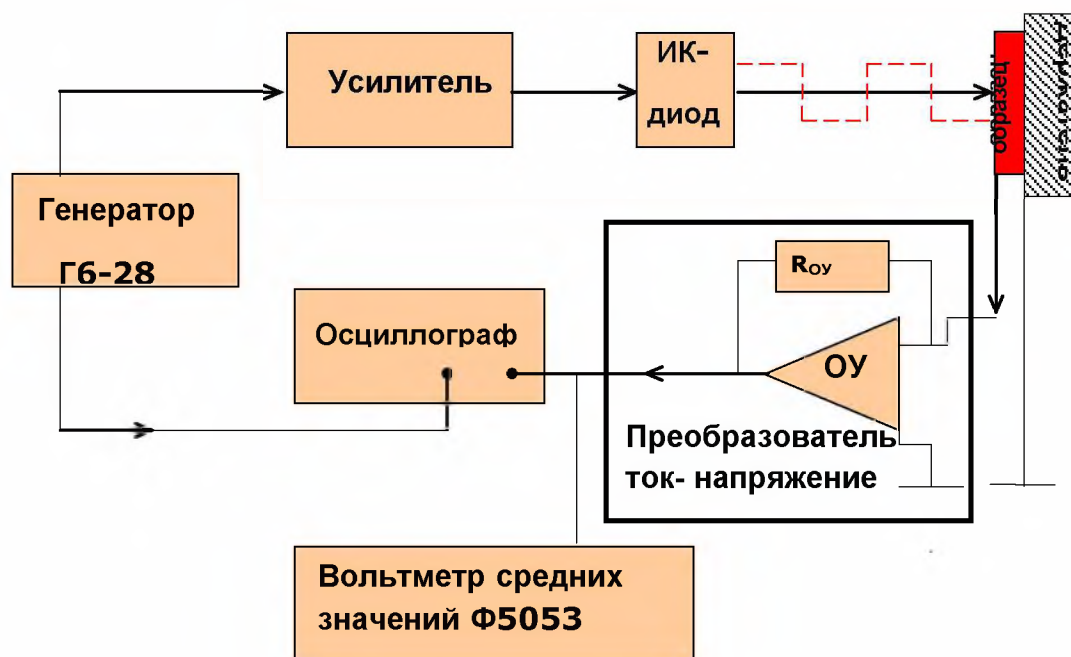


Рис. 2.2. Блок-схема установки по исследованию пирозффекта динамическим методом

Для анализа пиротклика необходимо знать направление спонтанной поляризации в исследуемом образце. Направление вектора поляризации вблизи поверхности образца определяется путем сравнения на экране осциллографа фазы опорного сигнала (подаваемого с генератора на ИК-диод) с фазой пирозлектрического сигнала. В геометрии держателя, когда сигнал снимается с нагреваемой ИК-диодом поверхности, случай, когда опорный сигнал находится в противофазе с пироткликом, означает, что вектор поляризации направлен от поверхности в глубину кристалла (Рис. 2.3). Если сигналы наблюдаются в фазе, это означает, что вектор поляризации направлен к поверхности образца. В приведенном анализе учтено, что используемый в эксперименте операционный усилитель при работе в режиме короткого замыкания изменяет фазу сигнала на 180° (Рис. 2.3).

В первых экспериментах по исследованию пиротока динамическим методом [111–113] в качестве теплового источника использовались излучения лазера или лампы накаливания, прямоугольная модуляция теплового потока осуществлялась с помощью вращающегося обтюратора. В то же время

прямоугольность импульсов в данном случае является условной, в действительности импульсы имеют трапецевидную форму [111, 112]. Для приближения формы импульсов к прямоугольной, в работе [113] предложено фокусировать световой поток и помещать обтюратор в фокусе. Такая схема уменьшает фронт нарастания сигнала, но форма сигнала все равно остается только приближенной к прямоугольной, а сложность работы с установкой значительно возрастает.

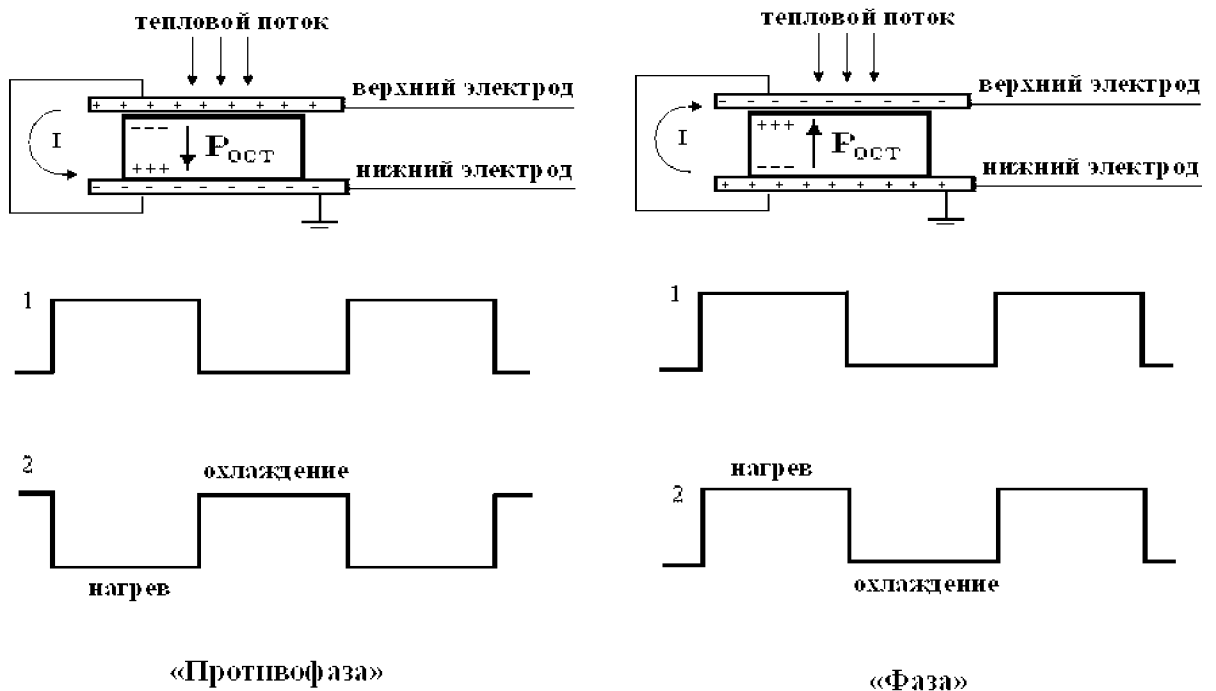


Рис. 2.3. Определение направление поляризации в образце: 1- опорный сигнал осциллографа, 2 – сигнал с операционного усилителя.

Решение проблемы состоит в замене механического прерывания теплового потока электронным. Это возможно только при использовании безинерционного источника тепла. Такими источниками являются ИК-светодиоды или полупроводниковые лазеры. Модуляция излучения ИК-светодиода производится от генератора прямоугольных импульсов с помощью преобразователя напряжение-ток, что позволяет использовать в эксперименте генератор сигналов специальной формы и увеличить диапазон частот модуляции теплового потока. Для увеличения мощности теплового потока и

равномерного освещения исследуемого образца в эксперименте в качестве ИК-светодиода используется излучатель ОСр3А-920. Для избегания внешних наводок, использовался специальный держатель, помещаемый в термостатируемую камеру (Рис. 2.4).

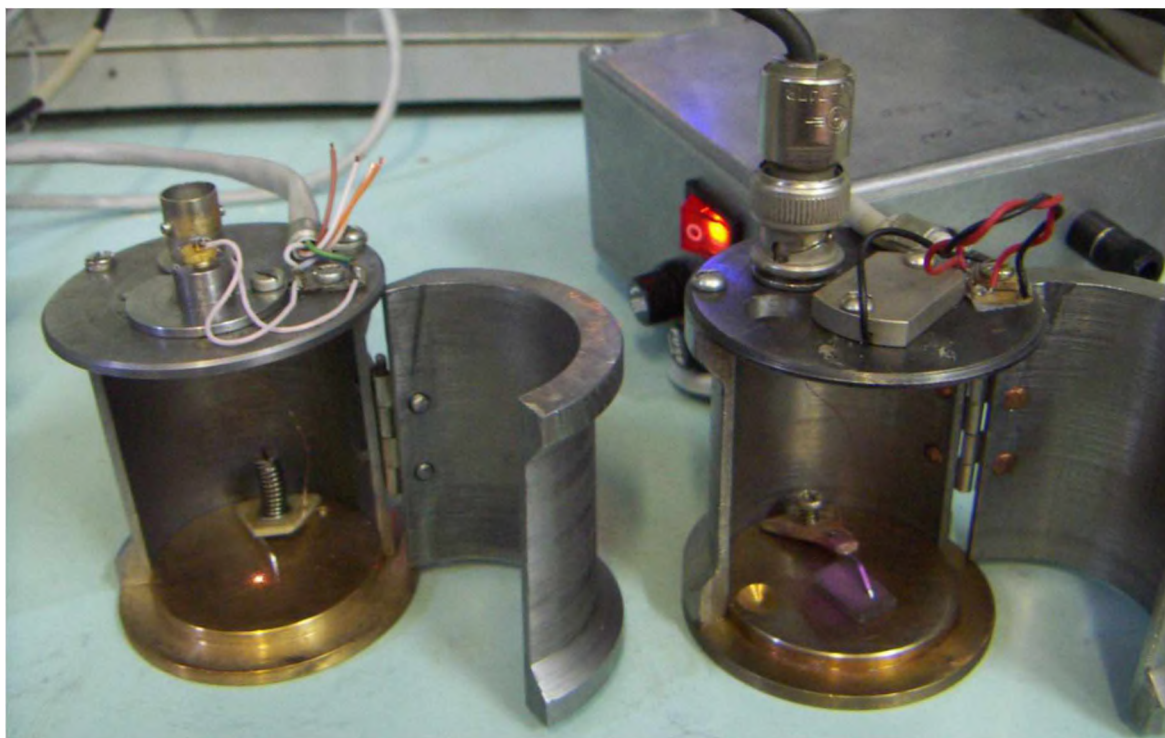


Рис.2.4. Вид держателя для проведения высокотемпературных измерений

Для проведения температурных исследований с заданной скоростью нагрева (или со стабилизацией температуры), использовался специальный стенд, включающий в себя низковольтную печку, разогреваемую до 240°C; устройство управления печкой состоящее из программируемого термоконтроллера «минитерм» с усилителем мощности (Рис. 2.5) и компьютера с управляющей программой.

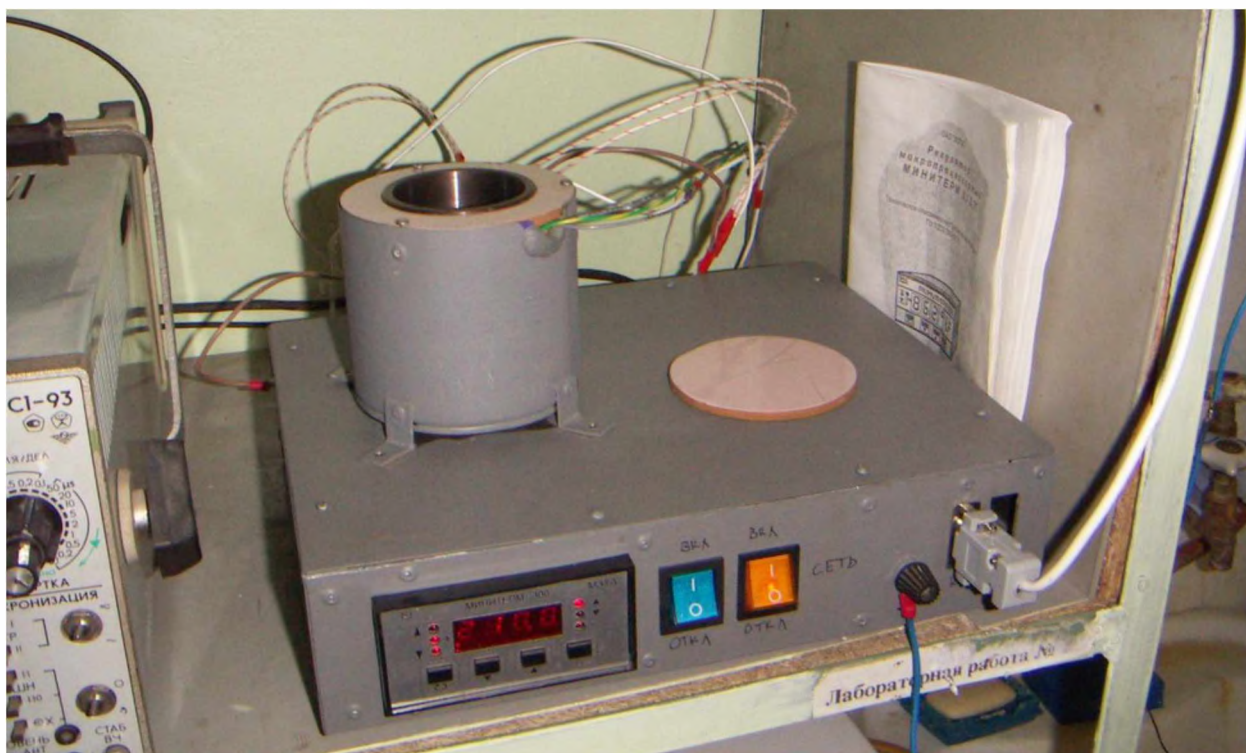


Рис. 2.5. Внешний вид технологического стенда по проведению температурных исследований.

2.2. Анализ состояния поляризации в сегнетоактивных материалах с использованием TSW метода

С математической точки зрения, исследование и анализ состояния пространственного распределения поляризации в сегнетоэлектрических материалах возможно двумя методами. Прямой метод: когда в образце задается известное распределение поляризации по толщине образца и с его учетом производится расчет пироотклика. Этот метод имеет более простой математический аппарат, он позволяет анализировать характер распределения поляризации в сегнетоэлектрике путем сравнения расчетных зависимостей пироотклика с наблюдаемыми в эксперименте [127–129]. Обратный метод: когда профиль поляризации рассчитывается по экспериментальным данным – частотным зависимостям пиротока (the Laser Intensity Modulation Method - LIMM) [130-139] или временной зависимости пироотклика (Thermal Square Wave Method at single-frequency – TSWM) [116–119,126, 140, 141].

Таким образом, пирозлектрические методы измерения позволяют анализировать состояние поляризации в сегнетоактивном материале при наличии неоднородного распределения поляризации по толщине образца.

Поскольку по определению под пироккоэффициентом понимается изменение спонтанной поляризации монокристалла с изменением температуры [105–109], то пироккоэффициент однородно поляризованного сегнетоэлектрического материала является постоянной величиной, не зависящей от координаты. При наличии в образце неоднородного распределения поляризации необходимо ввести понятие эффективного значения пироккоэффициента (γ_{eff}) [140], которое характеризует степень поляризации образца и при определенных условиях эксперимента может зависеть от координаты.

Распределение эффективного пироккоэффициента по толщине образца тождественно профилю поляризации, поскольку пироккоэффициент, рассчитанный по величине пиротока, зависит от степени монокристаллизации образца, т.е. является эффективным пироккоэффициентом [140], и согласно [107] равен:

$$\gamma_{eff} = \frac{dP}{dT} = \frac{d(kP_s)}{dT} = k \frac{dP_s}{dT} + P_s \frac{dk}{dT}, \quad (2.7)$$

где k – коэффициент униполярности, P – макроскопическая поляризация, P_s – спонтанная поляризация, T – температура. Второе слагаемое в этом уравнении характеризует вклад в пироток токов переключения, и при использовании в эксперименте малых плотностей теплового потока равно нулю. В результате имеем:

$$\gamma_{eff} = k \frac{dP_s}{dT} = k\gamma_{mono} = \frac{P}{P_s} \gamma_{mono} = P \frac{\gamma_{mono}}{P_s}. \quad (2.8)$$

Здесь γ_{mono} – пироккоэффициент монокристалла, а величина γ_{mono}/P_s постоянна для любого сегнетоэлектрического материала.

В настоящей работе состояние поляризации анализируется по координатным зависимостям эффективного значения пироккоэффициента с

использованием TSW-метода [126, 141]. Расчет эффективного значения пирокоэффициента производится по формуле:

$$\gamma(x) = \frac{U(t)kT}{4R_{Oy}\beta W} \operatorname{Re} \left\{ \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \frac{i}{\varphi_n^2 \cdot 2t\sqrt{\alpha\pi f}} (1 - \exp[\varphi_n(-x)]) \right)^{-1} \right\}. \quad (2.9)$$

Здесь: $\omega = 2\pi f$, $T=1/f$ – период, $\varphi_n = (1+i)\sqrt{n\omega/2\alpha}$, τ – длительность светового промежутка, k – коэффициент теплопроводности, $U(t)$ – пиронапряжение регистрируемое посредством аналого-цифрового преобразователя (АЦП) в течении одного периода, t – время, за которое тепловая волна проходит на глубину x , равную:

$$x = \sqrt{\frac{2\alpha t}{\pi}}. \quad (2.10)$$

Расчет по формулам (2.9) и (2.10) производится с помощью математических пакетов (например, программы MatCad).

Образцы сканируются прямоугольной тепловой волной частотой, определяемой тепловыми условиями [126]. Пироток измеряется в режиме короткого замыкания с использованием операционного усилителя ОР297, рабочая частота которого, при коэффициенте усиления 250 В/мкА, составляет 1000 Гц. Оптимальная для обработки и анализа результатов «плотность» записи составляет 10000 точек на период при разрядности платы не менее 10 единиц.

При проведении исследований по анализу состояние поляризации, в установке для измерения пиротока (Рис. 2.2) вольтметр средних значения заменялся на 12-ти разрядную АЦП LA-n150-14РСІ и компьютер (Рис. 2.6).

Направление вектора поляризации вблизи поверхности образца, как и при температурных измерениях пирокоэффициента, определялось путем сравнения на экране осциллографа фазы опорного сигнала (подаваемого с генератора на ИК-диод) с фазой пироэлектрического сигнала (Рис. 2.3).

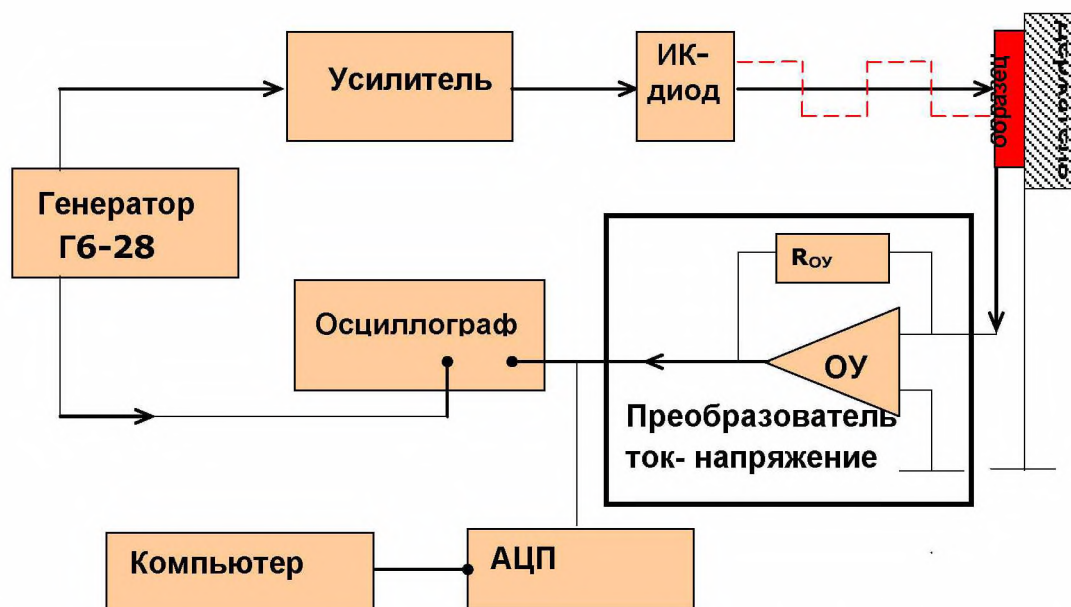


Рис. 2.6. Блок-схема установки по исследованию профиля поляризации TSWM методом

Поскольку температурные волны сильно затухают при прохождении вглубь вещества [121–124], то на частотах, когда глубина прогреваемого слоя сравнима с толщиной образца, форма пироотклика даже при однородном распределении поляризации не является прямоугольной [117] (Рис. 2.7). Величина пироотклика с глубоких слоев образца (Рис. 2.7,а) меньше, чем от слоев вблизи поверхности (Рис. 2.7,б), нагреваемой модулированным тепловым потоком. В результате, вклад собственного шума операционного усилителя в расчетные значения эффективного значения пирокоэффициента для этих слоев увеличивается (Рис. 2.8,а (кривые 1 и 2 рассчитаны для случаев, когда тепловой поток освещает противоположные стороны образца) – расчет проведен по пироотклику, представленному на рисунке 2.7).

Таким образом, при проведении эксперимента для получения надежных результатов желательно измерять пироэлектрический профиль с обеих сторон образца, а затем производить "сшивку" в центре (Рис. 2.8,б (стрелкой показано направление поляризации в образце)). Использование математических программ «сглаживания», позволяет полностью избавиться от шумовой составляющей, как показано на рисунке 2.8, в.

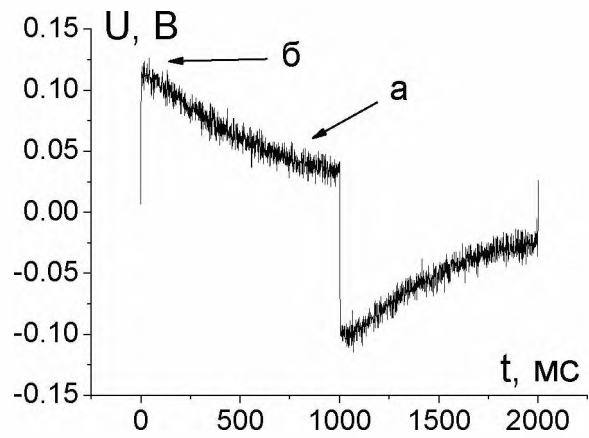


Рис.2.7. Форма пироотклика наблюдаемая, когда глубина проникновения тепловой волны в образец порядка толщины образца [13]

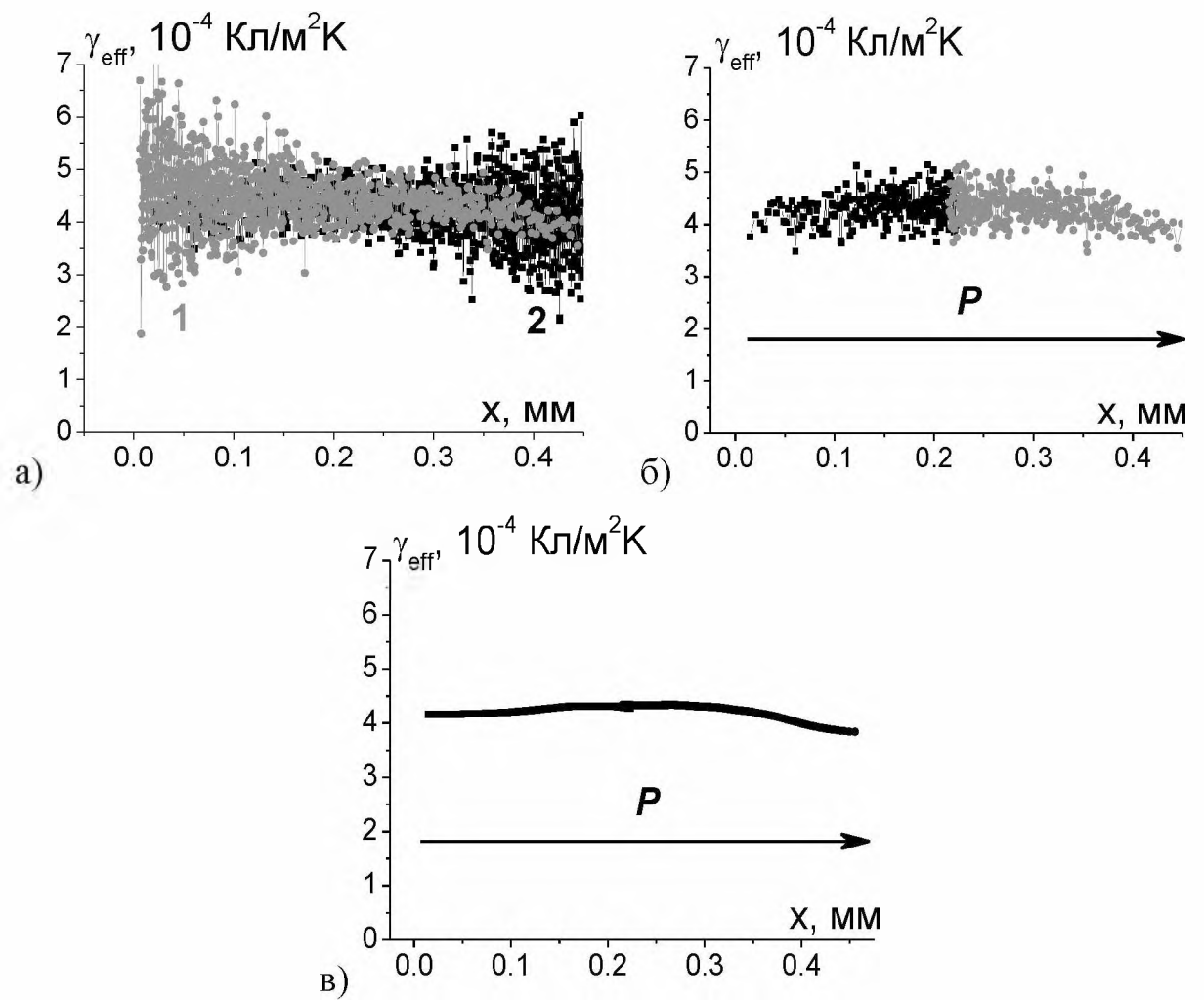


Рис.2.8. Построение профиля поляризации [117]

2.3 Осциллографический метод – определения спонтанной поляризации

Данный метод был впервые описан в работе Сойера и Тауера в 1930 г. [142]. Сегнетоэлектрическую петлю диэлектрического гистерезиса легко наблюдать на экране осциллографа. Петли диэлектрического гистерезиса представляют собой зависимость электрической поляризации от напряжённости внешнего электрического поля, являются одной из основных характеристик любого сегнетоэлектрика. По ним можно определить спонтанную P_c (и/или остаточную $P_{ост}$) поляризацию. Принципиальная схема этого метода представлена на рис. 2.9. Переменное напряжение с генератора или трансформатора подаётся на соединённые последовательно исследуемый образец сегнетоэлектрика (ёмкостью $C_{c-э}$) и эталонный конденсатор $C_{эм}$. Напряжение $U_э$ с эталонного конденсатора $C_{эм}$ подаётся на вход Y осциллографа. Это напряжение пропорционально заряду q на эталонном конденсаторе. Заряд q можно определить из соотношения

$$q = C_{эм} U_э = C_{c-э} U_x, \quad (2.11)$$

где U_x – напряжение на образце. Поскольку заряд q связан с поверхностной плотностью заряда σ соотношением

$$q = \sigma \cdot S, \quad (2.12)$$

где S – площадь поверхности образца, то в случае, когда вектор поляризации \vec{P} перпендикулярен поверхности кристалла, имеем

$$\sigma = P. \quad (2.13)$$

Подставляя (2.12) и (2.11) в (2.13), получаем для поляризации

$$P = C_{эм} U_э / S. \quad (2.14)$$

Отсюда следует, что напряжение на эталонном конденсаторе $U_э$ прямо пропорционально поляризации P .

На вход X осциллографа подаётся напряжение с сегнетоэлектрического кристалла (при использовании в эксперименте большой величины напряжённости электрического поля применяется делитель, состоящий из двух

последовательно соединённых сопротивлений R_1 и R_2), пропорциональное величине электрического поля, приложенного к образцу.

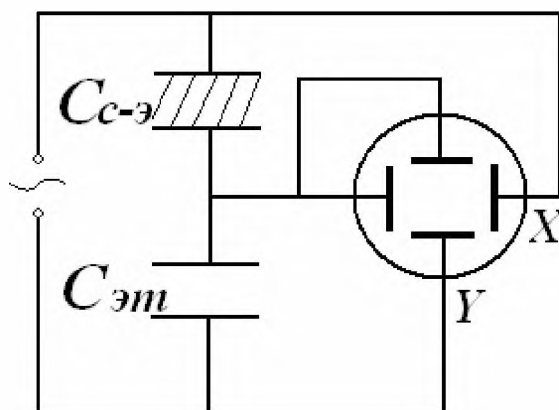


Рис. 2.9. Схема для наблюдения петель диэлектрического гистерезиса

Таким образом, на экране осциллографа (при выключенном генераторе развёртки горизонтального отклонения) можно видеть изображение петли гистерезиса $q = q(U)$ – зависимость заряда q (или поляризации $P = q/S$) от напряжения U_x на его обкладках (или напряжённости электрического поля $E = U_x/d$, где d – толщина образца). Данный метод позволяет измерять как величину поляризации сегнетоэлектрического материала, так и коэрцитивное поле.

В тоже время, данный метод не позволяет определять полное значение спонтанной поляризации в сегнетоэлектрических материалах, которые в силу структурных особенностей имеют области (называемые кластерами) с непереключаемой поляризацией. В этих случаях на осциллографе, даже в случае «раскрытой» петли диэлектрического гистерезиса, наблюдается не спонтанная, а переключаемая поляризация. К материалам, обладающим подобными свойствами, относятся исследуемые в работе монокристаллы твердых растворов ниобата бария стронция $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ и ниобата бария кальция $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$.

В эксперименте петли диэлектрического гистерезиса фиксировались с помощью цифровой фотокамеры, а затем обрабатывались на компьютере.

ГЛАВА 3. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИОБАТА БАРИЯ СТРОНЦИЯ И НИОБАТА БАРИЯ КАЛЬЦИЯ

3.1. Температурные зависимости пиротока кристаллов SBN различного состава

Приведенные главе 1 (п. 1.1.) температурные зависимости диэлектрической проницаемости измерялись на образцах не подвергавшихся после выращивания воздействию электрического поля.

Для проведения пироэлектрических измерений образцы SBN поляризовались при комнатной температуре (кроме SBN 70) в поле 500 В/мм в сторону остаточной поляризации. В связи с тем, что температура фазового перехода для кристалла SBN70 близка к комнатной температуре (Рис. 1.1), он поляризовался при температуре близкой к 0°С. В процессе исследований температурных зависимостей пирокоэффициента проведено несколько циклов нагрев – охлаждение. Нагрев образца осуществлялся в термостатируемой камере (Рис. 2.5). Измерение пирокоэффициента проводилось динамическим методом (п. 2.1.) для сторон образца соответствующих как положительному (+ P_s), так и отрицательному ($-P_s$) концам вектора поляризации. Положение температуры максимума пирокоэффициента измеряемого на частоте 10 Гц динамическим методом у кристаллов SBN не зависит от того, какая сторона образца (+ или $-P_s$) нагревалась модулированным тепловым потоком (Рис. 3.1 – 3.5). Состояние поляризации в образцах после каждого цикла воспроизводилось. Образцы SBN26 и SBN35 сохраняли поляризованное состояние, тогда как образцы SBN50, SBN61 и SBN70 полностью деполяризовались. В связи с этим перед каждым нагревом они поляризовались заново.

Температурные зависимости пироэлектрического коэффициента исследуемых кристаллов, полученные при воздействии модулированным тепловым потоком на сторону образца, соответствующую положительному

($+P_s$) и отрицательному ($-P_s$) концу вектора поляризации, представлены на рисунках 3.6 и 3.7 соответственно.

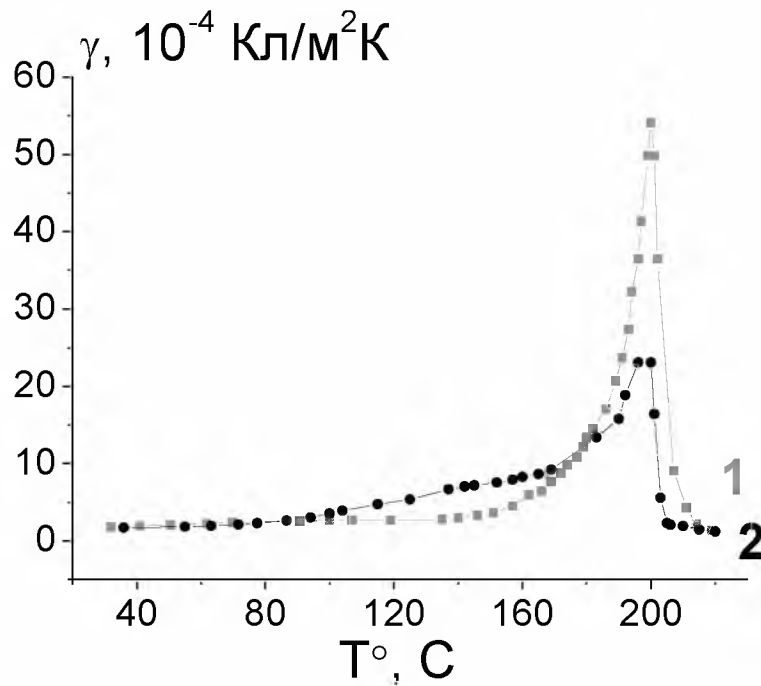


Рис. 3.1. Температурные зависимости пироккоэффициента кристаллов SBN26. Модулированный тепловой поток воздействует на сторону $+P_s$ (кривая 1) и $-P_s$ (кривая 2).

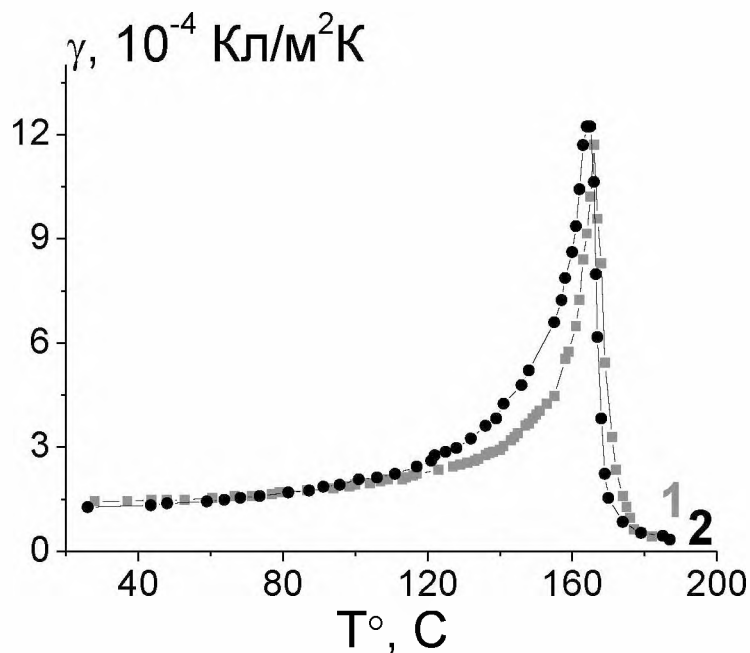


Рис. 3.2. Температурные зависимости пироккоэффициента кристаллов SBN35. Модулированный тепловой поток воздействует на сторону $+P_s$ (кривая 1) и $-P_s$ (кривая 2).

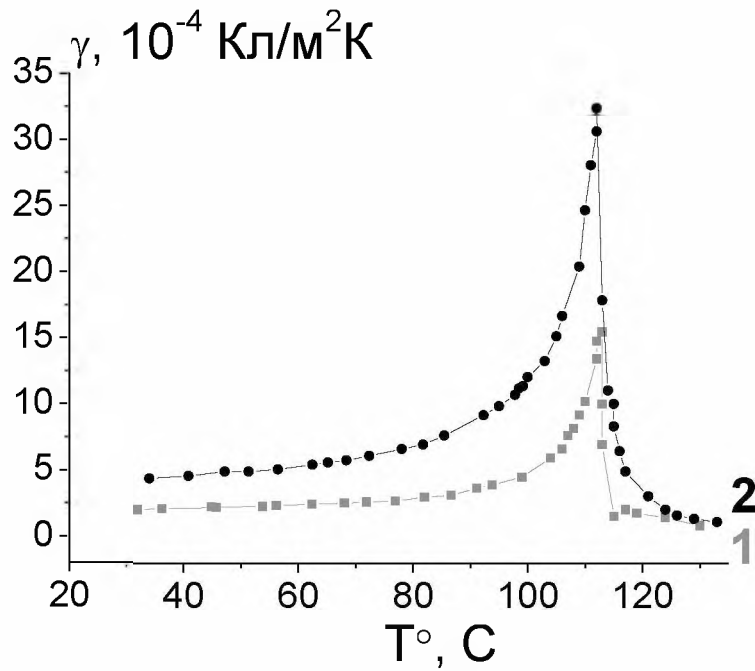


Рис. 3.3. Температурные зависимости пирокоэффициента кристаллов SBN50. Модулированный тепловой поток воздействует на сторону $+P_s$ (кривая 1) и $-P_s$ (кривая 2).

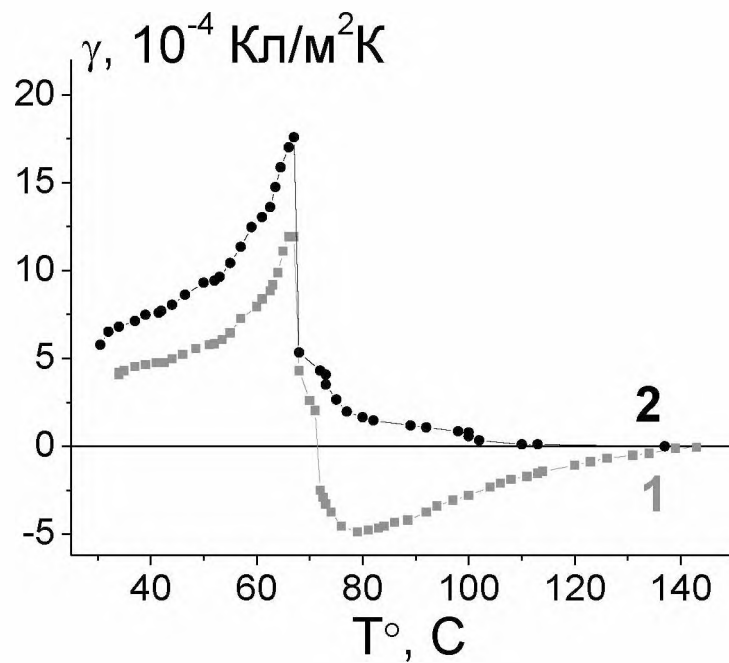


Рис. 3.4. Температурные зависимости пирокоэффициента кристаллов SBN61. Модулированный тепловой поток воздействует на сторону $+P_s$ (кривая 1) и $-P_s$ (кривая 2).

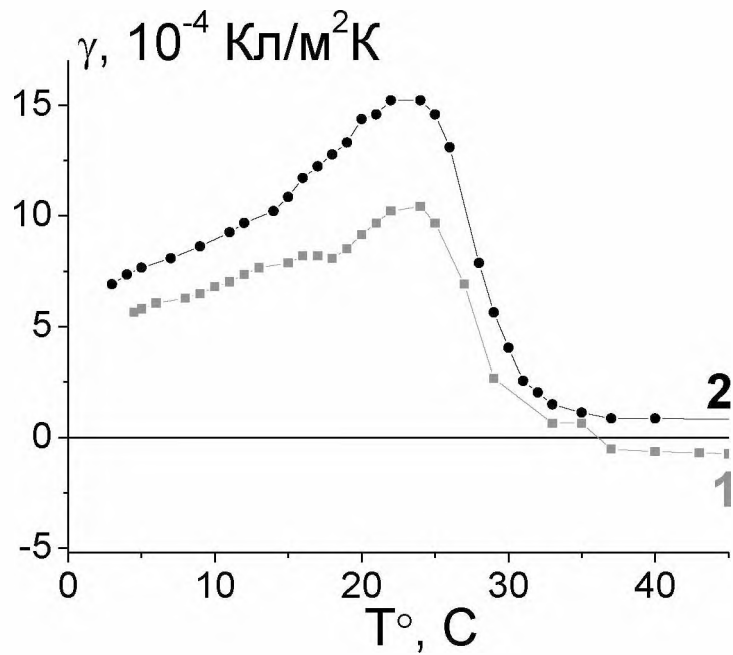


Рис. 3.5. Температурные зависимости пирокоэффициента кристаллов SBN70. Модулированный тепловой поток воздействует на сторону $+P_s$ (кривая 1) и $-P_s$ (кривая 2).

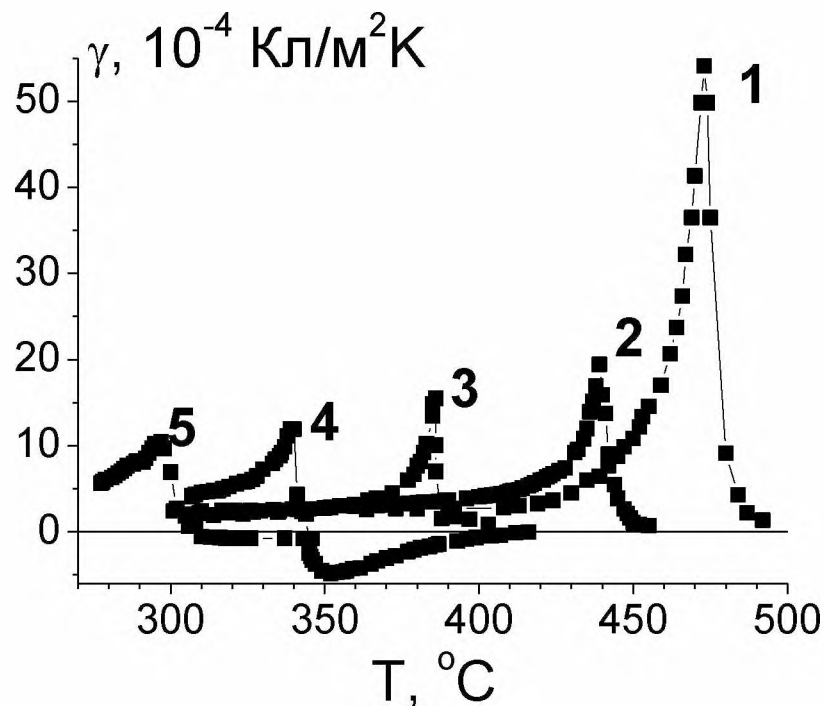


Рис 3.6. Температурные зависимости пирокоэффициента кристаллов SBN различного состава. Кривые 1 – SBN70, 2 – SBN61, 3 – SBN50, 4 – SBN35 и 5 – SBN26. Модулированный тепловой поток воздействует на сторону $+P_s$

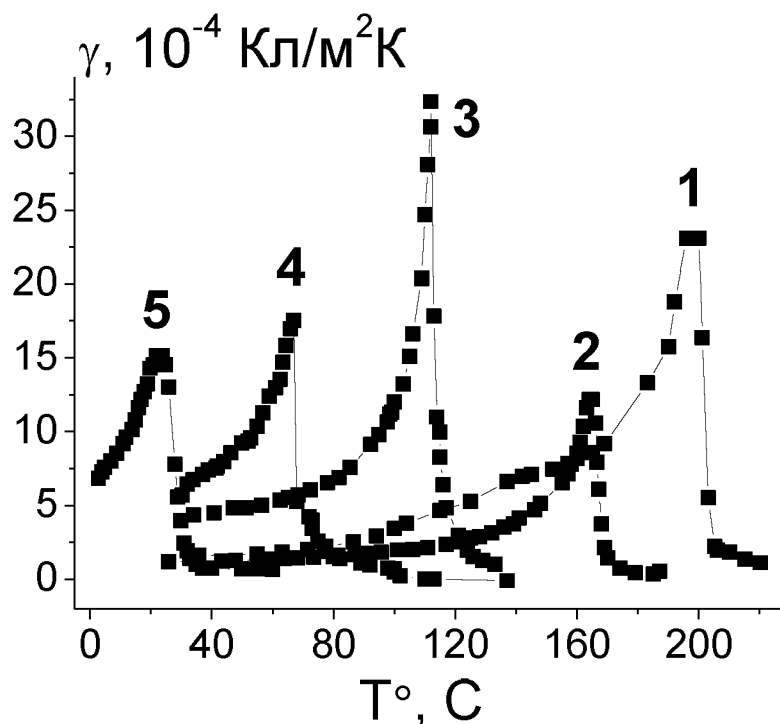


Рис 3.7. Температурные зависимости пирокоэффициента кристаллов SBN различного состава. Кривые 1 – SBN70, 2 – SBN61, 3 – SBN50, 4 – SBN35 и 5 – SBN26. Модулированный тепловой поток воздействует на сторону + P_s .

На рисунке 3.8 показано положение максимумов пироэлектрического коэффициента в зависимости от содержания стронция в кристалле. Интересно отметить, что данные значения хорошо аппроксимируются линейной зависимостью, аналогичной зависимости положению температуры максимума диэлектрической восприимчивости кристаллов SBN от состава полученной на частоте 1 Гц (Рис.1.2 [8]). С использованием методов линейной регрессии программы MathCad была получена математическая формула данной зависимости:

$$T_{\max}^{pyro} = 626,8 - 470 \cdot x \text{ (K)} \quad (3.1)$$

Для всех исследуемых составов пироэлектрический отклик перестает наблюдаться при более высоких температурах, чем температура максимума пиротока. В тоже время, если исчезновение пироотклика у SBN 26, SBN35 и SBN 50 происходит в пределах 10 К выше температуры максимума пиротока,

то у SBN61 и SBN 70 пироотклик существует при температурах значительно выше (Рис.3.6 и 3.7). Обращает на себя внимание изменение направления поляризации в прогреваемом слое у образцов SBN61 (Рис. 3.4) и SBN70 (Рис. 3.5) на стороне, соответствующей $+P_s$. Об изменении направления поляризации в слое свидетельствовало изменение фазы пироотклика относительно опорного сигнала, на графиках температурной зависимости пирокоэффициента данный факт отражен изменением знака пирокоэффициента. В отличие от кристаллов ДТГС, у которых слой с инверсной поляризацией наблюдался на обеих сторонах образца, и его толщина растет в процессе прохождения фазового перехода [143], у кристаллов SBN61 и SBN70 слой с инверсной поляризацией возникает только на стороне, соответствующей $+P_s$. Толщина этого слоя с ростом температуры сохраняется постоянной.

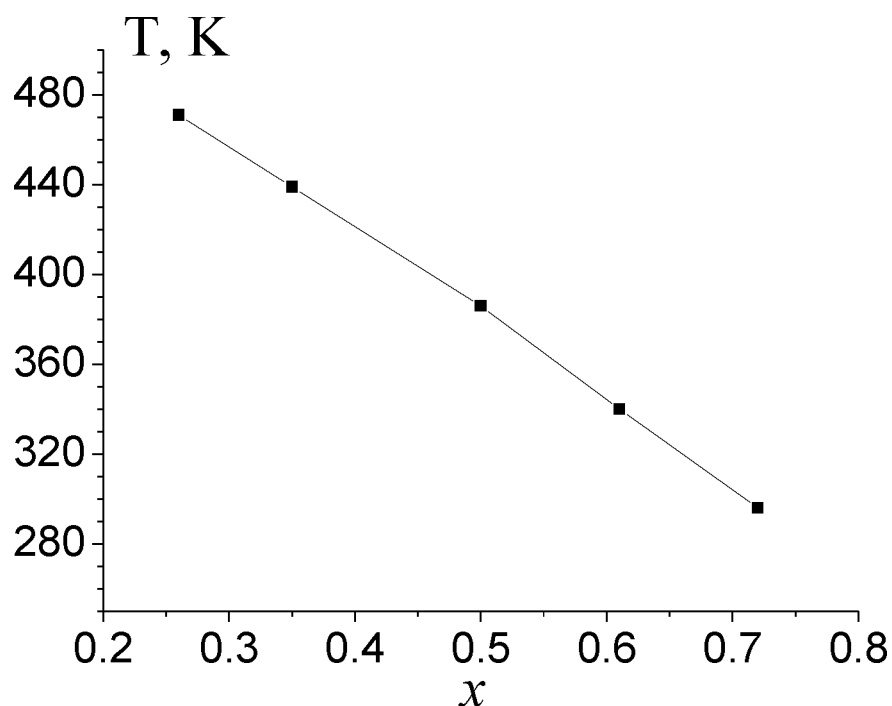


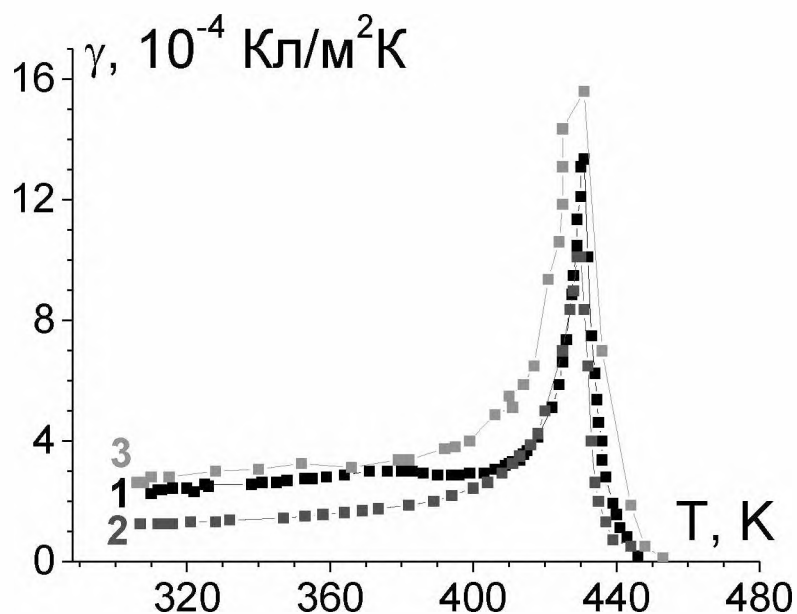
Рис. 3.8 Положение максимумов пироэлектрического коэффициента в зависимости от содержания стронция в кристалле

Таким образом, кристаллы SBN50, SBN61 и SBN70, в отличие от SBN26 и SBN35, не возвращаются к исходному поляризованному состоянию после охлаждения из параэлектрической фазы. По всей видимости, это обусловлено наличием (в первом случае) и отсутствием (во втором случае) у образцов релаксорных свойств. В тоже время слой с инверсной поляризацией возникает в процесс нагрева только у образцов SBN61 и SBN70. Данный факт также можно связать с присутствием у этих материалов релаксорных свойств, не смотря на то, что у SBN50 подобного поведения пироотклика не наблюдается. Как было показано в п.1.1 главы 1 (Рис. 1.2), поведение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости кристалла SBN50 на различных частотах является пограничным между сегнетоэлектриками релаксорами и не релаксорами.

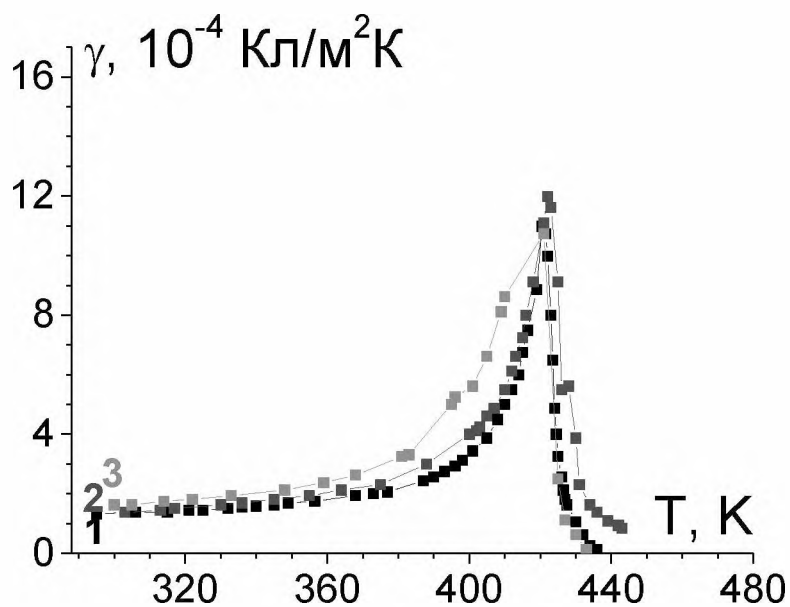
В связи с наблюдаемым различием в поведении пироотклика в процессе нагрева у кристаллов SBN обладающих и не обладающих релаксорными свойствами, представляет интерес сравнение поведения температурных зависимостей для этих образцов, измеренных при различных скоростях нагрева.

Для сравнительных исследований были выбраны материал SBN61, обладающий релаксорными свойствами, как наиболее перспективный и потому наиболее исследованный из всей линейки кристаллов SBN61 и SBN35 не являющийся релаксором.

В процессе исследований температурных зависимостей пирокоэффициента проведено несколько циклов нагрев – охлаждение с разными скоростями нагрева (0,5 К/мин; 1 К/мин; и 1,5 К/мин). Температурные зависимости пирокоэффициента представлены на рисунках 3.9 и 3.10 для образцов SBN35 и SBN61 соответственно. Измерение пирокоэффициента проводилось для сторон образца соответствующих как положительному ($+P_s$) (Рис. 3.9 и 3.10, а), так и отрицательному ($-P_s$) (Рис. 3.9 и 3.10, б) концам вектора поляризации.



а)

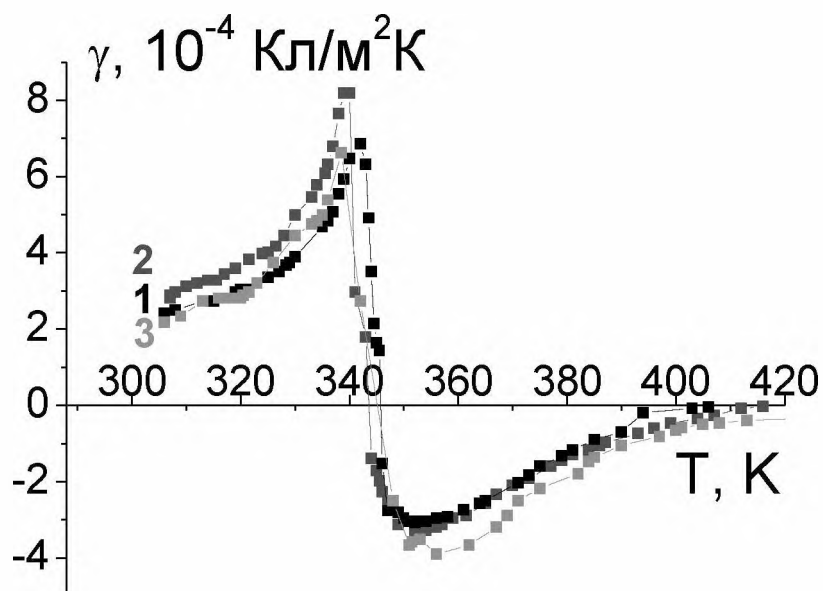


б)

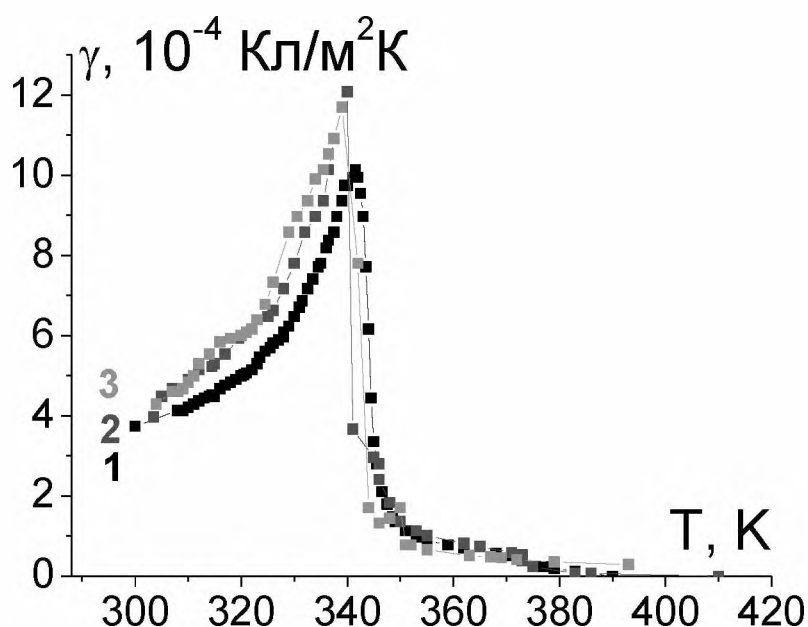
Рис. 3.9. Температурная зависимость пирокоэффициента кристалла SBN35 для стороны $+P_s$ (а), $-P_s$ (б). Кривые 1 нагрев со скоростью 0,5 К/мин; 2 – 1 К/мин; 3 – 1,5 К/мин.

Если исчезновение пироотклика у SBN35 происходит в пределах 10К выше температуры максимума пиротока (Рис. 3.9), то у SBN61 пироотклик существует при температурах значительно выше (Рис. 3.10). Обращает на себя внимание, что изменение направления поляризации в прогреваемом слое у образца SBN61 на стороне, соответствующей $+P_s$ имеет место при всех

скоростях нагрева, реализуемых в эксперименте. Об изменении направления поляризации в слое свидетельствовало изменение фазы пироотклика относительно опорного сигнала, на рис.3.10а данный факт отражен изменением знака пирокоэффициента. Толщина этого слоя с ростом температуры сохраняется постоянной.



а)



б)

Рис. 3.10. Температурная зависимость пирокоэффициента кристалла SBN61 для стороны $+P_s$ (а), $-P_s$ (б). Кривые 1 нагрев со скоростью 0,5 К/мин; 2 – 1 К/мин; 3 – 1,5 К/мин.

3.2. Влияние примесей Eu и Rh на пьезоэлектрические свойства кристаллов SBN61

Исследования проводились на кристаллах SBN61 легированных примесью Eu 2000 ppm и Rh 2000 ppm, выращенных в университете г. Оснабрюк. Поляризация образцов осуществлялась в поле 500 В/мм.

В процессе исследований проведено несколько циклов нагрев – охлаждение с разными скоростями нагрева. Измерение пьезокоэффициента проводилось для сторон образца соответствующих как положительному ($+P_s$), так и отрицательному ($-P_s$) концам вектора поляризации. Состояние поляризации в образцах после каждого цикла воспроизводилось, т.е. образцы каждый раз деполяризовались одинаково. В связи с этим перед каждым нагревом образцы поляризовались заново.

На рисунках 3.11 и 3.12 показаны температурные зависимости пьезокоэффициента кристалла SBN61:Eu (2000ppm). Нагрев поверхности образца модулированным тепловым потоком осуществлялся для сторон соответствующих как положительному концу вектора поляризации $+P_s$ (Рис. 3.11), так и отрицательному $-P_s$ (Рис. 3.12).

Как видно из представленных графиков (Рис. 3.11 и 3.12), положение температуры максимума пьезокоэффициента не зависело от того, какая сторона (+ или -) вектора поляризации освещалась модулированным тепловым потоком и с какой скоростью производился нагрев образца. В тоже время, при освещении стороны, соответствующей $-P_s$ величина пьезокоэффициента имеет большее значение, чем при освещении противоположной стороны.

На рисунках 3.13 и 3.14 представлены температурные зависимости пьезокоэффициента кристалла SBN61:Rh (2000ppm). Нагрев поверхности образца модулированным тепловым потоком осуществлялся для сторон соответствующих как стороне $+P_s$ (Рис. 3.13), так и $-P_s$ (Рис. 3.14).

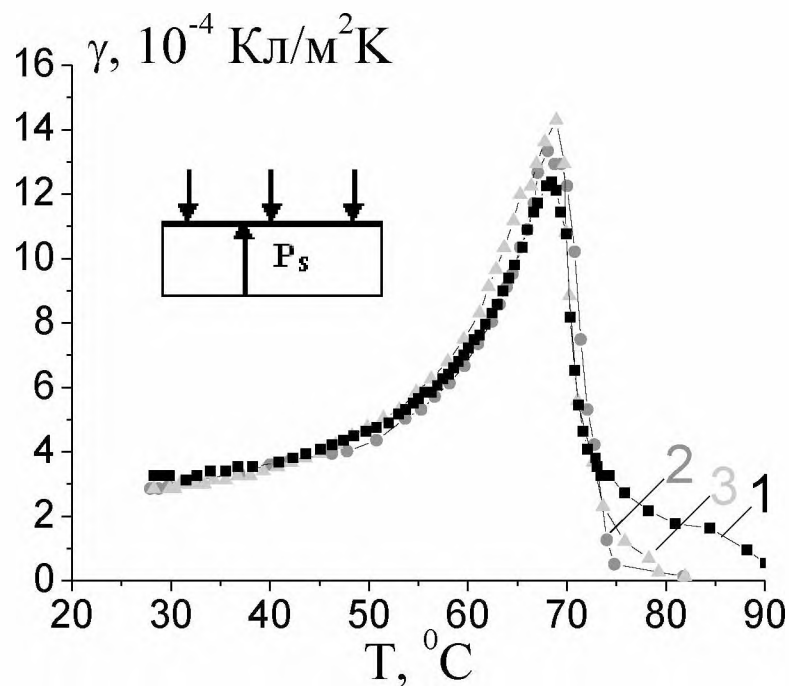


Рис. 3.11. Температурная зависимость пирокоэффициента SBN61:Eu2000 для стороны $+P_s$. Кривая 1 нагрев со скоростью 0,3 град/мин; 2 – 1,2 град/мин; 3 – 1,3 град/мин.

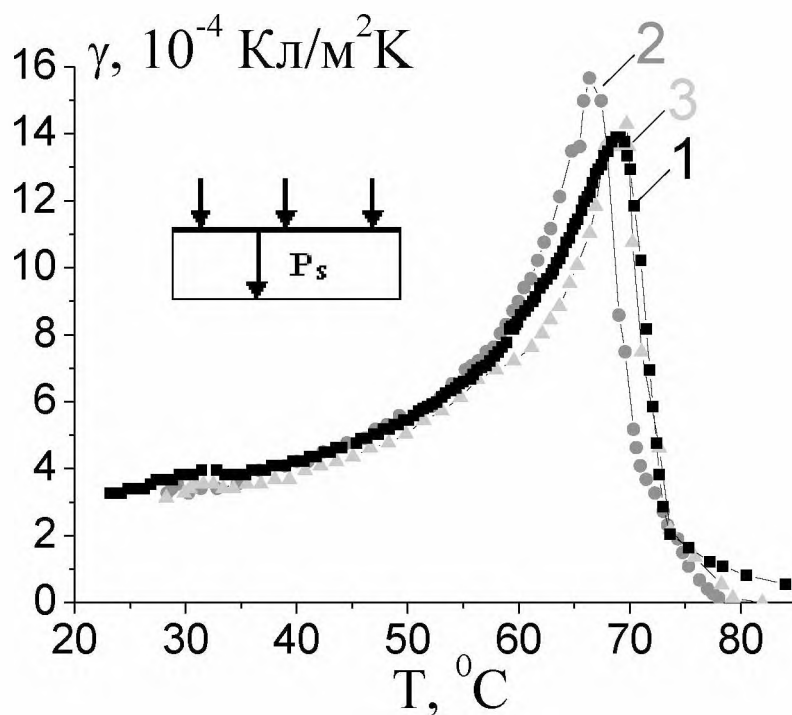


Рис. 3.12 Температурная зависимость пирокоэффициента SBN61:Eu2000 для стороны $-P_s$. Кривая 1 нагрев со скоростью 0,3 град/мин; 2 – 1,0 град/мин; 3 – 1,3 град/мин.

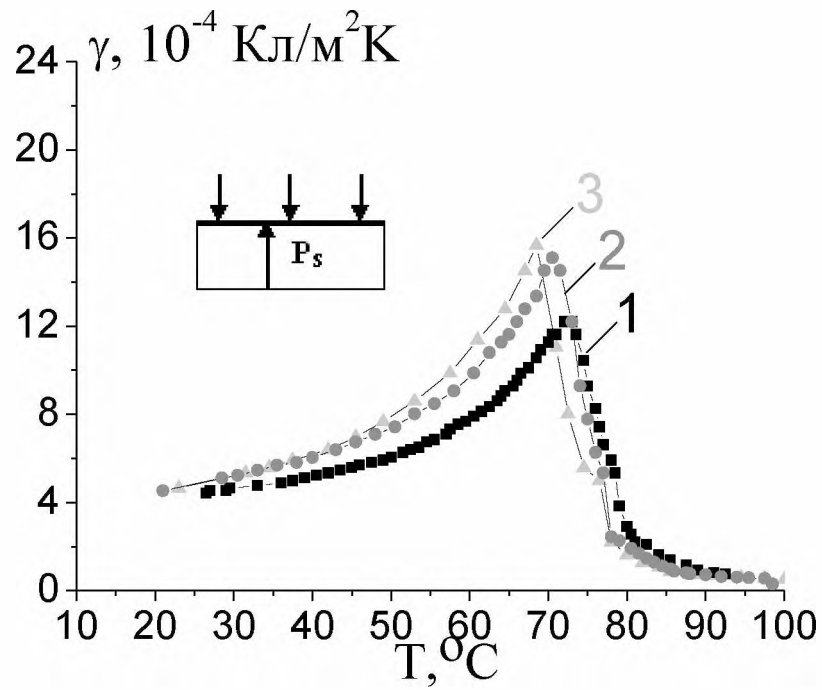


Рис. 3.13 Температурная зависимость пирокоэффициента SBN61:Rh2000 для стороны $+P_s$. Кривая 1 нагрев со скоростью 0,2 град/мин; 2 – 1,1 град/мин; 3 – 1,7 град/мин.

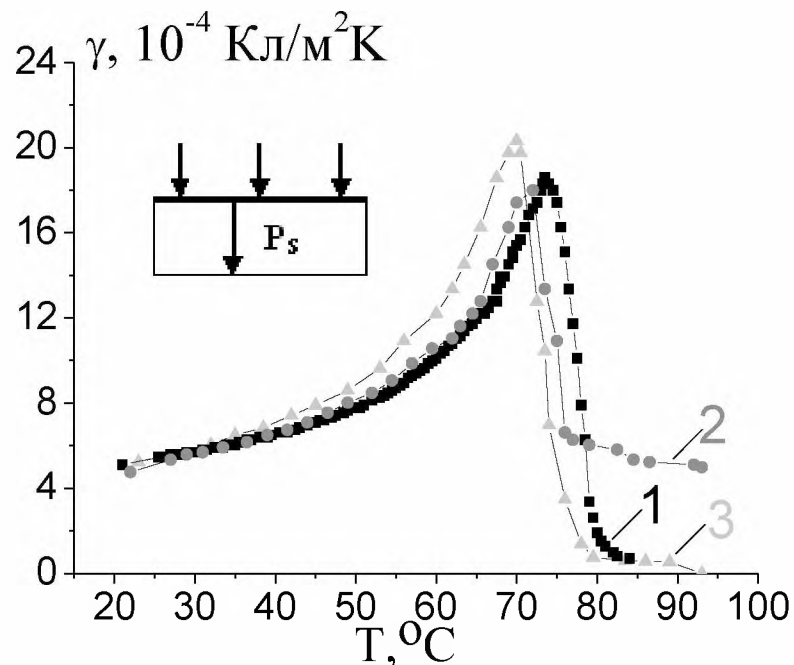


Рис. 3.14 Температурная зависимость пирокоэффициента SBN61:Rh2000 для стороны $-P_s$. Кривая 1 нагрев со скоростью 0,2 град/мин; 2 – 1,1 град/мин; 3 – 1,6 град/мин.

У кристаллов SBN61:Rh (2000ppm), в отличие от SBN61:Eu (2000ppm), наблюдается незначительное (в пределах 5 градусов) смещение температуры максимума пирокоэффициента в область более низких температур с увеличением скорости нагрева. Значение пирокоэффициента со стороны, соответствующей $-P_s$, у этого кристалла также больше, чем на стороне, соответствующей $+P_s$ (рис. 3.13 и 3.14). При прохождении пирокоэффициентом максимального значения эта разница у SBN61:Rh (2000ppm) выражена более сильно, по сравнению с кристаллом SBN61:Eu (2000ppm).

У обоих образцов, как SBN61:Eu (2000ppm), так и SBN61:Rh (2000ppm), максимум пироэлектрического коэффициента, измеренный динамическим методом на частоте 10 Гц, наблюдается при температурах ~ 10 градусов ниже температуры максимума диэлектрической проницаемости данных образцов. Согласно [144] такое поведение пиротока обусловлено полидоменизацией образца.

О том, что в процессе нагрева имеет место полидоменизация образца, свидетельствует небольшой «скос» пиросигнала, наблюдаемый при температурах выше 50°C . На рисунке 3.15 представлены формы пироотклика кристаллы SBN61:Eu2000 (2000ppm), записанные на АЦП на частоте 10 Гц при температуре 23 (кривая 1) и 68°C (кривая 2).

Такое (Рис. 3.15) поведение пироотклика можно объяснить тем, что деполяризация образца, имеющая место в процессе нагрева при подходе к точке Кюри, начинается с поверхностного слоя. Об этом также свидетельствует тот факт, что постоянная составляющая пиротока (фиксируемая со всего объема образца) продолжает увеличиваться, когда переменная составляющая (т.е. динамический пироотклик на частоте 10 Гц) уже уменьшается.

О том, что в процессе нагрева происходит деполяризация кристалла, свидетельствуют и эксперименты по наблюдению теплового эффекта Баркгаузена в данных образцах [145], согласно которым скачки обратного хода поляризации встречаются в ходе нагрева уже с температур $\sim 45^\circ\text{C}$.

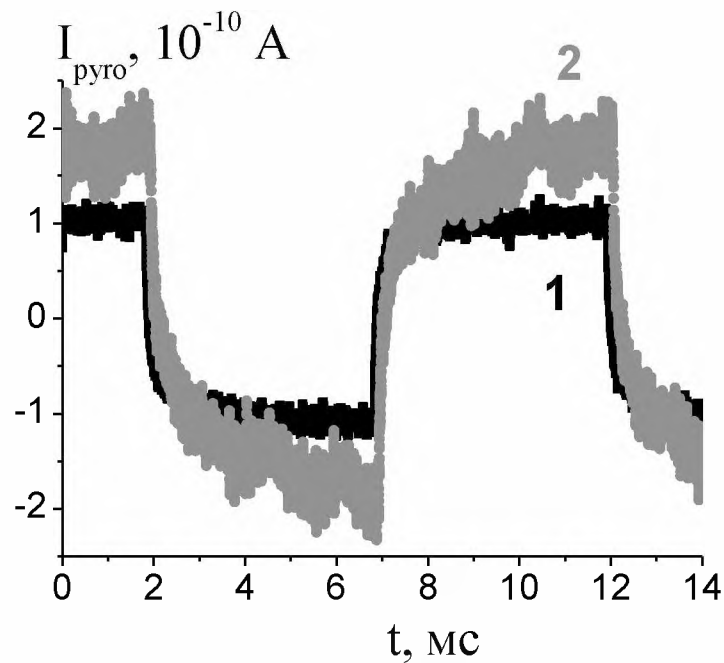


Рис. 3.15. Формы пироотклика кристалла SBN61:Eu2000, наблюдаемые на частоте 10Гц. Кривая 1 - температура 23°C, 2 – 68°C.

В процессе охлаждения из параэлектрической фазы максимум на температурной зависимости пирокоэффициента кристаллов SBN61:Eu (2000 ppm) и SBN61:Rh (2000 ppm) отсутствовал, при этом наблюдался слабый пироэлектрический сигнал в 10 раз меньше первоначального. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в процессе охлаждения из параэлектрической фазы имеет место практически полная деполяризация образца.

3.3. Температурные зависимости пиротока кристаллов CBN различного состава

Перед температурными исследованиями пироэлектрических свойств образцы CBN поляризовались в поле напряженностью 900 В/мм. Величина пироотклика не зависела от того, каким образом осуществлялась поляризация в постоянном электрическом поле (при комнатной температуре или в процессе охлаждения из параэлектрической фазы).

На рисунках 3.16 – 3.18 представлены температурные зависимости пирокоэффициентов образцов CBN28, CBN30 и CBN32. Кривые 1 получены

для пироотклика, наблюдаемого при воздействии модулированного теплового потока на сторону, соответствующую положительному концу вектора поляризации $+P_s$, 2 – отрицательному $-P_s$.

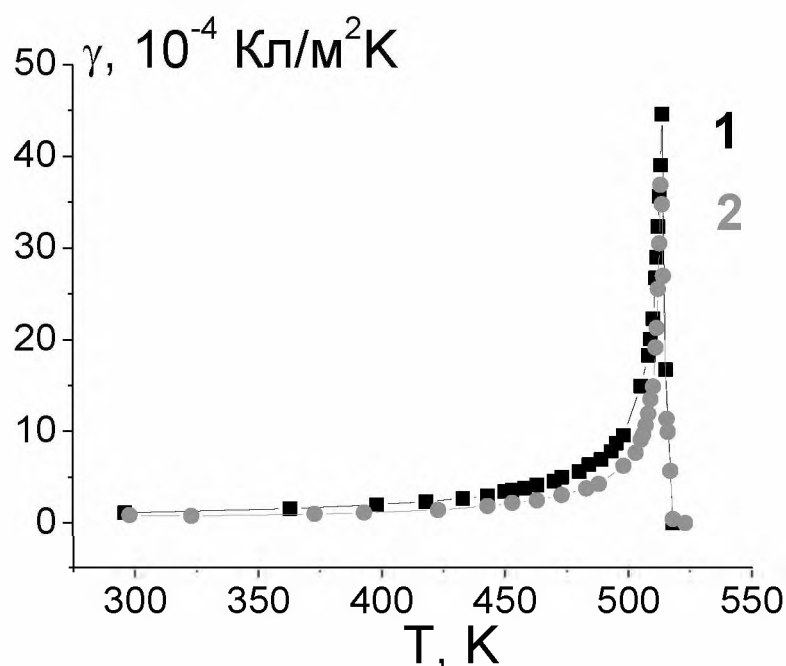


Рис. 3.16. Температурные зависимости пирокоэффициента кристалла CBN28 при воздействии модулированным тепловым потоком на сторону $+P_s$ (кривая 1) и $-P_s$ (кривая 2).

Положение температуры максимума пирокоэффициента измеряемого на частоте 10 Гц динамическим методом у кристаллов CBN не зависит от того, какая сторона образца ($+P_s$ или $-P_s$) нагревалась модулированным тепловым потоком. В тоже время величина пиротока в максимуме различна. Максимальное различие наблюдается для кристалла CBN30, у которого на стороне $-P_s$ величина пироотклика в максимуме в 2,5 раза меньше, чем на стороне $+P_s$ (Рис. 3.17). Для кристалла CBN32 эта разница незначительна (Рис. 3.18), а для CBN28 большую величину имеет пироток, фиксируемый на стороне, соответствующей $+P_s$ (Рис. 3.16).

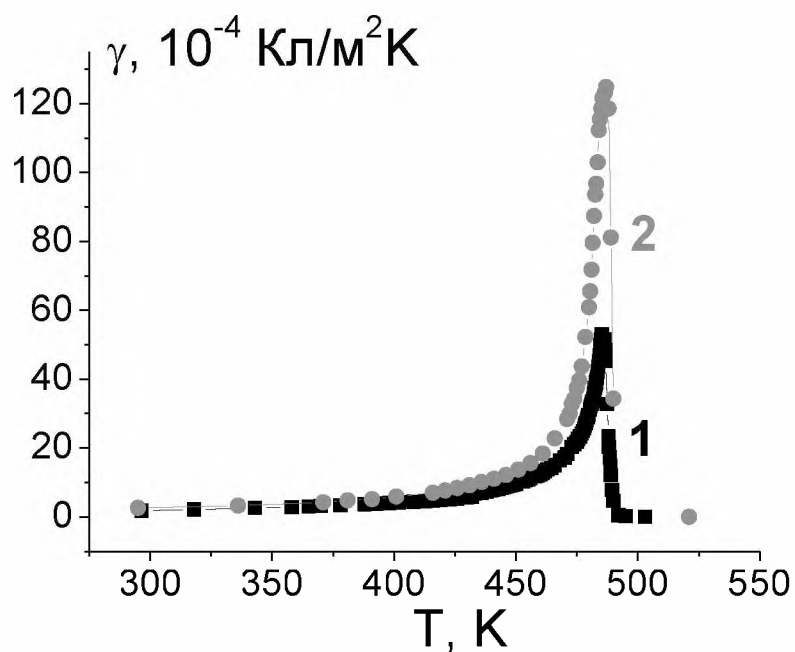


Рис. 3.17. Температурные зависимости пирокoeffициента кристалла CBN30 при воздействии модулированным тепловым потоком на сторону $+ P_s$ (кривая 1) и $- P_s$ (кривая 2).

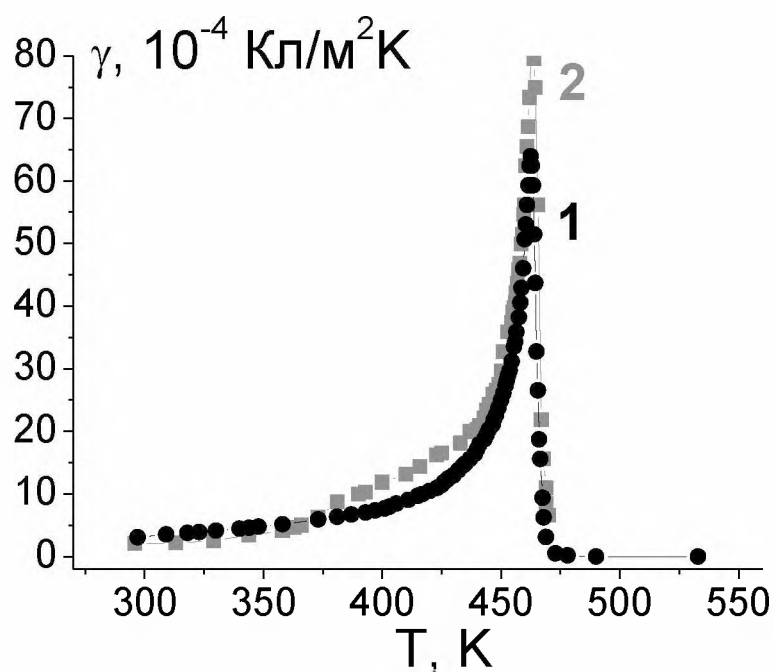


Рис. 3.18. Температурные зависимости пирокoeffициента кристалла CBN32 при воздействии модулированным тепловым потоком на сторону $+ P_s$ (кривая 1) и $- P_s$ (кривая 2).

Интересно отметить, что если для температурных зависимостей пиротока кристаллов CBN, наблюдаемых на стороне $+P_s$, как и для кристаллов SBN (Рис. 3.6), прослеживается четкая зависимость величины пирокоэффициента в максимуме от концентрации кальция (Рис. 3.19), то для противоположной стороны (соответствующей $-P_s$) (Рис. 3.20) величина пиротока в максимуме располагается произвольным образом относительно концентрации кальция. В то же время, если у кристаллов SBN максимальное значение на стороне, соответствующей $+P_s$ имел образец SBN26 с минимальной концентрацией стронция (Рис. 3.6), то для кристаллов CBN зависимость обратная (Рис. 3.19).

Как и у кристаллов SBN, у кристаллов CBN в процессе нагрева происходит деполяризация поверхностного слоя. Это подтверждается тем, что максимум пирокоэффициента наблюдается при более низких температурах (на 7 – 9 К), чем максимум диэлектрической проницаемости (Рис. 1.3).

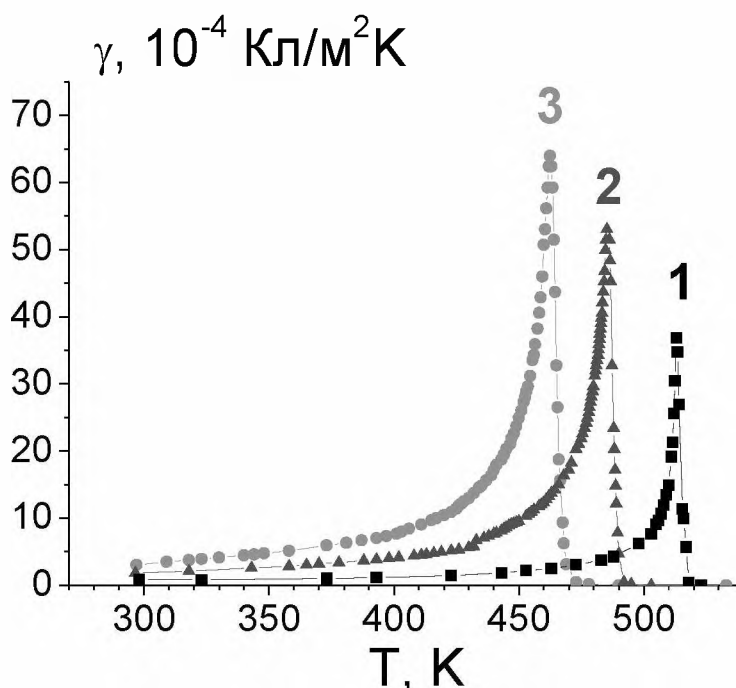


Рис. 3.19. Температурные зависимости пирокоэффициента кристаллов SBN различного состава наблюдаемых на стороне $+P_s$. Кривые 1 – CBN28, 2 – CBN30, 3 – CBN32.

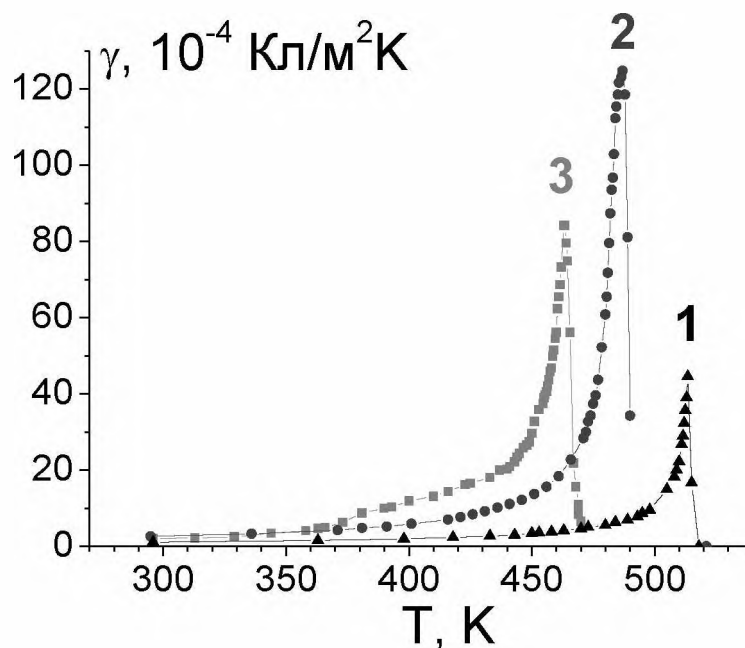


Рис. 3.20. Температурные зависимости пирокоэффициента кристаллов SBN различного состава наблюдаемых на стороне $-P_s$. Кривые 1 – CBN28, 2 – CBN30, 3 – CBN32.

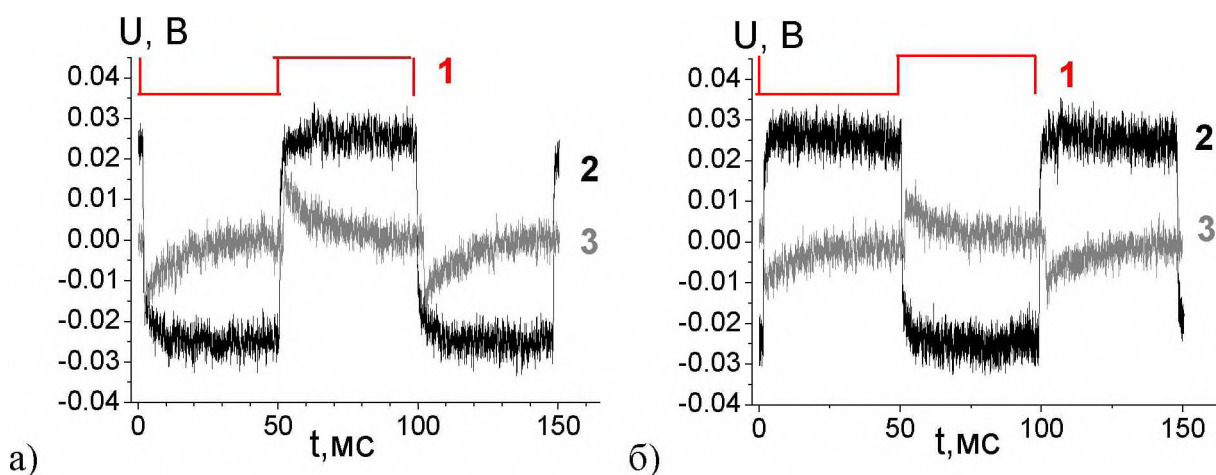


Рис. 3.21. Формы пирототклика, наблюдаемые у образца CBN32 на стороне $+P_s$ (а) и $-P_s$ (б). Кривые 1 – сигнал, подаваемый на ИК-диод с генератора, кривые 2 – пирототклик, наблюдаемый до нагрева (поляризованный образец), 3 – после охлаждения из параэлектрической фазы.

После охлаждения из параэлектрической фазы, кристалл CBN28 полностью деполяризуется, о чем свидетельствует отсутствие пиротклика. У материалов CBN30 и CBN32 после охлаждения из параэлектрической фазы на обеих сторонах имеется слабый пиротклик, наблюдаемый в фазе с опорным сигналом (Рис. 3.21). В используемой в эксперименте геометрии держателя это свидетельствует о том, что с обеих сторон поляризация направлена из глубины образца к поверхности (Рис. 2.3). Причем у образца CBN30 отклик на порядок меньше, чем у CBN32. Таким образом, в отличие от кристалла CBN28, у кристаллов CBN30 и CBN32, полная деполяризация имеет место только в центральной части образца.

ГЛАВА 4. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ SBN И CBN

4.1. Влияние термоциклирования на состояние поляризации кристаллов SBN

Как было показано в главе 3 п.1.1., в процессе нагрева кристаллов SBN наблюдалась изменение поляризации в поверхностном слое образцов (Рис.3.6). Более подробная информация об эволюции поляризации в поверхностном слое была получена с помощью TSW метода. Координатные зависимости пирокоэффициента снимались в процессе нагрева при стабилизации температуры, вначале с одной стороны образца, при повторном нагреве - с другой стороны.

На рисунке 4.1 представлены профили координатных зависимостей пирокоэффициента кристалла SBN61 для разных температур в процессе нагрева. Как видно из представленных профилей поляризации (Рис. 4.1), после прохождения пиротокком максимального значения, наблюдается эволюция поляризации в объеме образца. Центральная часть полностью деполяризуется, а с обеих сторон кристалла SBN61 поляризация направлена от поверхности вглубь образца. Таким образом, наблюдаемое изменение направления поляризации в прогреваемом слое у образцов SBN61 (Рис. 3.6) связано, в отличии от кристаллов ДТГС, не с возникновением слоя с инверсной поляризацией [146], а с полной деполяризацией центральной области и последующим индуцированием в поверхностных слоях образца поляризации, направленной с обеих сторон от поверхности вглубь образца.

Интересно отметить, что полная деполяризация образца SBN61 после охлаждения имела место только, если кристалл нагревался до температур исчезновения пиротока.

Охлаждение кристалла SBN с более низких температур приводит к тому, что поляризация с обеих сторон образца направлена из глубины к поверхности. Соответствующая координатная зависимость эффективного значения пирокоэффициента представлена на рисунке 4.2. Отрицательное значение

пирокоэффициента соответствует той области образца, поляризация которой противоположна поляризации основного объема кристалла, т.е. слою с инверсной поляризацией. Необходимо отметить, что и в поверхностном слое, и в основном объеме образца величина пирокоэффициента меньше, чем у поляризованного кристалла (Рис. 4.1 кривая 1).

Суммарное направление поляризации после охлаждения (Рис. 4.2) противоположно состоянию поляризации, имеющему место в районе фазового перехода (Рис. 4.1, кривая 4). Таким образом, проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что после охлаждения из параэлектрической фазы образец монокристалла SBN61 или полностью депольаризуется, либо в нем возникает система встречных доменов, суммарная поляризация которых вблизи обеих поверхностей направлена из глубины к поверхности.

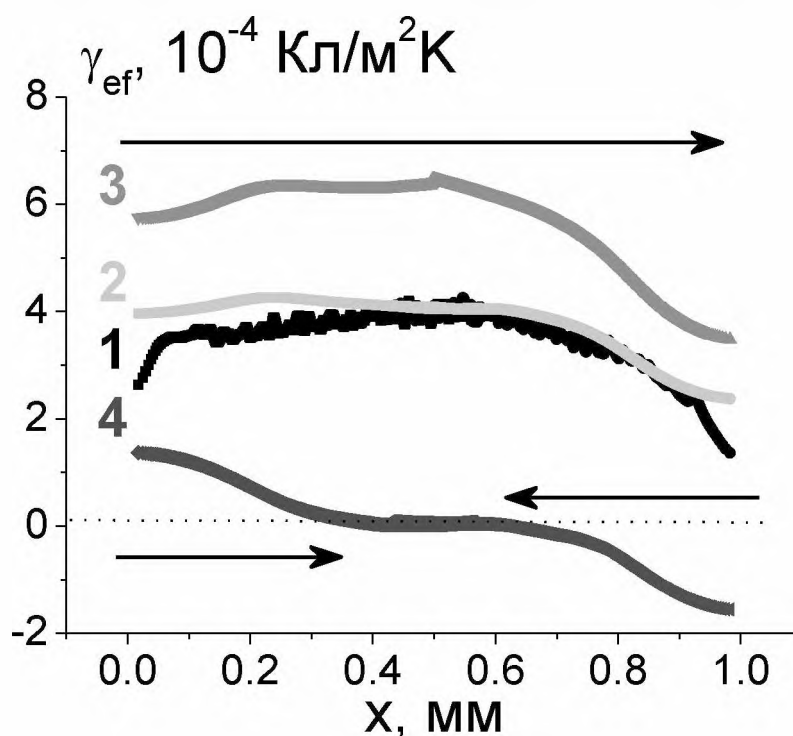


Рис.4.1. Координатные зависимости пирокоэффициента кристалла SBN61. Кривая 1 – сразу после поляризации ($T=300$ К), 2 – $T=327$ К, 3 – $T=335$ К, 4 – $T=358$ К. Стрелками показано направление вектора поляризации в образце.

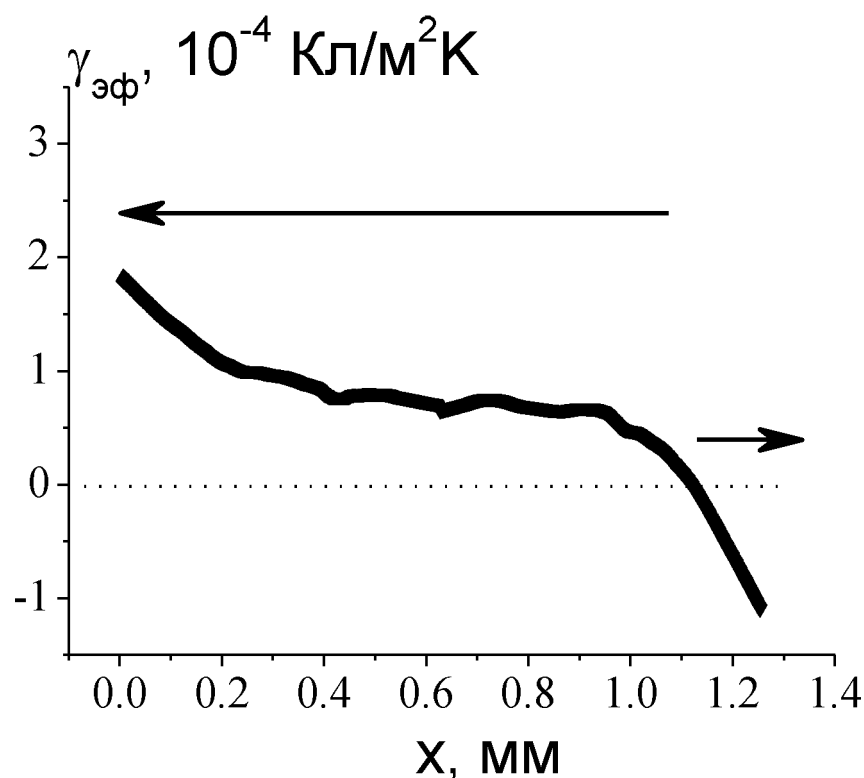


Рис.4.2 Координатные зависимости пирокоэффициента кристалла SBN61 после охлаждения из параэлектрической фазы. Стрелками показано направление вектора поляризации в образце.

В главе 3 отмечалось, что у кристаллов SBN не обладающих релаксорными свойствами, состояние поляризации в образцах после каждого цикла воспроизводится. На рисунке 4.3 показан профиль поляризации образца SBN35 после поляризации до нагрева (кривая 1) и после нагрева (кривая 2). Таким образом, образцы SBN35, в отличие от SBN61, сохраняют поляризованное состояние. Поскольку кристалл SBN61 обладает релаксорными свойствами, а SBN35 нет, можно предположить, что именно они являются причиной нестабильного состояния поляризации в этих кристаллах.

Действительно, кристалл SBN70 имеет распределение поляризации по толщине образца (Рис. 4.4) аналогичное образцу кристалла SBN61. Поскольку при комнатной температуре он находится в параэлектрической фазе (Рис. 1.1), то инверсный слой в нём наблюдается при комнатной температуре не только в процессе нагрева из сегнетоэлектрической фазы, но и после поляризации при

данной температуре (Рис 4.4 кривая 1). Когда данный образец был поляризован при температуре сегнетоэлектрической фазы (0 °С) характер распределения поляризации в нём соответствовал профилю поляризации образцов с другими концентрациями стронция, находящихся при комнатной температуре в сегнетоэлектрической фазе (Рис. 4.5).

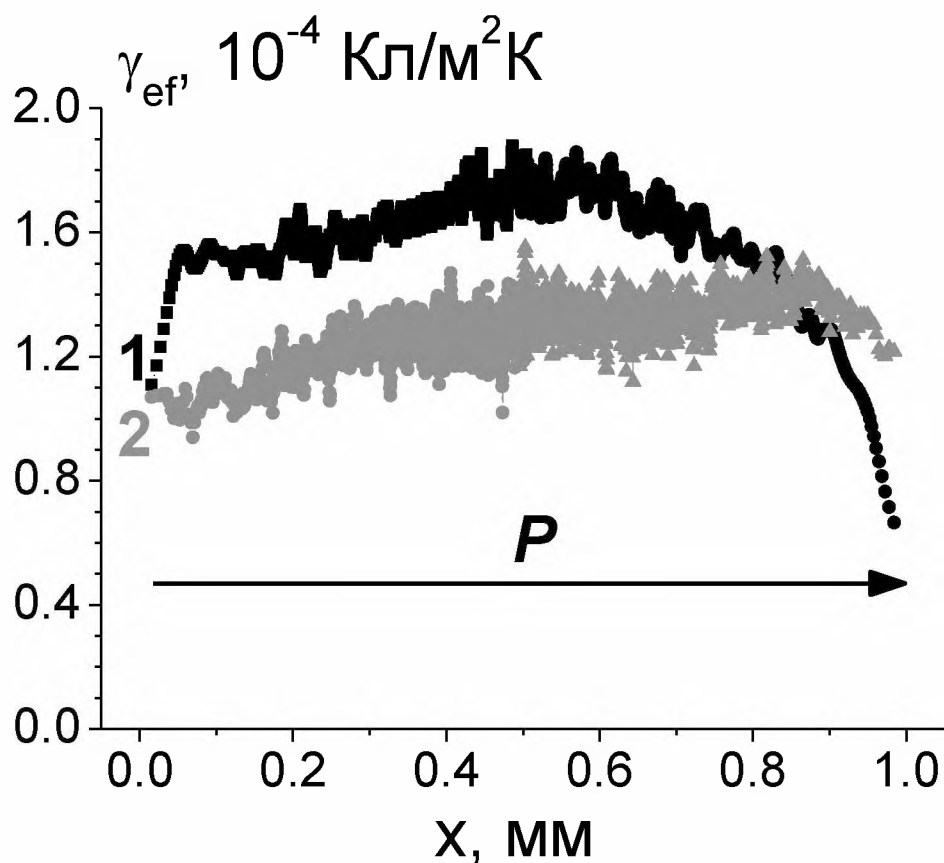


Рис.4.3 Координатные зависимости пирокоэффициента кристалла SBN35. Кривая 1 – сразу после поляризации, 2 – после цикла нагрев-охлаждение. Стрелкой показано направление вектора поляризации в образце.

Поскольку кристаллы SBN61 и SBN70 в отличие от кристаллов с меньшим значением « x » обладают релаксорными свойствами, можно предположить, что именно они являются причиной возникновения инверсного слоя и нестабильного состояния поляризации в этих кристаллах.

Для всех исследованных образцов значение пирокоэффициента со стороны, соответствующей положительному концу вектора поляризации на 10-15 процентов меньше чем на противоположной стороне (Рис. 4.4 и 4.5).

Важно отметить, что направление поляризации в инверсном слое зависит от того, какое температурное воздействие приводит к его возникновению. Так, в процессе квазистатического нагрева, при подходе к температуре фазового перехода поляризация с обеих сторон образца направлена от поверхности вглубь образца (Рис. 4.1). После охлаждения из параэлектрической фазы направление поляризации в слое противоположное – т.е. вектор поляризации направлен из глубины к поверхности (Рис. 4.2).

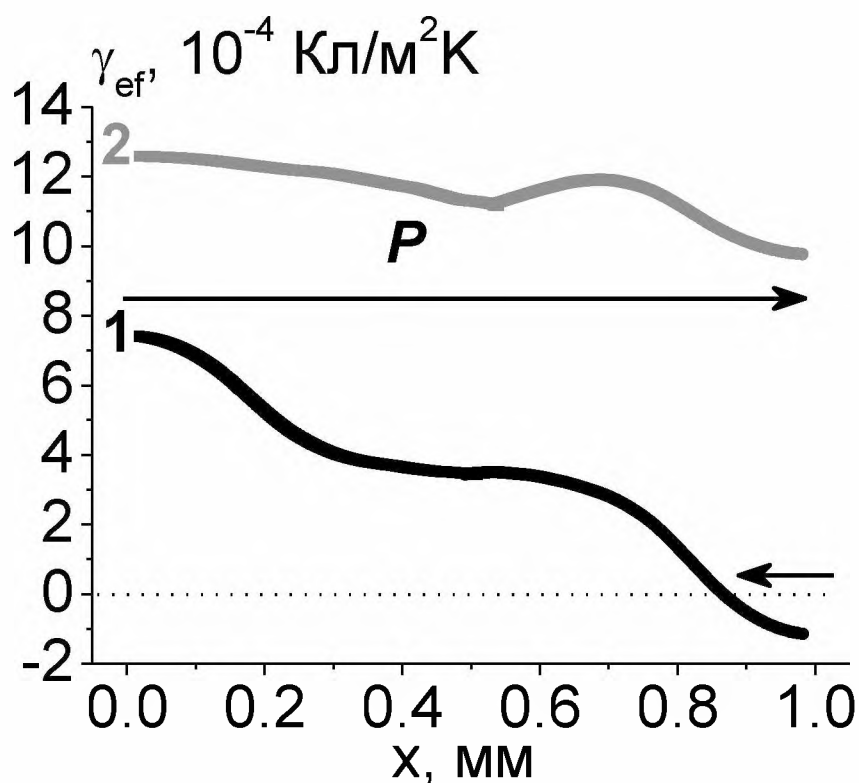


Рис.4.4 Координатные зависимости пирокоэффициента кристалла SBN70. Кривая 1 – образец, поляризованный при 25°C, 2 – поляризованный при 0°C. Стрелками показано направление вектора поляризации в образце.

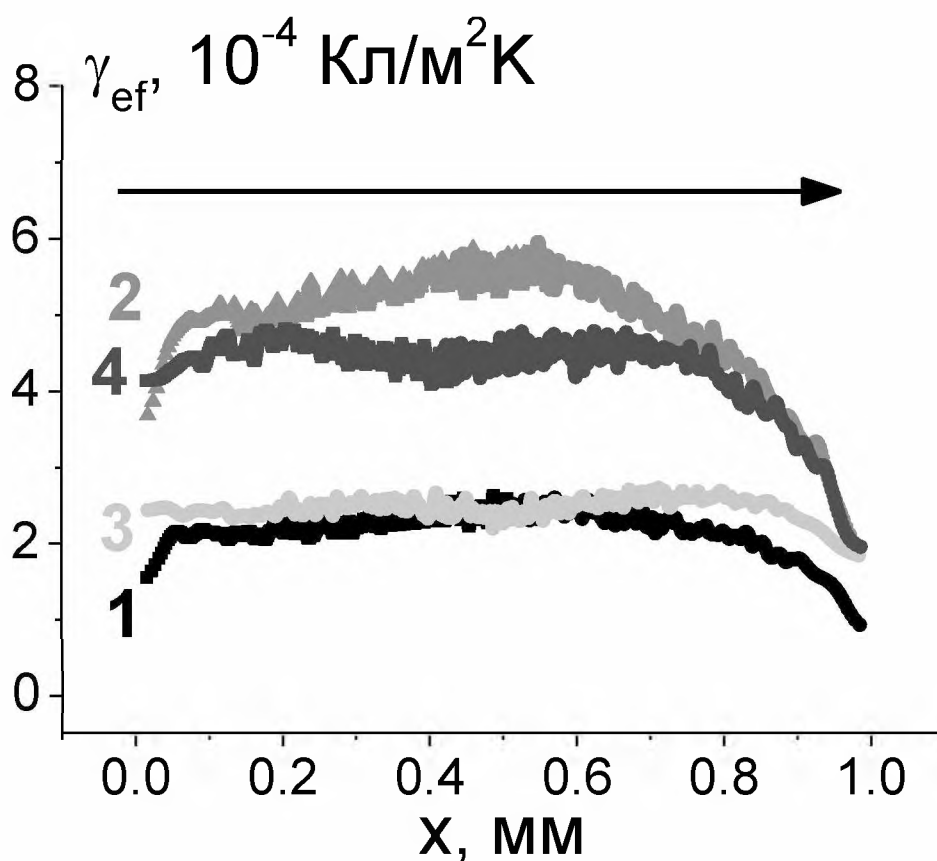


Рис.4.5 Координатные зависимости пирокоэффициента кристаллов SBN40 (кривая 1), SBN61 (кривая 2), SBN35 (кривая 3) и SBN50 (кривая 4). Направление поляризации в образце показано стрелкой.

Рассмотрим возможную причину различия направления поляризации в поверхностном слое в зависимости от характера температурного воздействия. Поскольку образец располагался на медном держателе (Рис. 2.4), непосредственно помещаемом в термостатируемую камеру (Рис. 2.5), то, в первом случае, в процессе нагрева, в образце существует стационарный градиент температуры (Рис. 4.6, а, б), направленный от поверхности, подвергаемой воздействию модулированного теплового потока, к тыльной стороне. В случае воздействия модулированным тепловым потоком на сторону, соответствующую $+P_s$, направление градиента температуры противоположно направлению существующей в образце поляризации (Рис. 4.6, а). При воздействии теплового потока на сторону, соответствующую $-P_s$, направление градиента температуры совпадает с направлением поляризации (Рис. 4.6, б).

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. 3.2, 4.1 (кривая 4) и 4.4 (кривая 2)). То, что данный слой наблюдается только у кристаллов SBN обладающих релаксорными свойствами (т.е. у SBN61 и SBN70) подтверждает сделанный ранее вывод о том, что релаксорные свойства способствуют нестабильности поляризованного состояния.

В процессе охлаждения медная подложка отдает тепло достаточно быстро, и максимальная температура существует в центре образца, и градиент с обеих сторон направлен от поверхности вглубь (Рис. 4.6, в). Охлаждение осуществляется из параэлектрической фазы, в которой изначально поляризация в образце отсутствует. В этом случае, как следует из эксперимента (Рис. 4.2), направление возникающей при переходе через точку Кюри поляризации противоположно существующему в образце градиенту температуры (Рис. 4.6, в).

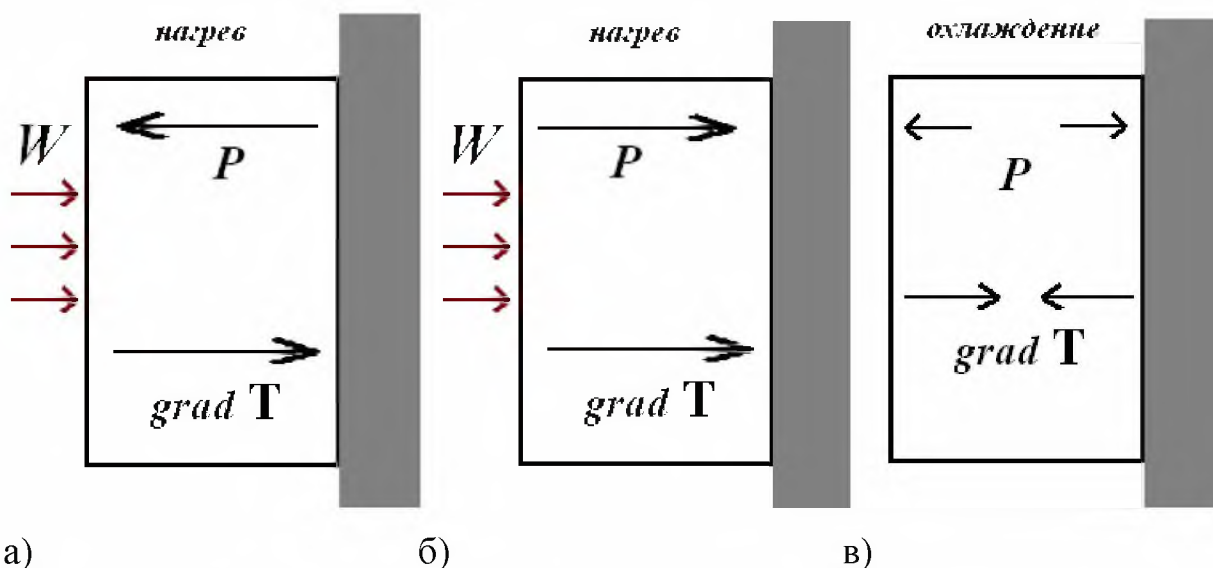


Рис.4.6. Направление градиента температуры возникающего в образце в процессе нагрева (а,б) и охлаждения (в).

4.2. Стабилизация состояния поляризации монокристаллов SBN

4.2.1. Высокотемпературный отжиг

Образцы SBN, свойства которых описаны в п.4.1. были выращены, как отмечалось в главе 1, в Лаборатории технологии оксидных кристаллов Института Технологии Электронных материалов, г. Варшава.

Для сравнения на рисунке 4.7 (кривая 1) представлен профиль поляризации поляризованного образца монокристалла SBN61 не подвергавшегося предварительно каким-либо воздействиям, выращенного в университете г. Оснабрюк, Германия. Приведенная координатная зависимость пирокоэффициента кристалла SBN61 свидетельствует о том, что в нем существует неоднородное распределение пирокоэффициента как в поверхностном слое, так и в центральной части образца. Слой с большим значением поляризации наблюдается с обеих сторон образца на глубине 50 – 200 мкм. Подобный характер профиля поляризации в беспримесных образцах SBN, выращенных в университете г. Оснабрюк, воспроизводился и после поляризации образцов подвергнутых термоциклированию. После охлаждения из параэлектрической фазы у них также возникала система встречных доменов с преобладающим направлением поляризации из глубины к поверхности (Рис. 4.7, кривая 2).

Меньшее значение пирокоэффициента в глубине и в приповерхностном слое связано с частичной полидоменизацией образца, об этом свидетельствуют эксперименты по исследованию доменной структуры поляризованного беспримесного кристалла SBN методом травления в работе [81]. На рисунке 4.8,а представлена картина травления полярного среза кристалла SBN61, на рисунке 4.8,б неполярного среза этого же образца (полярная ось проходит вертикально). Темные области на фотографии соответствуют полидоменной структуре, светлые - монодоменной. Глубина, на которой расположены полидоменные области, соответствует слоям образца с меньшим значением поляризации (Рис. 4.7). Таким образом, исследования доменной структуры позволяют сделать вывод о том, что причиной неоднородного распределения

пирокоэффициента у поляризованного образца (Рис. 4.7, кривая 1) является его неполная поляризация во внешнем поле. Глубина кристалла остается частично депольризованной.

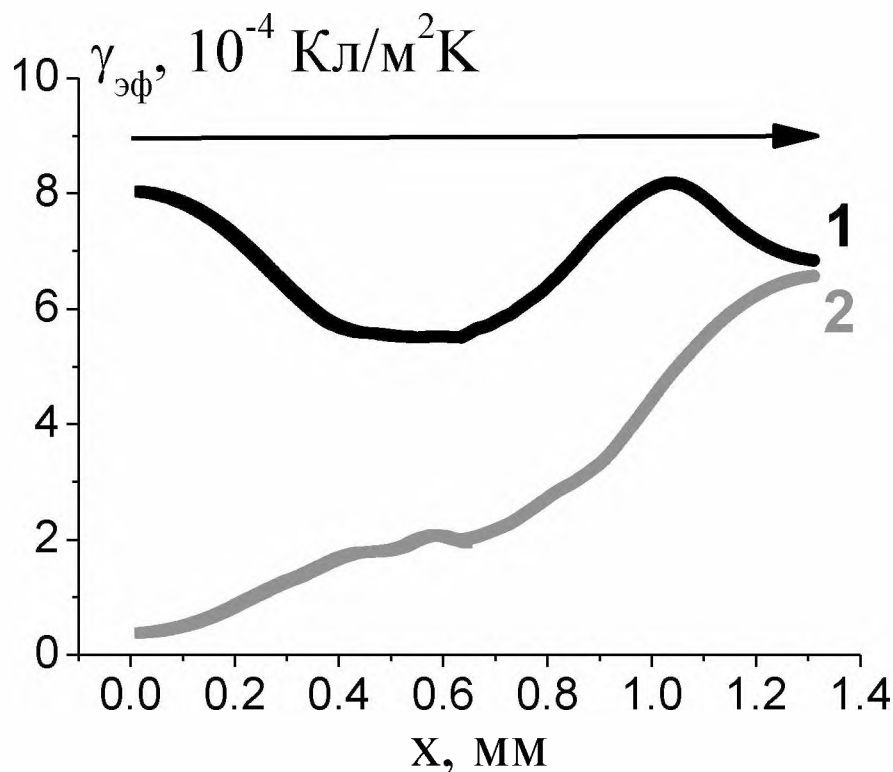


Рис. 4.7. Координатные зависимости пирокоэффициента поляризованного кристалла SBN. Кривая 1 поляризованный образец, 2 – после охлаждения из параэлектрической фазы. Направление поляризации в образце показано стрелкой.

При этом толщина монодоменного слоя и глубина, на которой он расположен, различны для сторон, соответствующих $+P_s$ и $-P_s$. Данный результат согласуется с утверждением авторов [148] о том, что в полях до 5 кВ/см полностью монодоменизируется только поверхностная область образцов SBN61.

Из сравнения кривых 1 представленных на рисунке 4.1 (поляризованный SBN61, выращенный в Институте Технологии Электронных материалов, г. Варшава) и 4.7 (поляризованный SBN61, выращенный в университете г.

Оснабрюк) четко прослеживается зависимость поляризованного состояния кристалла SBN61 от условий выращивания. Такая зависимость обусловлена случайным распределением ионов Sr и Ba в позиции A2 кристаллической решетки кристаллов SBN [17]. Как показано авторами [34], случайное распределение ионов в кристаллической решетке релаксорных сегнетоэлектриков приводит к возникновению взаимодействий, распределенных по решетке также случайным образом. Последнее является причиной наличия в образце случайных полей («random fields» [34-36]), которые, по всей видимости, препятствуют однородной поляризации.

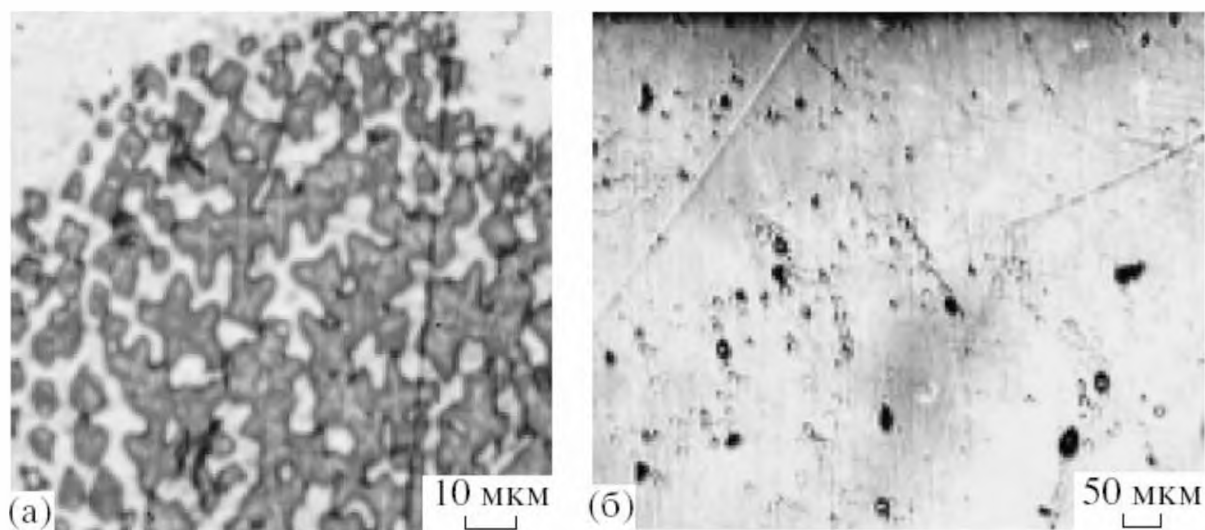


Рис. 4.8. Картины травления поверхности поляризованного беспримесного кристалла SBN полярного среза, масштаб 10 мкм, (а) и неполярного среза, масштаб 50 мкм, (б) [147].

Поскольку для того, чтобы стереть память о любой предшествующей поляризации, кристаллы SBN отжигают при повышенной температуре и затем охлаждают без наложения электрического поля до комнатной температуры [37], было решено попробовать улучшить поляризованное состояние кристаллов SBN61 (выращенных в университете г. Оснабрюк) путем отжига при температуре, превышающей температуру фазового перехода. Отжиг

кристаллов SBN61 производился в воздушной атмосфере при температуре 200 °С в течение 5 часов.

Координатные зависимости пирокоэффициента отожженного кристалла SBN61 снимались до и после нагрева образца до температуры параэлектрической фазы. Образец перед нагревом поляризовался тем же способом, что и неотожженный образец SBN61 – путем нагрева до температуры 115°С и последующего охлаждения в поле $E = 300$ В/мм. Соответствующие пироэлектрические профили представлены на рисунке 4.9.

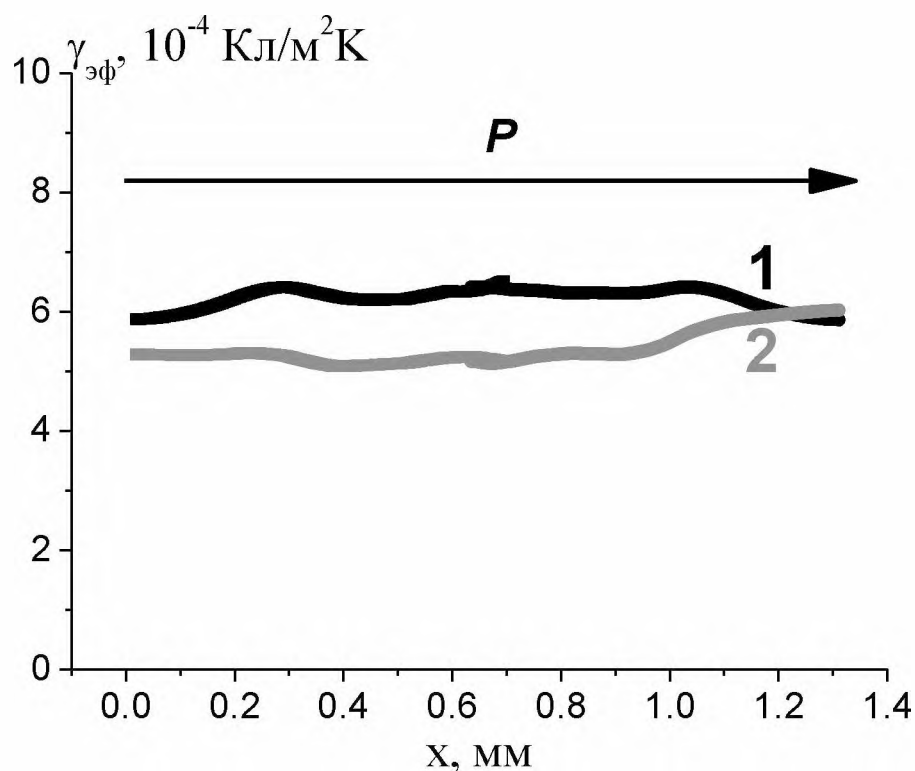


Рис. 4.9. Координатные зависимости пирокоэффициента отожженного беспримесного кристалла SBN. Кривая 1 поляризованный образец, 2 – после охлаждения из параэлектрической фазы. Направление поляризации в образце показано стрелкой

Как видно из представленных профилей поляризации (кривые 1 на Рис. 4.7 и 4.9) поляризованных образцов, предварительный отжиг кристалла SBN61 способствует более однородной поляризации по толщине образца во внешнем электрическом поле. Более однородное распределение поляризации

по толщине кристаллов SBN61, наблюдаемое у отожженных образцов по сравнению с неотожженными, можно объяснить тем, что отжиг приводит к перераспределению ионов Sr и Ba в структуре этих кристаллов [31]. Причем в процессе перераспределения ионов происходит минимизация случайных полей, ранее препятствующих однородной поляризации образца.

Отжиг также способствует возникновению в образце униполярного состояния, что проявляется в восстановлении поляризованного состояния после охлаждения из параэлектрической фазы (кривые 2 на Рис. 4.7 и 4.9).

4.2.2 Введение примесей Rh и Eu

Исследование влияния примеси на распределение поляризации в кристаллах SBN61 было выполнено на образцах с примесями европия и родия, концентрации которых составляли 2000 ppm (концентрация примеси соответствует расплаву, из которого производится рост кристаллов, $1\text{ ppm} = 10^{-4}\text{ at. \%}$) (Рис. 4.10 и 4.11).

Координатные зависимости пирокоэффициента кристалла SBN61 легированного Eu и Rh снимались на поляризованном образце до нагрева, и после охлаждения образца из параэлектрической фазы. Как видно из представленных графиков, распределение поляризации в легированных родием и европием кристаллах SBN61 (Рис. 4.10 и 4.11, кривые 1) более однородно по сравнению с беспримесным кристаллом SBN61 (Рис. 4.7, кривая 1). В обоих случаях после охлаждения из параэлектрической фазы имеет место деполяризация образцов (Рис. 4.10 и 4.11, кривые 2). В тоже время система встречных доменов после охлаждения из параэлектрической фазы наблюдается только у SBN61 легированного Rh:2000ppm (Рис. 4.10 кривая 2).

Отрицательное значение эффективного значения пирокоэффициента (Рис. 4.10 кривая 2), отражает тот факт, что направление суммарной макроскопической поляризации в этой части образца противоположно направлению поляризации основного объема образца. Это означает, что после охлаждения из параэлектрической фазы у кристалла SBN61 легированного Rh,

как и у беспримесного кристалла SBN61 (Рис. 4.2) на стороне соответствующей $-P$, возникает слой, поляризация которого противоположна поляризации основного объёма. У кристаллов SBN61 легированного Eu (2000 ppm) такой слой отсутствует (рис. 4.11).

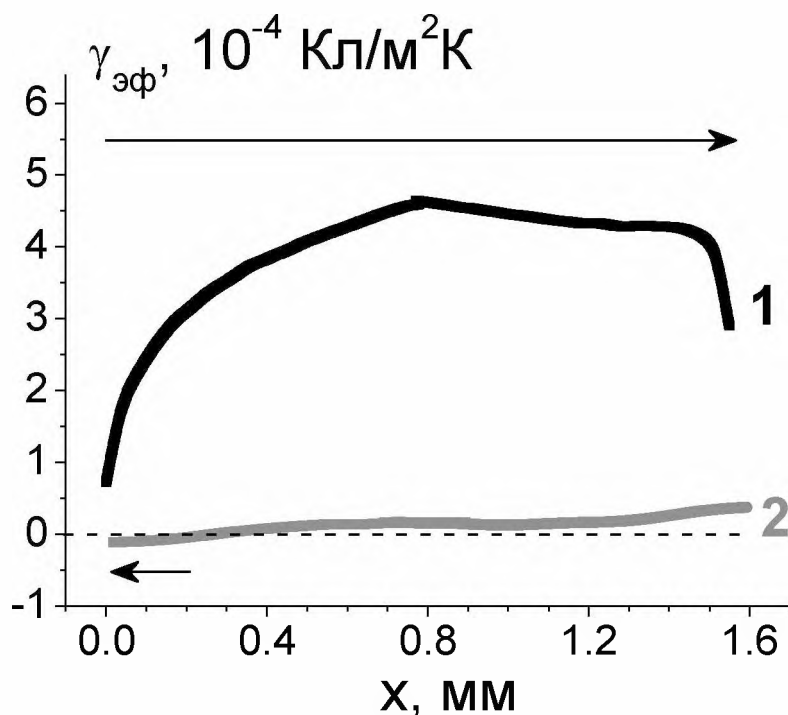


Рис. 4.10. Координатные зависимости пирокoeffициента поляризованных монокристаллов SBN61, легированных Rh 2000 ppm. Направление поляризации в образце показано стрелками.

Необходимо отметить, что у поляризованных образцов, на стороне соответствующей $+P$, значение поляризации больше, чем на противоположной стороне, как для кристаллов SBN61:Eu (2000 ppm) так и SBN61:Rh (2000 ppm). Это полностью согласуется с выводами, сделанными на основе температурных зависимостей пиротока (глава 3).

Уменьшение пирозлектрического коэффициента около поверхности для кристаллов SBN61, легированных примесью Rh (2000 ppm) (Рис. 4.10 кривая 1) может быть связано с существованием пространственного заряда, образующегося при введении примесей.

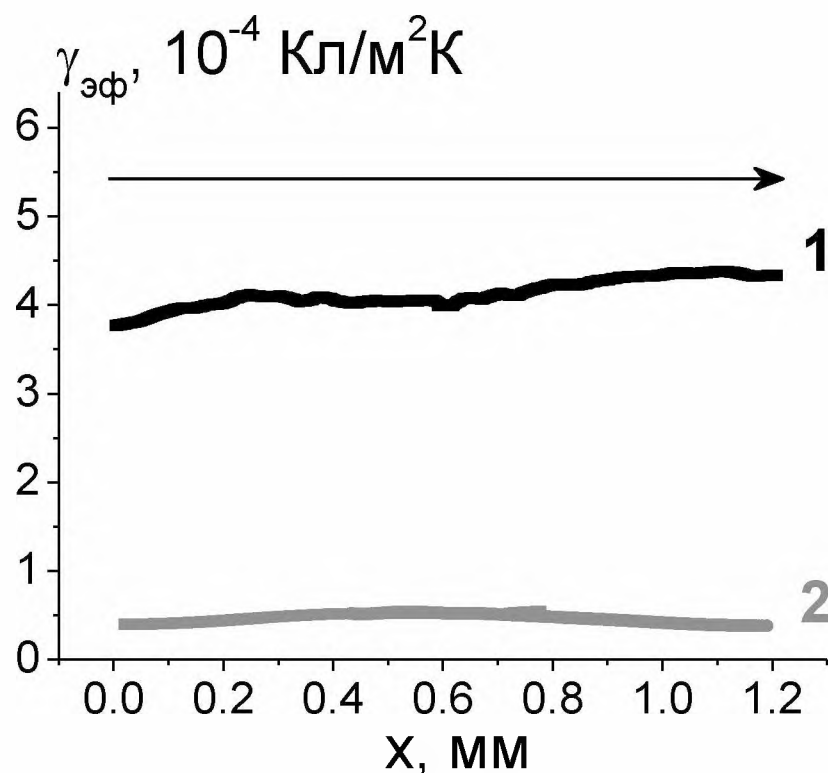


Рис. 4.11. Координатные зависимости пирокоэффициента поляризованных кристаллов SBN61, легированных Eu 2000 ppm. Направление поляризации в образце показано стрелкой.

Сравнение профилей поляризации беспримесных кристаллов SBN61 (отожженного (Рис. 4.7) и неотжженного (Рис. 4.9)) и кристаллов SBN61 легированных ионами Rh 2000 ppm (Рис. 4.10) или Eu 2000 ppm (Рис. 4.11), показывает, что введение примесей данных ионов, как и высокотемпературный отжиг, приводит к более однородной поляризации центральной области образца внешним электрическим полем. Данный вывод относится к кристаллам SBN61 выращенных в университете г. Оснабрюк, Германия. С другой стороны, кристаллы SBN61 выращенные в других условиях (Институт Технологии Электронных материалов, г. Варшава) не требуют предварительного отжига для получения однородного распределения поляризации по толщине образца, что подтверждает вывод о том, что к неоднородному распределению поляризации приводит случайное распределение ионов Sr и Ba в соответствующих позициях кристаллической решетки.

4.3. Влияние внешних воздействий на состояние поляризации кристаллов CBN

Анализ профиля поляризации производился у образцов CBN, поляризованных в поле напряженностью 900 В/мм. Исследовались образцы, не подвергнутые внешним воздействиям, после цикла нагрев-охлаждение (п.3.3) и после воздействия переменного поля амплитудой, превышающей величину коэрцитивного поля. Профиль поляризации у кристалла CBN32 симметричен с обеих сторон образца (Рис. 4.12, кривая 1), т.е. не зависит от направления вектора поляризации. У CBN30 имеет место слабая асимметрия – со стороны соответствующей $-P_s$ поляризация более однородна по толщине приповерхностной области, а величина поляризации на стороне, соответствующей положительному концу вектора поляризации ($+P_s$) меньше, чем на противоположной стороне ($-P_s$) (Рис. 4.12, кривая 2). Состояние поляризации по толщине образца для этих составов не зависело от того, каким образом осуществлялась поляризация в постоянном электрическом поле (при комнатной температуре или в процессе охлаждения из параэлектрической фазы).

У кристалла CBN28 после первой поляризации также как и у CBN30 величина поляризации на стороне, соответствующей положительному концу вектора поляризации ($+P_s$) была меньше, чем на противоположной стороне ($-P_s$). Но при этом изменение поляризации по толщине у него более однородно, т.е. в нем существовал слабовыраженный градиент поляризации по толщине образца (Рис.4.13, кривая 1).

Воздействие переменным электрическим полем 900 В/мм на образцы CBN приводило к частичной деполяризации образцов. Интересно отметить, что направление остаточной поляризации с обеих сторон образцов было направлено от поверхности в глубину образца (Рис.4.13, кривая 2).

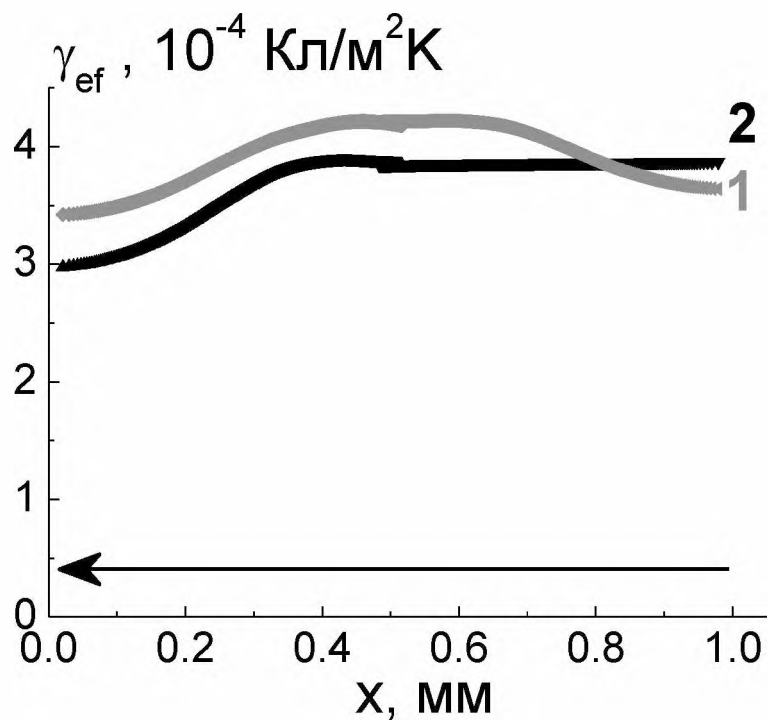


Рис. 4.12. Координатные зависимости пирокоэффициента кристаллов CBN32 (кривая 1), CBN30 (кривая 2). Стрелкой показано направление вектора поляризации в образце.

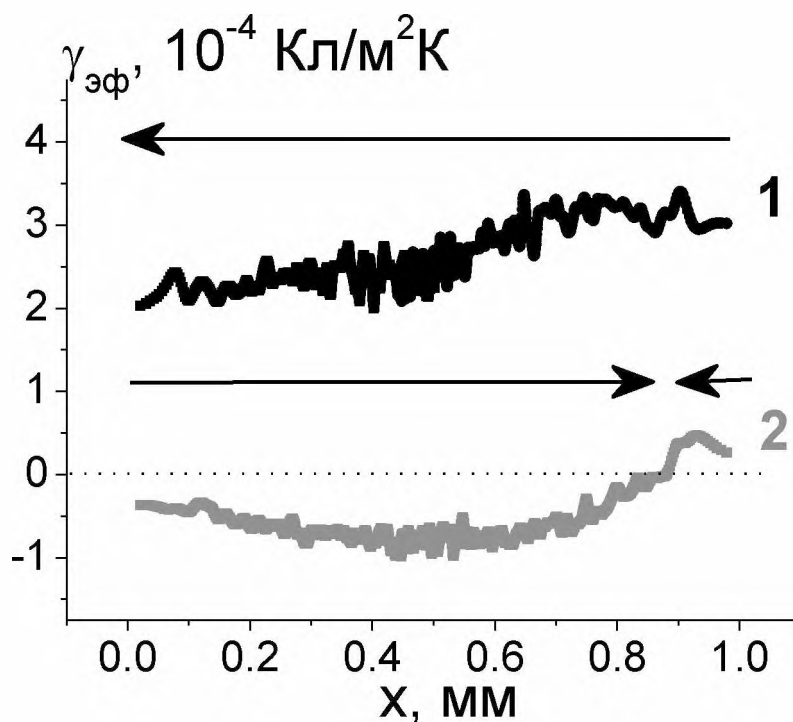


Рис. 4.13. Координатные зависимости пирокоэффициента кристалла CBN28: кривая 1 – после первой поляризации, 2 – после воздействия переменным электрическим полем. Направление поляризации в образце показано стрелками.

Принципиальное отличие кристаллов CBN с вхождением кальция 28% от аналогичного материала с другим процентным содержанием Ca состоит в последствии переменного электрического поля. Так, кристаллы CBN30 и CBN32, подвергнутые воздействию переменного электрического поля, после повторной поляризации имели распределение поляризации по толщине аналогичное первоначальному (Рис. 4.12). Для кристалла CBN28, воздействие переменного электрического поля приводит к тому, что поверхностный слой со стороны, соответствующей положительному концу вектора поляризации, перестает поляризоваться (Рис. 4.14) в постоянном поле.

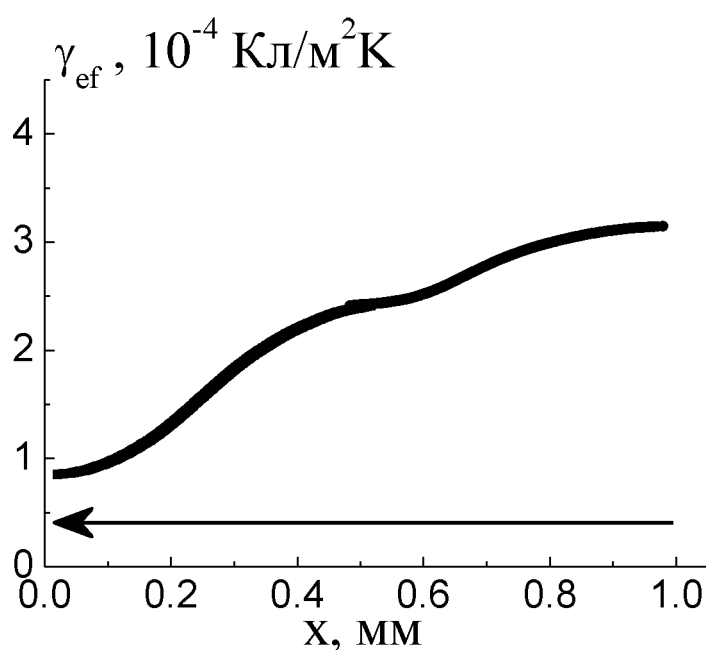


Рис. 4.14. Координатная зависимость пирокоэффициента кристалла CBN28. Стрелкой показано направление вектора поляризации в образце.

Как отмечалось в главе 1, отсутствие у кристаллов CBN с $x = 0.28, 0.30$ и 0.32 зависимости температуры максимума диэлектрической проницаемости от частоты измеряемого поля (Рис. 1.3) свидетельствует о том, что эти материалы не обладают релаксорными свойствами. В тоже время, характер распределения поляризации по толщине образца кристалла CBN28, подвергнутого воздействию переменного электрического поля (Рис. 4.14), имеет те же особенности – меньшее значение поляризации со стороны, соответствующей

+ P_s , что и кристалл SBN61 (Рис. 4.1), являющийся сегнетоэлектриком–релаксором.

Можно предположить, что релаксорное состояние кристалла CBN28, обсуждаемое в работах [147–149] не существует в нем изначально (сразу после выращивания), а формируется в результате какого-либо внешнего воздействия, поскольку у кристаллов CBN30 и CBN32 под воздействием переменного электрического поля не происходит внутренних изменений, приводящих к неоднородному распределению поляризации по толщине образца. Для проверки данного предположения, было проведено повторное исследование температурных зависимостей диэлектрической проницаемости образца CBN28, подвергнутого воздействию переменного электрического поля. Результаты представлены на рисунке 4.15. Как видно из представленных графиков, данное предположение не подтвердилось. образец кристалла CBN28 и после внешних воздействий не проявил релаксорных свойств.

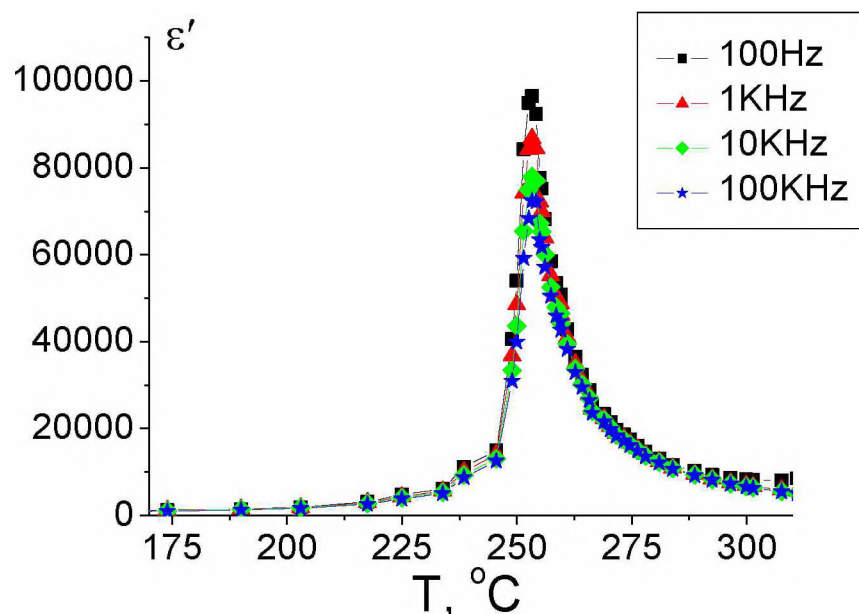


Рис. 4.15. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристалла CBN28, подвергнутого воздействию переменного электрического поля

После охлаждения из параэлектрической фазы кристалл CBN28 полностью деполяризуется, тогда как в образцах кристаллов CBN30 и CBN32

возникает система встречных доменов. Причем, как было показано в п.3.3 у CBN30, величина пироотклика значительно меньше, чем у CBN32, что свидетельствует о том, что он деполяризуется сильнее. При этом состояние поляризации симметрично – вектор поляризации с обеих сторон образца направлена из глубины образца к поверхности, в центральной части образец полностью деполяризован (Рис. 4.16, кривая 2). Как и ранее, отрицательное значение эффективного пирокоэффициента демонстрирует тот факт, что направление поляризации в этой части образца противоположно поляризации основного объема. Подобное поведение поляризации в кристаллах CBN32 и CBN30 аналогично наблюдаемому у кристаллов SBN с процентным вхождением стронция 61% (Рис. 4.2).

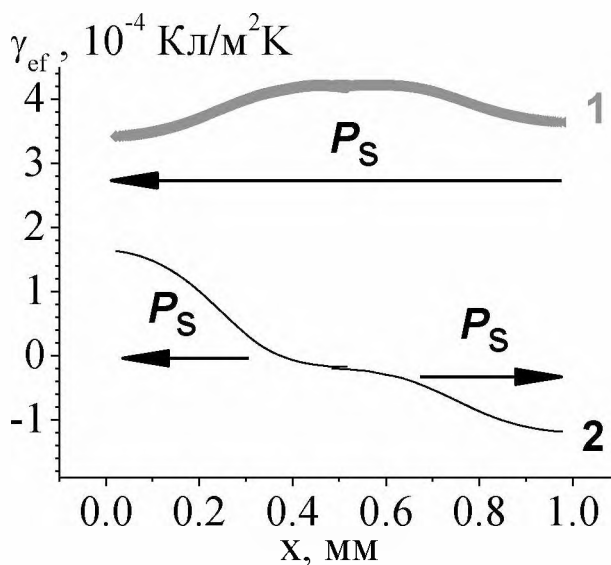


Рис. 4.16. Координатные зависимости пирокоэффициента кристалла CBN32: кривая 1 поляризованный, 2 – после охлаждения из параэлектрической фазы

Исследование пироотклика образцов CBN, поляризованных после нескольких циклов нагрев–охлаждение, показало возникновение различий в пироотклике, наблюдаемом на сторонах + и – P_s . Если у CBN28 на стороне, соответствующей + P_s величина поляризации изначально была меньше, чем на противоположной стороне (соответствующей – P_s), и после термоциклирования это различие увеличилось, то у CBN30 и CBN32 в результате термоциклирования величина поляризации на стороне,

соответствующей $+P_s$ увеличилась. Необходимо отметить, что во всех случаях речь идет о поляризации, имеющей место не сразу после охлаждения – в этом случае образцы, как отмечалось ранее, деполяризуются, а после поляризации в постоянном поле. Направление внешнего электрического поля, в котором осуществлялась поляризация кристаллов, всегда сохранялось одинаковым относительно поверхностей образца.

4.4 Исследование поляризации методом петель диэлектрического гистерезиса.

4.4.1 Петли диэлектрического гистерезиса кристаллов CBN.

Измерение петель диэлектрического гистерезиса осуществлялось по методу Сойера–Тауера, описанному в главе 2, п.2.3. Исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, коэрцитивного поля (E_c) и переключаемой поляризации (P_r) проводились на неполяризованных образцах. В результате исследований установлено, что с ростом температуры наблюдается уменьшение коэрцитивного поля (E_c) (Рис. 4.18), сопровождающееся ростом переключаемой поляризации (P_r) (Рис. 4.19).

Петли диэлектрического гистерезиса для всех исследуемых составов кристаллов CBN наблюдались и при температурах выше температуры максимума диэлектрической проницаемости (таблица 4.1) на 35 – 50 градусов (Рис. 4.20 – 4.22). Изначально, при температурах незначительно выше комнатной, имели место частные петли диэлектрического гистерезиса, затем, при повышении температуры, происходило уменьшение коэрцитивного поля, которое сопровождалось переходом петель в насыщенные. В районе фазового перехода начинали проявляться аномалии в форме петель, соответствующие появлению в образце проводимости. Особенно резко рост проводимости в образце начинался в противофазе, что сопровождалось переходом петель в эллипс диэлектрических потерь. Рост проводимости, по всей видимости и является причиной диэлектрических потерь, наблюдаемых авторами [14] в

виде дополнительного максимума на температурной зависимости диэлектрической проницаемости кристалла CBN28 (Рис. 1.27) и выдаваемого ими за релаксорные свойства этого материала. Необходимо отметить, что форма петель диэлектрического гистерезиса в процессе изменения температуры не зависела от концентрации Са (x).

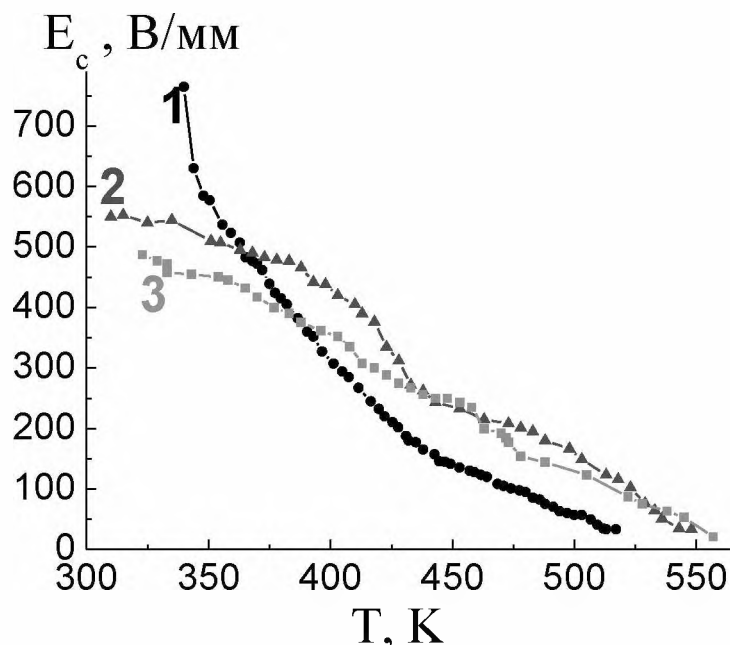


Рис. 4.18. Температурные зависимости коэрцитивного поля монокристаллов CBN. Кривая 1 – CBN32, 2 – CBN30, 3 – CBN28.

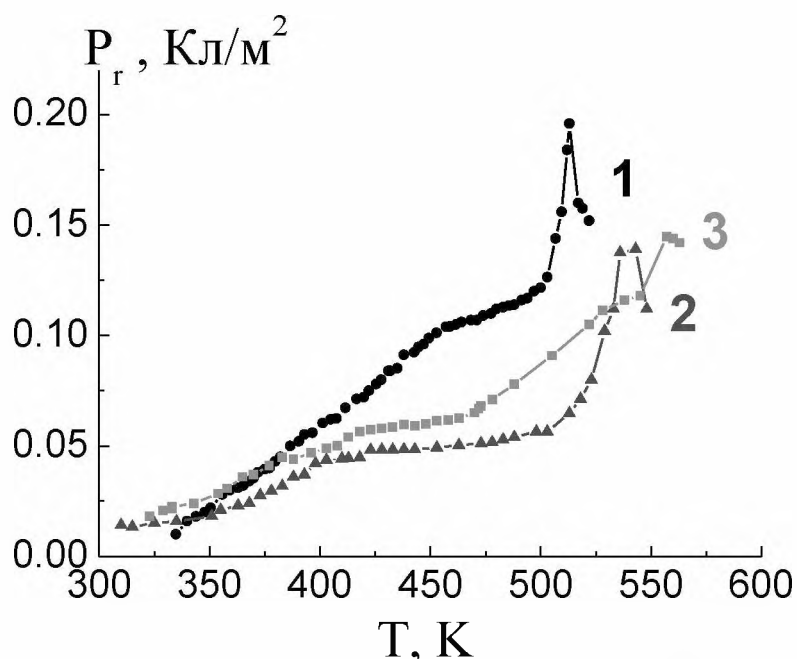
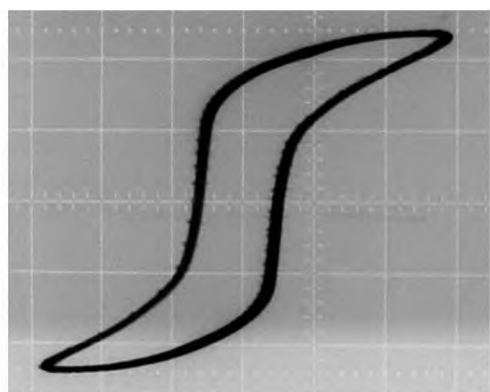
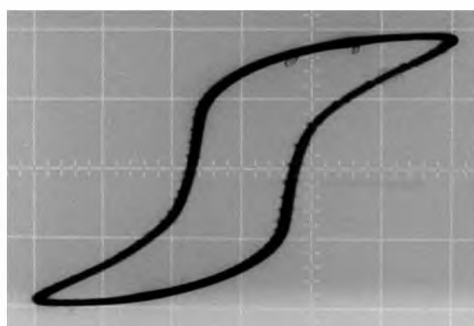


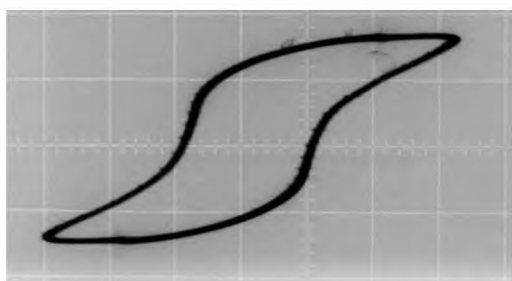
Рис. 4.19. Температурные зависимости переключаемой поляризации монокристаллов CBN. Кривая 1 – CBN32, 2 – CBN30, 3 – CBN28.



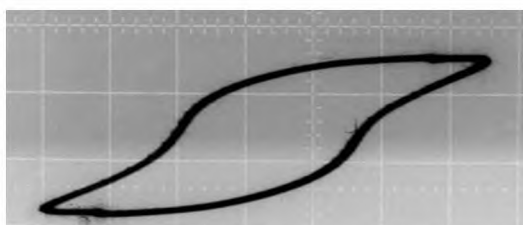
165°C



150°C

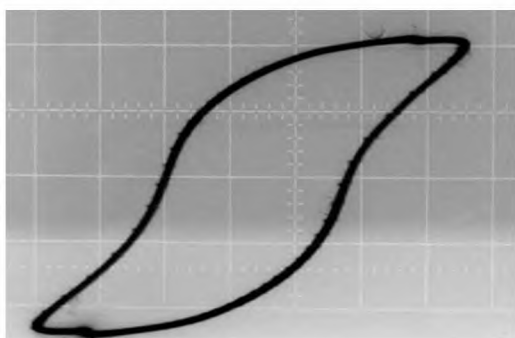


130°C

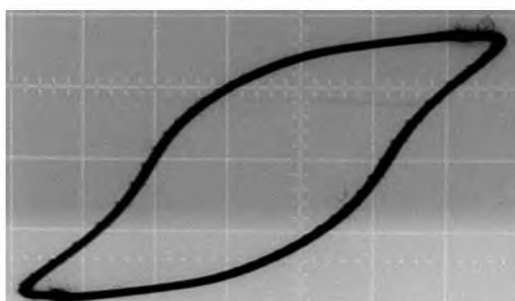


110°C

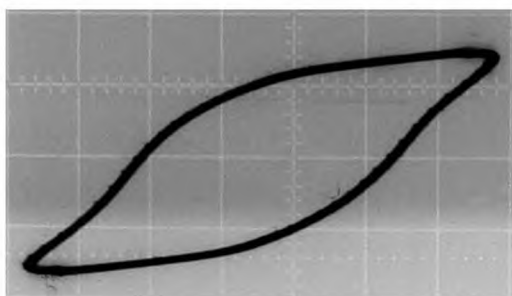
a)



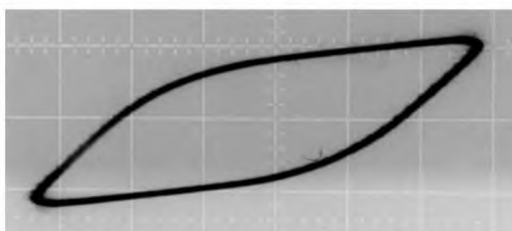
105°C



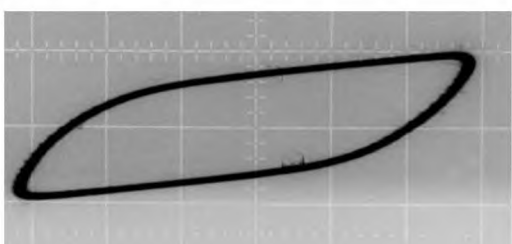
95°C



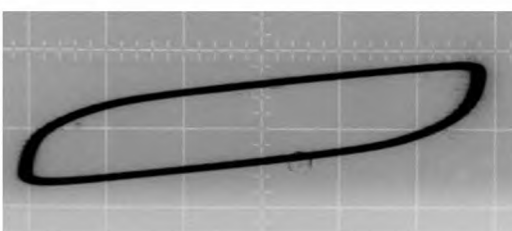
85°C



75°C



70°C



30°C

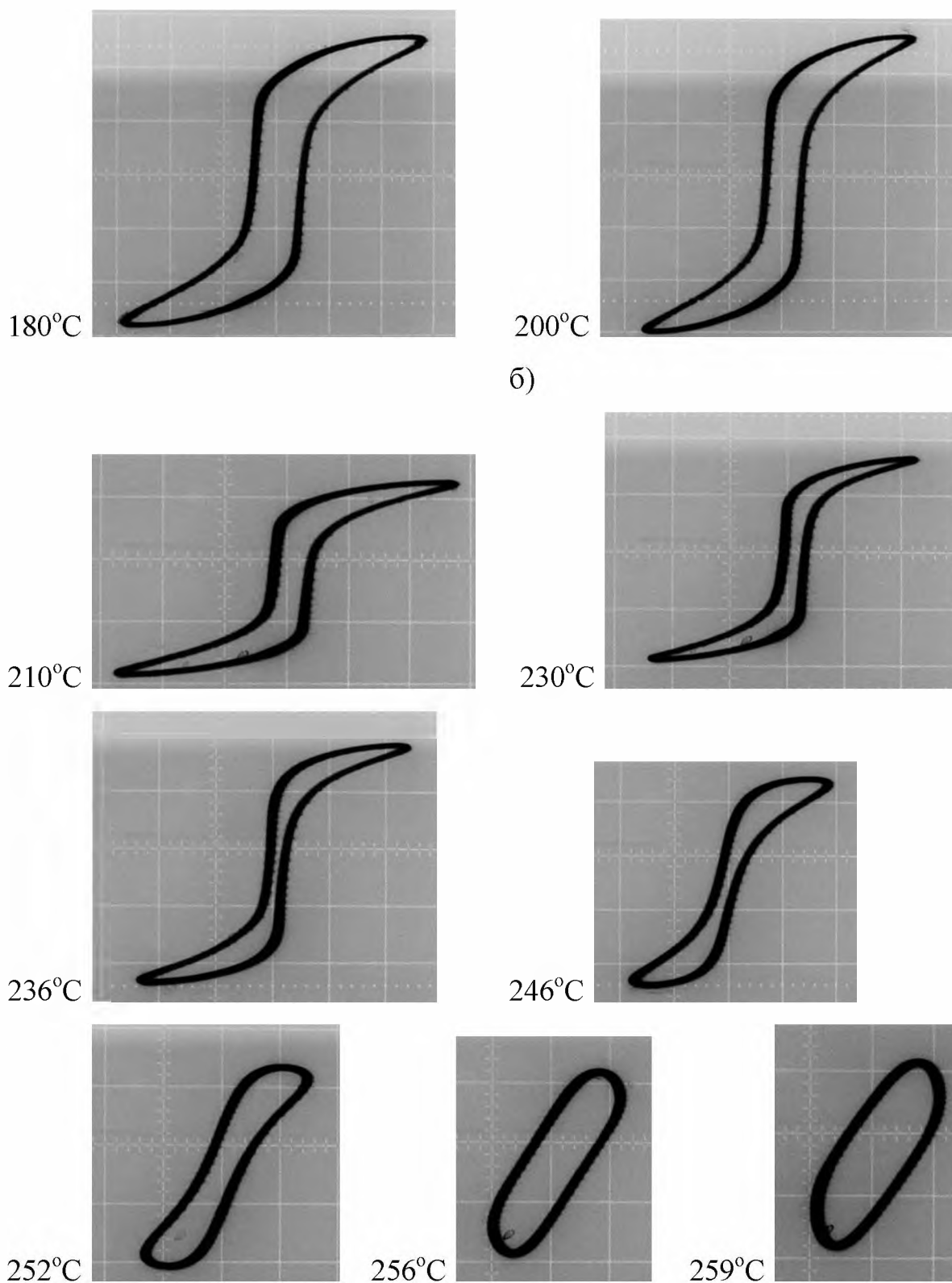


Рис. 4.20 Температурные зависимости петель диэлектрического гистерезиса кристалла CBN32. Масштаб по оси X: 300 В/дел; по оси Y: а – 0,5 В/дел, б – 1 В/дел, в – 2 В/дел.

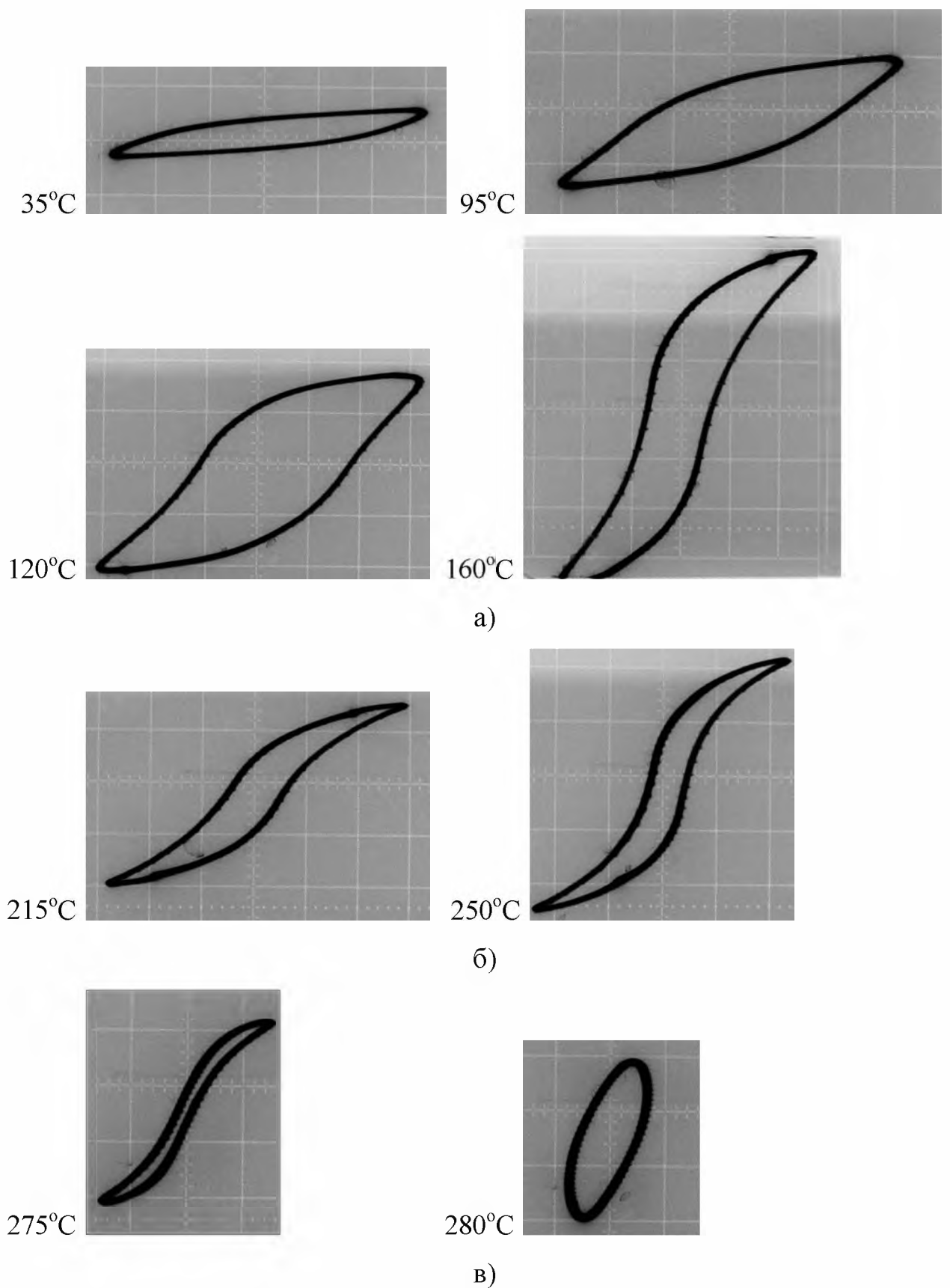
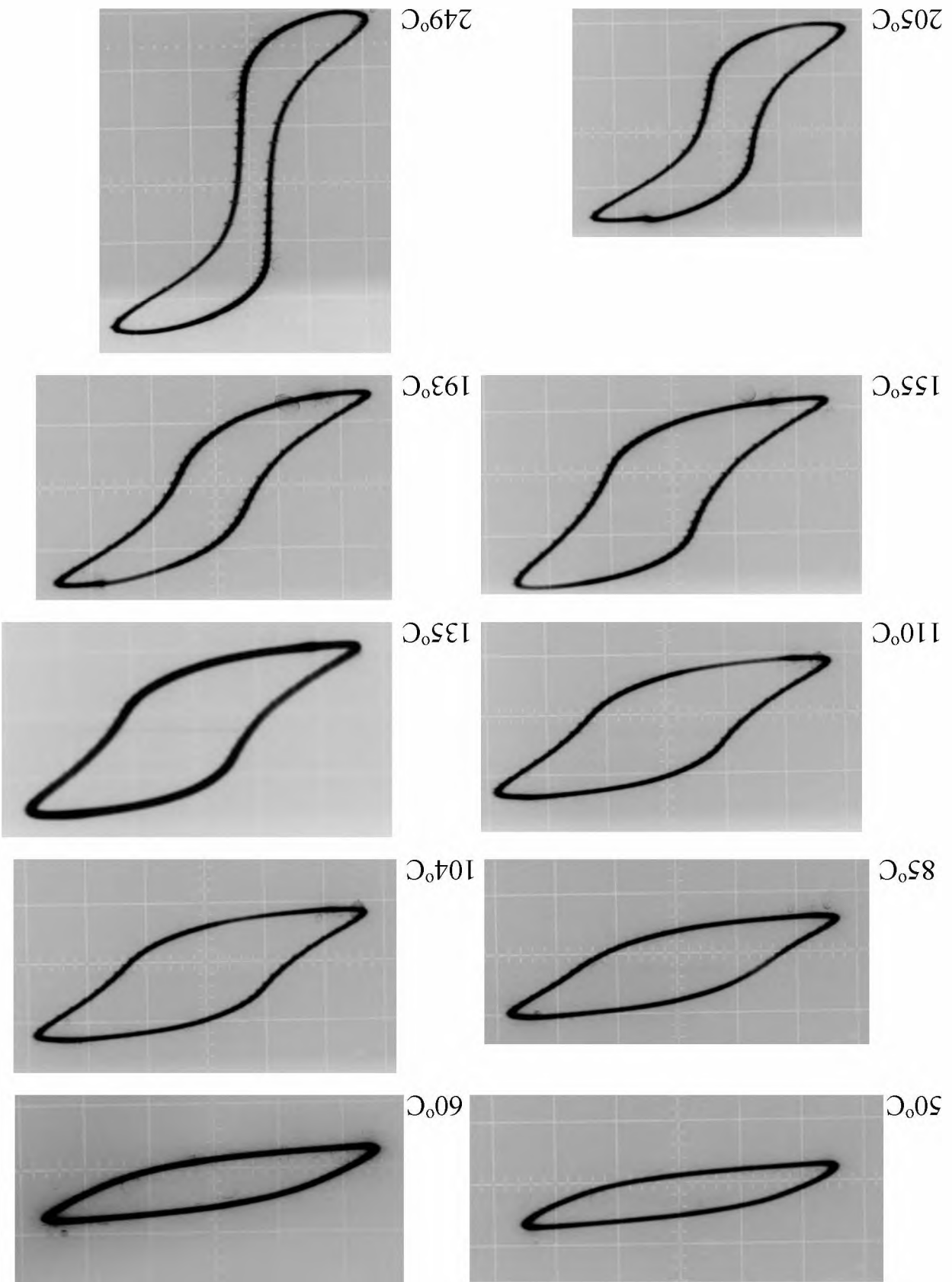


Рис. 4.21 Температурные зависимости петель диэлектрического гистерезиса кристалла CBN30. Масштаб по оси X: 300 В/дел; по оси Y: а – 0,5 В/дел, б – 1 В/дел, в – 2 В/дел.

a)



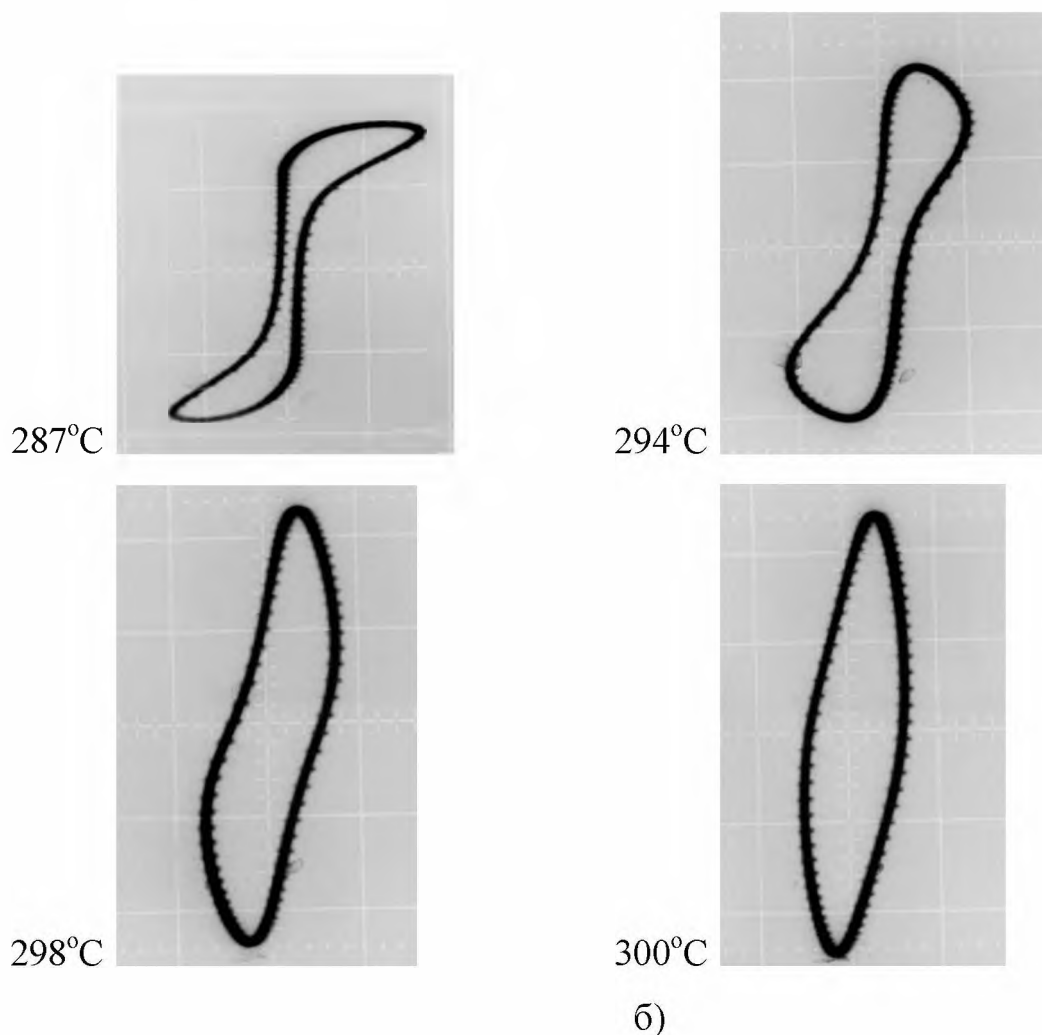


Рис. 4.22. Температурные зависимости петель диэлектрического гистерезиса кристалла CBN28. Масштаб по оси X: 300 В/дел; по оси Y: а – 1 В/дел, б – 2 В/дел.

Таблица 4.1

Температуры максимума диэлектрической проницаемости для CBN разных составов.

состав	CBN32	CBN30	CBN28
$T_{\max \epsilon}$	473 К	493 К	518 К

Существование петель выше температуры максимума диэлектрической проницаемости характерно для сегнетоэлектриков–релаксоров [38], у которых в параэлектрической фазе сохраняются локальные полярные области [34–37]. С

другой стороны, поскольку измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости не подтверждают наличие у исследуемых кристаллов CBN релаксорных свойств (Рис. 1.3 и 4.13), естественно предположить, что сохранение петель диэлектрического гистерезиса выше температуры фазового перехода, по всей видимости, означает существование кластеров с различным процентным содержанием ионов Са и имеющих различные локальные температуры Кюри. Таким образом, данный материал относится к сегнетоэлектрикам с размытым фазовым переходом [2], но не обладающих релаксорными свойствами [25]. Данный вывод коррелирует с теорией случайных полей [34–37], согласно которой распределение замещающих ионов в структуре типа тетрагональной вольфрамовой бронзы носит случайный характер. Случайное распределение, согласно [34], приводит к существованию в решетке кристалла случайных возмущений. 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 (п. 4.3).

4.4.2. Влияние примеси Eu на диэлектрический гистерезис кристаллов SBN61

Как было показано в п. 4.2.2, примесь Eu способствует более однородному распределению поляризации по толщине образца кристалла SBN61. Согласно литературным данным [72] (таблица 4.2), примесь Eu значительно, особенно при температуре максимума, увеличивает значения диэлектрической проницаемости, при этом снижение температуры Кюри с увеличением концентрации примеси незначительное. В связи с этим представляло интерес исследование влияния примеси Eu на характер петель диэлектрического гистерезиса кристаллов SBN61. Петли диэлектрического гистерезиса исследовались по методу Сойера–Тауера (п. 2.3).

Диэлектрические характеристики кристаллов SBN61 с различной концентрацией примеси Eu [72]

Концентрация примеси Eu, at.%	Температура максимума диэлектрической проницаемости, °C	Значение ϵ в максимум ϵ	Значение ϵ при $T = 20^\circ\text{C}$
0	84	5300	1170
0,2	80	38200	1590
0,4	77	39900	1790
0,8	69	33500	2690
1,6	56	28700	5840

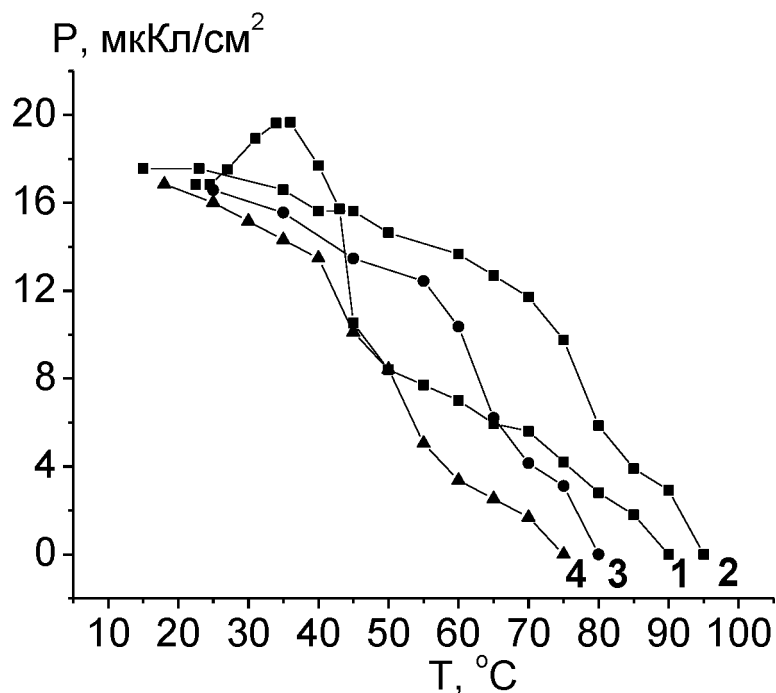


Рис. 4.23. Температурная зависимость спонтанной поляризации кристалла SBN61 с примесью Eu. Кривая 1 – 2000, 2 – 4000, 3 – 8000 и 4 – 16000 ppm.

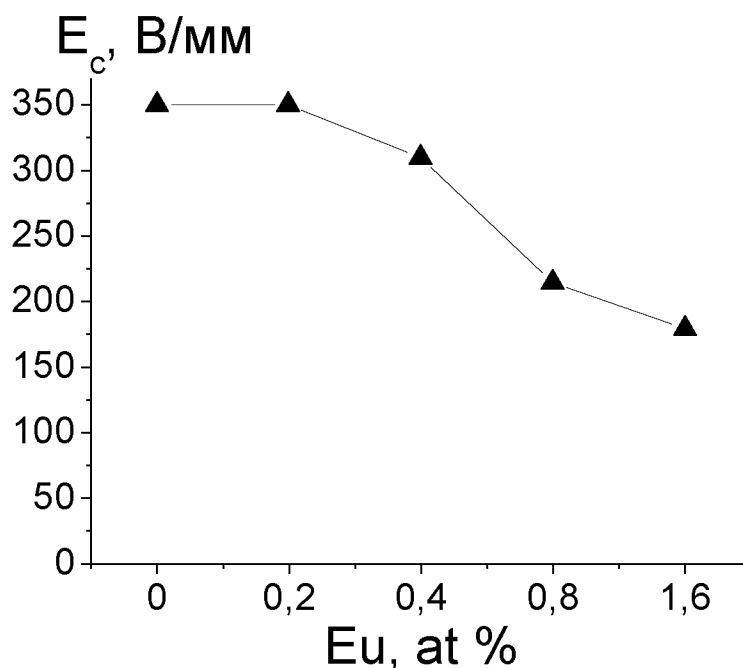


Рис. 4.24. Величина коэрцитивного поля (E_c) кристалла SBN61 при 20°C в зависимости от концентрации примеси Eu.

В результате исследований установлено, что при комнатной (20°C) температуре, величина переключаемой поляризации, рассчитанная по петле диэлектрического гистерезиса, практически не зависит от концентрации примеси (Рис. 4.23), тогда как коэрцитивное поле с увеличением концентрации Eu уменьшается существенно (Рис. 4.24). Необходимо отметить, что незначительный рост переключаемой поляризации, аналогичный наблюдаемому у беспримесных кристаллов SBN61 [150], имеет место только у SBN61:Eu 2000 ppm (Рис. 4.23, кривая 1).

Примесь Eu не только способствует более однородной поляризации легированного образца SBN61, но также стабилизирует сегнетоэлектрические свойства в районе температуры фазового перехода. Это проявляется в сохранении формы петли до ее полного исчезновения в точке Кюри (Рис. 4.25), в отличие от беспримесного кристалла SBN61, у которого петля в процессе нагрева вырождается в «эллипс» диэлектрических потерь [68]. Для всех исследуемых образцов петля имеет прямоугольную форму, слабое отклонение от прямоугольной формы наблюдалось только при приближении к точке Кюри.

У SBN61:Eu16000 при комнатной температуре имеет место незначительное искажение в виде слабой «перетяжки» петли, исчезающее в процессе нагрева (Рис. 4.25,б). Подобные «перетяжки» характерны для кристаллов с примесями [151]. Для SBN61:Eu они наблюдаются только у образцов с высокой концентрацией примеси (16000 ppm).

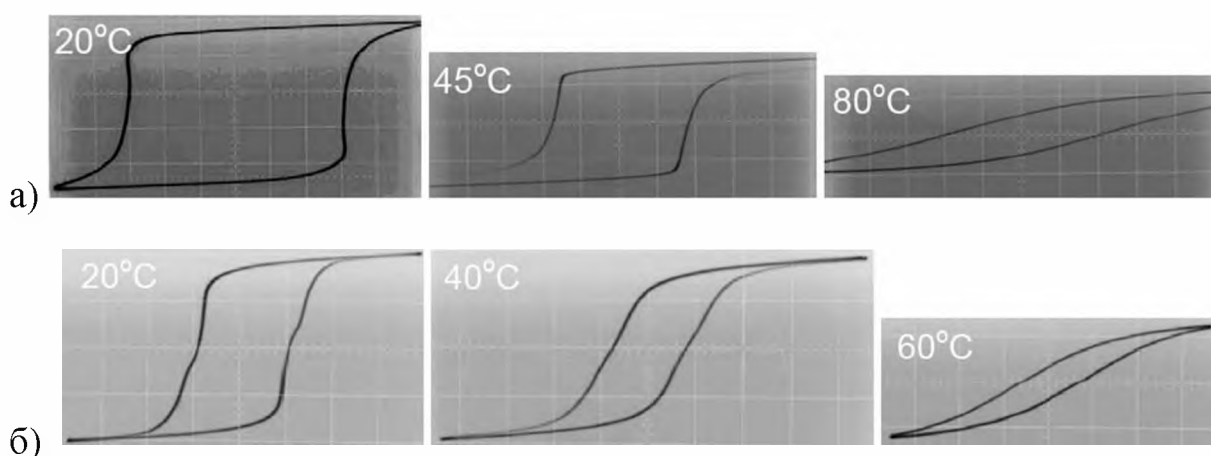


Рис. 4.25. Температурная зависимость петель диэлектрического гистерезиса кристалла SBN61:Eu2000 (а) и SBN61:Eu16000 (б). Ось Y – 2 В/дел; ось X – 94 (а) и 133 (б) В/дел.

Особенно ярко «перетяжки» выражены на частных петлях в процессе «формовки» петли при выдержке образца в переменном поле постоянной амплитуды (Рис. 4.26). Формирование петли при выдержке в поле осуществляется за счет саморазогрева образца. В экспериментах температура кристалла фиксировалась дистанционно с использованием тепловизора (Testo–875-1), подача переменного поля осуществлялась скачком. Зависимость петель диэлектрического гистерезиса кристалла SBN61:Eu от времени выдержки в поле представлена на рисунках 4.26 – 4.28. На вставках приведены температура образца и время, прошедшее с момента подачи на образец переменного поля.

Контрольные эксперименты с измерением температуры образцов, помещенных в постоянное электрическое поле, значение которого превышало величину коэрцитивного поля, показали отсутствие нагрева кристаллов. Таким

образом, проводимость кристаллов не может быть причиной нагрева образцов в переменном поле.

Необходимо отметить, что при величине напряженности подаваемого поля меньше коэрцитивного частные петли не наблюдаются и формирования петли при выдержке в поле не происходит, разогрева образца в данном случае также не наблюдается. Частные петли, с дальнейшей «формовкой» петли и ее переходом в насыщенную, начинают иметь место только при подаче на образец поля, сравнимого по величине с коэрцитивным (Рис. 4.26 и 4.27). При резком помещении образец в переменное поле, превышающее коэрцитивное, петля раскрывается мгновенно, а затем, в процессе разогрева образца под действием поля, эволюционирует (Рис. 4.28) аналогично изменениям, наблюдаемым в процессе обычного (в термокамере) нагрева образца (Рис. 4.25, б).

Таким образом, поскольку разогрев имел место только в тех полях, при которых наблюдались петли гистерезиса (как насыщенные, так и частные), то, по всей видимости, причиной нагрева образца служат переменные механические напряжения, возникающие в нем в процессе переключения поляризации в переменном поле.

Обращает на себя внимание тот факт, что величина поля на образце после раскрытия петли (Рис. 4.26 – 4.28) значительно превосходит величину поля, подаваемого с генератора (через повышающий трансформатор с разведенными обмотками). Особенно сильно это проявляется в случае униполярного образца (Рис. 4.27). Ранее подобный эффект наблюдался на образцах беспримесного SBN61 и описан в работах [12, 13].

Исследования петель диэлектрического гистерезиса кристаллов SBN61 легированного европием, подтвердили вывод, сделанный в п.4.2.2 о том, что примесь Eu стабилизирует состояние поляризации кристалла SBN61. В частности, показано, что примесь Eu до 8000 ppm не искажает форму петли диэлектрического гистерезиса и не изменяет значений диэлектрической проницаемости и переключаемой поляризации при комнатной температуре, по

сравнению с беспримесным образцом. Незначительные искажения петли гистерезиса, характерные для кристаллов с примесями имеют место только у SBN:Eu16000.

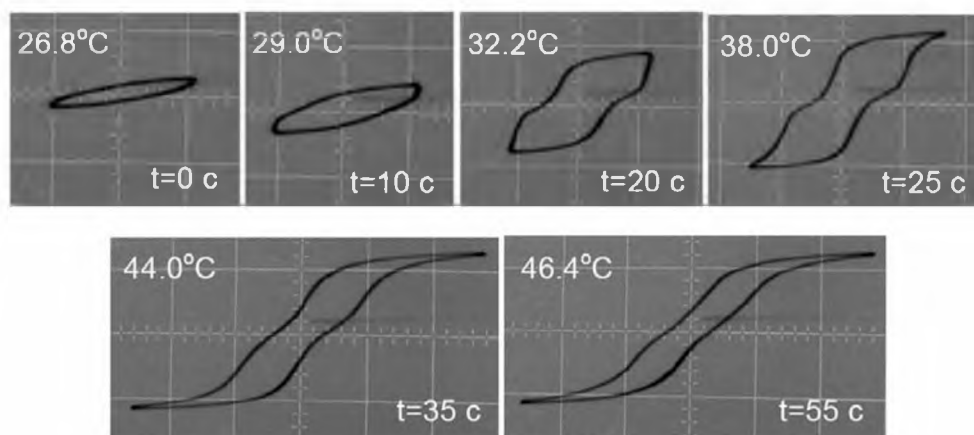


Рис. 4.26. Зависимость петель диэлектрического гистерезиса кристалла SBN:Eu16000 (толщина образца 1,25 мм) от времени выдержки в поле. Подаваемое на образец напряжение 200 В. Ось Y: 5 В/дел; ось X – 200 В/дел.

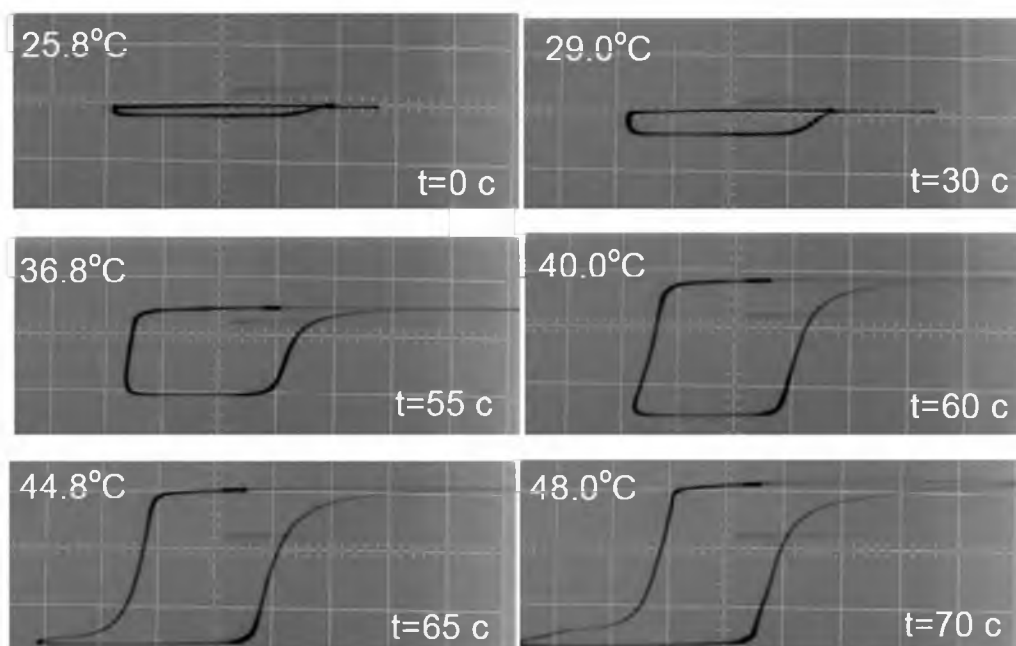


Рис. 4.27. Зависимость петель диэлектрического гистерезиса кристалла SBN:Eu2000 (толщина образца 1,15 мм) от времени выдержки в поле. Подаваемое на образец напряжение 400 В. Ось Y: 2 В/дел; ось X – 200 В/дел.

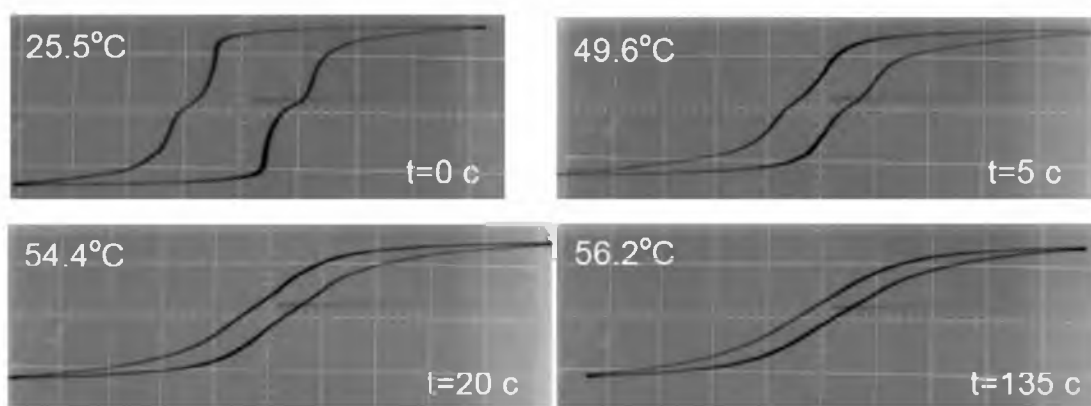


Рис. 4.28. Зависимость петель диэлектрического гистерезиса кристалла SBN:Eu16000 (толщина образца 1,25 мм) от времени выдержки в поле. Подаваемое на образец напряжение 400 В. Ось Y: 5 В/дел; ось X – 200 В/дел.

С другой стороны, наличие в кристалле примеси Eu приводит к сохранению переключательной способности кристаллов SBN61 вплоть до температуры исчезновения макроскопической поляризации, что, по всей видимости, обусловлено меньшим значением проводимости у кристаллов SBN61 легированных Eu по сравнению с беспримесным [152].

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 можно сделать следующие выводы:

1. Впервые проведено систематическое исследование зависимости пьезоэлектрических 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 пьезокоэффициента 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 пьезоотклик, 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 поляризованных образцов легированных 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. A.A. Movchikova, O.V. Malyshkina, B.B. Pedko, V.S. Lisitsin, A.V. 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. Выпуск 7. С. 63–72.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьминов, Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением / Ю.С. Кузьминов - М. : Наука, 1982. - 400 с.
2. Смоленский, Г.А. Физика сегнетоэлектрических явлений / А.Г. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. - Л. : Наука, 1985 - 396 с.
3. 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.
4. Neurgaonkar R.R. Growth and applications of ferroelectric tungsten bronze family crystals / R. R. Neurgaonkar, W.K. Cory, J.R. Oliver. // *Ferroelectrics*. - 1983 - V 51. - P. 3 - 8.
5. Cross L.E. Relaxor ferroelectrics: an overview / L.E. Cross // *Ferroelectrics* - 1994. -V 151. - P. 305 - 320.
6. Kleemann, W. The relaxor enigma - charge disorder and random field in ferroelectrics / W. Kleemann // *J. Materials Science* - 2006 - 41 - pp.129-136.
7. 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. Велеке. // *ФТТ* - 2000. - том 42 - вып.11 с.2066 - 2073.
8. 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.
9. 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.
10. Malyshkina O. The pyroelectric properties of SBN crystals with different composition / O. Malyshkina, V. Lisitsin, A. Movchikova, J. Dec, T. Lukasiewicz. // *Ferroelectrics* - 2012. - V. 426 - P. 230.

11. Малышкина О.В. Метод тепловых волн как способ определения профиля поляризации в сегнетоэлектрических материалах. / О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова. // ФТТ - 2009 - том 51 - с. 1307.
12. 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.
13. Song, H. Growth and properties of $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystals. /H. Song, H. Zhang, X. Xu, X. Cheng, J. Wang, M. Jiang. // Materials Research Bulletin - 2005 - V.40 - P. 643.
14. Qi, Y.J. Ferroelectric and dielectric properties of $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystals of tungsten bronzes structure / Y.J. Qi, C.J. Lu, J. Zhu, X.B. Chen, H.L. Song, H.J. Zhang, X.G. Xu. // Applied Physics Letters - 2005 V. 87 - P. 082904-1.
15. Heine, U. The ferroelectric phase transmittion of calcium barium niobate: experimental evidence of Smolenskii's model for diffuse phase transmittions? / U. Heine, U. Voelker, K. Betzler, M. Burianek, M. Muehlberg. // New Journal of Physics - 2009 - V.11, 083021-1.
16. Pandey, Ch. SH. Anomalous elastic behavior of relaxor ferroelectric $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}$ studied by resonant ultrasound spectroscopy / Ch.Sh. Pandey, J. Schreuer, M. Burianek, M. Muehlberg. // Physical Review B - 2011 - V.84, 174102-1.
17. Chernaya T.S. VI: X-ray Diffraction Study of Cerium- and Thulium-Doped $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ Single Crystals / T.S. Chernaya, T.R. Volk, B.A. Maksimov, M.K. Blomberg, L.I. Ivleva, I.A. Verin, Simonov // Crystallography Reports -2003 - V. 48 - P. 933-938.
18. Кузьминов, Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением / Ю.С. Кузьминов - М. : Наука, 1982. - 400 с.
19. Isupov, V. A. Crystal chemistry of phases related to hexagonal tungsten bronzes: Probable new ferroelectrics. / V. A. Isupov. // Ferroelectrics - 1985 - V.65 - pp.181-199.

20. Neurgaonkar, R. R. Ferroelectric properties of tetragonal tungsten bronze single crystals / R.R. Neurgaonkar, J. R. Oliver, L. E. Cross. // *Ferroelectrics* - 1984. - Vol. 56, P. 31-36
21. Neurgaonkar, R. R. Growth and optical properties of ferroelectric tungsten bronze crystals / R. R. Neurgaonkar, W. K. Cory, J. R. Oliver, G. L. Wood, G. J. Salamo // *Ferroelectrics* - 1992 - V.142 - P. 167.
22. Podlozhenov, S. Structure of strontium barium niobate $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) in the composition range $0.32 \leq x \leq 0.82$ / S. Podlozhenov, H. Graetsch, J. Schneider, M.Ulex, M. Wohlecke, K. Betzler. // *Acta Crystallographica Section B*. - 2006 - B62 - P.960
23. Pacek, P. Precise Lattice Parameters of the $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystal. / P. Pacek, K. Wokulska, J. Dec, T. Lukasiewicz. // *Solid state phenomena* - 2007 - V.130 - pp.73-76.
24. Ainger, F. W. The search for new ferroelectrics with the tungsten bronze structure // W. F. Ainger, W. P. Bickley, G. V. Smith // *Proc. Brit. Ceram - 1970 - Soc. 18 - pp. 221-237*
25. Cross L. E. Relaxor ferroelectrics. / L. E. Cross // *Ferroelectrics*. - 1987 - V. 76, pp. 241-267
26. Cross L.E. Relaxor ferroelectrics: an overview / L.E. Cross // *Ferroelectrics* - 1994. -V 151. - P. 305 - 320.
27. Delgado, M. Phase Transitions in Relaxor Ferroelectrics / M. Delgado // *Ph. Thesis* – 2005.
28. Исупов В.А. Пирода физических явлений в сегнеторелаксорах. / В. А. Исупов. // *ФТТ* - 2003. - Т.45. - с.1056 - 1050.
29. Смоленский, Г.А. Сигнетоэлектрические свойства твёрдых растворов Станата бария и титаната бария. / Г. А. Смоленский, В. А. Исупов // *ЖТФ* - 1954 - Т.24. - №8. - С. 1375
30. В.А. Исупов *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1964. Т.28.№4 С.653
31. 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. - P. 1435-1443.

32. Stenger C. G. F. Ordering and diffuse phase transmittions in $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics. / C. G. F. Stenger, F. L. Scholten, A. J. Burggraaf. // Solid state Communications - 1979 - V.32. - pp.989 - 992.
33. Stenger, C. G. F. Order - disorder reactions in the ferroelectric perovskites $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ / C. G. F. Stenger, A. J. Burggraaf. // Physica Status Solidi A: Aplied reserch - 1980 - 61 - pp.275-285.
34. Sherrington. D. Relaxors, spin-, Stoner- and cluster-glasses // Phase Transitions: A Multinational Journal - 2015 - V.88, Issue 3, P. 202-221
35. Kleemann, W. The cluster glass route of relaxor ferroelectrics. / W. Kleemann, J. Dec, S. Miga // Phase Transitions: A Multinational Journal. - 2015. - V.88:3. - P. 234–244.
36. Kleemann, W. Random fields in Relaxor Ferroelectrics – A Jubilee Review / W. Kleemann // Journal of Advanced Dielectrics. - 2012. - V.2, - No. 2. - P. 1241001 (13 pages)
37. Dec, J. Probing polar nanoregions in $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ via second-harmonic dielectric response / Dec J. [et al.] // Physical Review B. - 2003. – V.68. – P.092105.
38. Гладких В.В. Процессы медленной поляризации в релаксорных сегнетоэлектриках / В.В. Гладких, В.А. Кириков, Т.Р. Волк // ФТТ. – 2002. - Т.44. - С. 351-358.
39. Исупов, В.А. Поляризационно-деформационные состояния сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом / В. А. Исупов // ФТТ - 1996 - том 38, выпуск 5. - С.1326–1330
40. Marques, M.I. Poling effect on distribution of quenched random fields in a uniaxial relaxor ferroelectric. / M. I. Marques, C. Arago. // Europhysics Letters. - preprint. arXiv: cond-mat/0603371v1
41. Fishman, Sh. Random field effects in disordered anisotropic antiferromagnets. / Sh. Fishman, A. Aharony. // J. Phys. C: Solid State Phys. - 1979. - V.12. - P. L729–L733.
42. Jeong, I.-K. Direct Observation of the Formation of Polar Nanoregions in

- Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Using Neutron Pair Distribution Function Analysis / I. K. Jeong, T. W. Darling, J. K. Lee, Th. Proffen, R. H. Heffner, J. S. Park, K. S. Hong, W. Dmowski, T. Egami. // *Physical Review* - 2005 - Lett. 94, - 147602.
43. Burns, G. Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ and Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃. / G. Burns, F. H. Dacol. // *Solid State Commun.* - 1983 - V.48. - pp.853.
44. Burns, G. Crystalline ferroelectrics with a glassy polarization phase. / G. Burns, F. H. Dacol. // *Phase Transitions.* - V.5. - pp. 261-275.
45. Dkhil, B. Local and long range polar order in the relaxor-ferroelectric compounds PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ and PbMg_{0.3}Nb_{0.6}Ti_{0.1}O₃. / B. Dkhil, J. M. Kiat, G. Calvarin, G. Baldinozzi, S. B. Vakhrushev, E. Suard. // *Physical Review B* - 2001 - B.65 - 024104.
46. Svitelskiy, O. Polarized raman study of the phonon dynamics in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ crystal. / O. Svitelskiy, J. Toulouse, G. Yong, Z.-G. Ye, *Physical Review B* - 2003 - B.68 - 104107.
47. Toulouse, J. Temperature evolution of the relaxor dynamics in Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃: A critical raman analysis. / J. Toulouse, F. Jiang, O. Svitelskiy, W. Chen, Z.-G. Ye. // *Physical Review* - 2005 - B.72 - 184106.
48. Dul'kin, E. Акустическая эмиссия и тепловое расширение кристаллов Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ и Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ / E.Dul'kin, И.П.Раевский, С.М.Емельянов // *ФТТ* - 2003 - том 45 - выпуск 1 - С.151–155
49. Kleemann W. Dynamics of nanodomains in relaxor ferroelectrics / W. Kleemann // *J. Korean Phys. Soc.* – 1998. - V.32. - P. S939-S941.
50. Андрейчук, А. Е. Квадратичная оптическая восприимчивость и структура кристаллов Ba_xSr_{1-x}Nb₂O₆ / А.Е. Андрейчук, Л.М. Дорожкин, Ю.С. Кузьминов [и др.] // *Кристаллография.* - 1984. - Т.20. - С. 1094.
51. Черная, Т.С. Уточнение кристаллической структуры монокристаллов Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb₂O₆:Ce / Т.С. Черная [и др.] // *Кристаллография.* – 1997. - Т.42. - С. 421-426.
52. Jamieson P.B. Ferroelectric Tungsten Bronze-Type Crystal Structures. I Barium

- Strontium Niobate $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Nb_5O_{5.78}$ / P.B. Jamieson, S.C. Abrahams, J.L. Bernstein // *J. Chem. Phys.* – 1968, V.48. - P.5048.
53. Kleeman W. The relaxor enigma – charge disorder and random fields in Ferroelectrics / W. Kleeman // *J. Materials Science.* – 2006. - V.41. – P. 129-136.
54. Woike, T.H. Instrumental neutron activation and absorption spectroscopy of photorefractive strontium barium-niobate single crystals doped with cerium / Th. Woike, G. Weckwerth, H. Palme, R. Pankrath // *Solid St. Commun.* – 1997. - V.102. - P. 743.
55. Scheneck J. Incommensurate phases in barium sodium niobate / J. Scheneck, F. Denoyer // *Phys. Rev.* - 1981, V.B23. - P. 383-388.
56. Savenko B.N. Neutron diffraction studies on $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ single crystals with $x=0.75, 0.70, 0.61, 0.50$ and 0.46 / B.N. Savenko, D. Sangaa, F. Prokert // *Ferroelectrics.* - 1990, V.107. - P. 207-212.
57. Wittler, N. Dielectric Measurements on SBN:Ce / N. Wittler, G. Greten, S. Kapphan, R. Pankrath, J. Seglins // *Phys. Stat. Sol. (B).* – 1995. - V.189. - P.K37-K40.
58. Viehland D. Structure–property relationships in strontium barium niobate. I. Needle-like nanopolar domains and the metastably-locked incommensurate structure / D. Viehland, Z. Xu, W.H. Huang // *Philos. Mag. A.* – 1995. - V.71(2). - P.205-217.
59. Glass A.M. Investigation of the Electrical Properties of $Sr_{1-x}Ba_xNbO_6$ with Special Reference to Pyroelectric Detection / A.M. Glass // *J. Appl. Phys.* – 1969. - V.40. - P.4699-4713.
60. Буш, А.А. Исследование монокристаллов барий стронциевых ниобатов / А.А. Буш [и др.] // *Изв. АН СССР: Сер. Неорган. Материалы.* – 1997. - Т.13. - С. 2214-2219.
61. Viehland D. The glassy behavior of Relaxor ferroelectrics / D. Viehland, M. Wuttig, L.E. Cross // *Ferroelectrics.* – 1991. – V.120. – P.71-77.
62. 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.
63. Povoia, J.M. Phase transition and dielectric characteristics of tungsten bronze relaxors / J.M. Povoia, E.N. Moreira, D. Garcia, D. Spinola, C. Carmo, J.A. Eiras // J. Korean Phys. Soc. – 1998. - V.32, - P. S1046-S1047.
64. 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, L.E. Cross // J. Appl. Phys. – 1988. - V.64(1). - P.37-47.
65. Гладкий, В.В. Аномалии поляризации сегнетоэлектрического релаксора. / В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева. // Письма в ЖЭТФ - 2000 - Т.71. - №1 - С.328
66. Гладкий В.В. Поляризация и деполяризация релаксорного сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция. / В.В.Гладкий, В.А.Кириков, С.В.Нехлюдов, Т.Р.Волк, Л.И.Ивлева. // ФТТ. - 2000. - Т.42. - №7 - С.1296
67. Гладкий, В. В. Аномалии медленной кинетики поляризации релаксорного сегнетоэлектрика в температурной области размытого фазового перехода / В.В. Гладкий [и др.] // ФТТ. – 2001. - Т.43, - С. 2052-2057.
68. 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.
69. 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. Узиков // Кристаллография. – 1997. - Т.42. - С.1069-1075.
70. Воронов, В.В. Электрические и электрооптические свойства стехиометрических кристаллов ниобата бария стронция / В.В. Воронов [и др.] // ФТТ. – 1973. - Т.15. - С. 2198-2200.
71. Воронов, В.В. Электрические свойства монокристаллов ниобата бария стронция выращенных из стехиометрического расплава состава ниобата бария стронция / В.В. Воронов [и др.] // Кристаллография. – 1974. - Т.19. - С. 401-402.

72. Моргушка И.В. Диэлектрические свойства кристаллов SBN с примесями Cr, Ce, Rh : маг.дисс. : 01.04.07 / И.В. Моргушка ; Твер. гос. ун-т. – Тверь : ТвГУ, 2006. – 106 с.
73. Малышкина, О.В. Влияние примеси Rh на диэлектрические свойства кристаллов ниобата бария-стронция / О.В. Малышкина, И.Л. Кислова, И.В. Моргушка, Б.Б. Педько // Вестник ТГУ. Серия "Физика".- 2005. - №9(15). - С.76-79.
74. Кислова, И.Л. Влияние примесей церия и хрома на оптические и сегнетоэлектрические свойства кристаллов ниобата бария-стронция : дис. ...канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / И.Л. Кислова ; Твер. гос. ун-т. – Тверь : ТвГУ, 2004. – 133 с.
75. Волк, Т.Р. Исследование сегнетоэлектрических свойств кристаллов ниобата бария-стронция методом сканирующей зондовой микроскопии. / Т.Р. Волк, Л.В. Симагина, Р.В. Гайнутдинов, Е.С. Иванова, Л.И. Ивлева, С.В. Митько. // Физика твердого тела - 2011 - том 53 - вып.12. - С.2345–2351.
76. Wang, Y.G. Atomic force microscopy of domains and volume holograms in $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$ / Y.G. Wang, W. Kleemann, T. Woike, R. Pankrath // Physical Review B. – 2000. - V.61. - P.3333-3335.
77. Bursill L.A. Chaotic states observed in strontium barium niobate/ L.A. Bursill, P.J. Lin // Phil. Mag. B. – 1986. - V.54. - P.157-163.
78. Fogarty J. Antiparallel ferroelectric domains in photorefractive barium titanate and strontium barium niobate observed by high-resolution x-ray diffraction imaging / J. Fogarty, B. Steiner, M. Cronin-Golomb et al. // J. Opt. Soc. Am. B. – 1996. - V.13. - P. 2636.
79. Romero J. Diffuse multiresonance frequency conversion processes in the blue and green by quasicylindrical ferroelectric domains in laser crystal. / J. Romero, D. Jaque, J. Garcia-Sole, A.A. Kaminskii // Appl. Phys. Lett. – 2001. - V.78. - P. 1961.
80. Иванов Н.Р. Сегнетоэлектрическая доменная структура в кристаллах SBN (статика и динамика) / Н.Р. Иванов [и др.] // Кристаллография. – 2002. –

- T.47. – С. 1092-1099.
81. Иванов Н.Р. Переключение кристаллов SBN: сравнение с модельным случаем (ДТГС) / Н.Р. Иванов [и др.] // Кристаллография. – 2004. – Т.49. – С. 1115-1125.
 82. Lehnen, P. Ferroelectric nanodomains in the uniaxial relaxor system SBN / P. Lehnen, W. Kleeman, Th. Woike, R. Pankrath // Physical Review. – 2001. - B64. –P. 224109
 83. Kleeman W. The relaxor enigma – charge disorder and random fields in Ferroelectrics / W. Kleeman // J. Materials Science. – 2006. - V.41. – P. 129-136.
 84. Kleemann W. Dynamics of nanodomains in relaxor ferroelectrics / W. Kleemann // J. Korean Phys. Soc. – 1998. - V.32. - P. S939-S941.
 85. Kapphan, S.E. Variation of doping-dependent properties in photorefractive $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$: Ce, Cr, Ce+Cr / S.E. Kapphan [et al.] // Rad. Eff. and Def. in Sol. – 2003. - V.157. - P. 1033.
 86. Волк Т.Р. Особенности электрооптических свойств кристаллов ниобата бария-стронция и их связь с доменной структурой / Т.Р. Волк [и др.] // ФТТ. – 2005. - Т.47.В.2. - С. 293-299.
 87. Woike, Th. Instrumental neutron activation and absorption spectroscopy of photorefractive strontium barium-niobate single crystals doped with cerium / Th. Woike, G. Weckwerth, H. Palme, R. Pankrath // Solid St. Commun. – 1997. - V.102. - P. 743.
 88. Woike, Th. Photorefractive properties of Cr-doped $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ related to crystal purity and doping concentration / Th. Woike [et al.] // Appl.Phys. – 2001. - B.72. - P. 661.
 89. Niemann, R. XPS Study of photorefractive $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$:Ce crystals / R. Niemann, K. Buse, R. Pankrath, M. Neumann // Sol.Stat.Comm. – 1996. - V.98. - P. 209-213.
 90. Li, M.H. Structural and dielectric investigation of doped $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ crystals / M.H. Li, T. Chong, X.W. Xu, H. Kumagai // J.Appl.Phys. – 2001. - V.89. - P. 5644-5646.

91. Gao M. Optical Investigation of Light-induced Charge Transport in SBN Crystals : thesis / Gao M. // 1998. – 140 p.
92. Intensity and wavelength dependence of the photoconductivity in Cr-doped $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ / U. Dörfler [et al.] // *Europ. Phys J B.* – 2004. - V.38. – P. 19-24.
93. Vazquez R.A. Photorefractive properties of SBN:60 systematically doped with rhodium / R.A. Vazquez, R.R. Neurgaonkar, M.D. Ewbank // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1992. - V.9. - P. 1416-1427.
94. Bettinelli, M. Luminescence of lanthanide ions in strontium barium niobate / M. Bettinelli [et al.] // *J Luminescence.* – 2007.- V.122-123, P.- 307-310.
95. Volk, T. Ferroelectric phenomena in holographic properties of strontium-barium niobate crystals doped with rare-earth elements / T. Volk [et al.] // *Ferroelectrics.* – 1997. - V.203. - P.457-470.
96. Гладких В.В. Процессы медленной поляризации в релаксорных сегнетоэлектриках / В.В. Гладких, В.А. Кириков, Т.Р. Волк // *ФТТ.* – 2002. - Т.44. - С. 351-358.
97. Li, M.H. Structural and dielectric investigation of doped $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ crystals / M.H. Li, T. Chong, X.W. Xu, H. Kumagai // *J.Appl.Phys.* – 2001. - V.89. - P. 5644-5646.
98. Intensity and wavelength dependence of the photoconductivity in Cr-doped $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ / U. Dörfler [et al.] // *Europ. Phys J B.* – 2004. - V.38. – P. 19-24.
99. Imai, T. Effects of heat treatment on photorefractive sensitivity of Ce- and Eu-doped strontium barium niobate / T. Imai, S. Yagi, H. Yamazaki, M. Ono // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1999. – V.38. – P. 1984-1988.
100. Graetsch, H. A. Incommensurate modulation of calcium barium niobate (CBN28 and Ce:CBN28) / H. A. Graetsch, Ch. Sh. Pandey, J. Schreuer, M. Burianek, M. Muhlberg. // *Acta Cryst.* - 2012. - B68. - P. 101–106.
101. Gao, W. L. X-ray photoelectron spectroscopy study and vibration spectra of neodymium doped and undoped $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ crystal. / W. L. Gao, H. J.

- Zhang, B.B.Huang, R.S.Wei, X.B.Hu, J. Y. Wang, M. H. Jiang, R. I. Boughton. // Physica B. - 2010. - V.405. - P. 3289–3293
102. Gao, W. L. Growth and characterization of Nd-doped $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ crystal. / W. L. Gao, H. J. Zhang, D. Liu, M. Xu, J. Y. Wang, Y. G. Yu, M. H. Jiang, S. Q. Sun, H. R. Xia, R. I. Boughton. // JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. - 2009. - V.105. - P. 023507
103. Ke, Shanming. Dielectric, ferroelectric properties, and grain growth of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics with tungsten-bronzes structure / Shanming Ke, Huiqing Fan, Haitao Huang, H. L. W. Chan, Shuhui Yu. // JOURNAL OF APPLIED PHYSICS - 2008. - V.104. - P. 024101
104. Исмаилзаде И.Г. // Кристаллография. – 1960. Т.5. №2. – С.268.
105. Кременчугский Л.С. Сегнетоэлектрические приемники излучения. - К.: Наукова думка., 1972. - 234 с.
106. Lang S.B. Sourcebook of pyroelectricity. / New York; London; Paris: Gordon and Brech Sci. Publishers. - 1974. - p.562.
107. Новик В.К. Пироэлектрические преобразователи. / В.К. Новик, Н.Д. Гаврилова, Н.Б. Фельдман. - М.: "Советское радио", 1979. - 176 с.
108. Косоротов, В. Ф. Пироэлектрический эффект и его практические применение / В.Ф. Косоротов, Л.С. Кременчугский, В.Б. Самойлов, Л.В. Щедрина. - К.: Наукова думка, 1989. - 224 с.
109. Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы: Пер. с англ. / М. Лайнс, Гласс А. - М.: Мир, 1981.-736 с.
110. Glass A.M. Investigation of electrical properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ with special referense to pyroelectric detection / A. M. Glass. // J.Appl.Phys. – 1969. – V.40. - №12. – P.4699-4713.
111. Chynoweth A.G. Dynamic method for measuring the pyroelectric effect with special reference to barium titanate. / A.G. Chynoweth // J. Appl. Phys. - 1956. - V.27. - P.76-84.
112. Chynoweth A.G. Surface space - charge layers in barium titanate. / A.G. Chynoweth // Phys. Rev. - 1956. - V.102. - N3. - P.705-714.

113. Glass A.M. "Dielectric, thermal, and pyroelectric properties of ferroelectric LiTaO_3 " / A.M. Glass // Phys. Rev. Vol. - 1968. - V.172.- N. 2. - P. 564-571.
114. Liu S.T. The pyroelectric properties of the lanthanum-doped ferroelectric PLZT ceramics /S.T. Liu, J.D. Heaps, O.N. Tufte. // Ferroelectrics.- 1972.- V.3. - P.281-285.
115. Лихачев В.Д. Практические схемы на операционных усилителях. - М.: Радио и связь, 1981. - 345 с.
116. Малышкина, О. В. Физические и математические условия применения прямоугольной тепловой волны для исследования пироэффекта /О.В. Малышкина, А.А.Мовчикова, Н.Б.Прокофьева, О.Н.Калугина. // Вестник ТвГУ. Серия "Физика". - 2009. - Выпуск 7. - С. 48–62.
117. Малышкина О. В. Экспериментальный анализ профиля поляризации сегнетоактивных материалов методом прямоугольно модулированной тепловой волны (TSWM) / О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова // Вестник ТвГУ. Серия "Физика". - 2011. - Выпуск 13. - С. 63–72.
118. Головнин В.А. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов: монография. / В.А. Головнин, И.А. Каплунов, Б.Б. Педько, О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова. - М: ТЕХНОСФЕРА, 2013. - 272 с.
119. 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.
120. Ламб Г. Гидродинамика. - М: Гостехиздат, 1947.-928 С
121. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1964. - 488 с.
122. Ландау Л.Д. Механика сплошных сред. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. - М.: Технико-теор. Лит., 1953. - 788 с.
123. Телегин А.С., Швыдкий В.С., Ярошенко Ю.Г. Тепло-массоперенос. М.: Академкнига, 2002. - 455 с.

124. Теплотехника. / В.Н. Луканин, М.Г. Шатров, Г.М. Камфер, С.Г. Несаев, И.Е. Иванов, Л.М. Матюхин, К.А. Морозов - М.: Высш. шк., 2005. - 671 с.
125. Bauer S., Ploss B. A Method for the measurement of the thermal, dielectric and pyroelectric properties of thin pyroelectric films and their application for integrated heat sensors. // J. Appl. Phys. – 1990. – V.68. – P.6361-6367.
126. Малышкина О.В. Метод тепловых волн как способ определения профиля поляризации в сегнетоэлектрических материалах. / О.В. Малышкина, А.А. Мовчигова. // ФТТ - 2009 - Т.51 - №7 - С.1307-1309.
127. Zajosz Hl. Thermally-Generated electric fields and the linear transient pyroelectric response. / Hl, Zajosz, A. Grylka. // Infrared Phys. - 1983 - V.23 - pp. 271-276.
128. Bogomolov A.A. Surface layers in DTGS crystals. / A.A. Bogomolov, O.V. Malyshkina. Izvestia AN USSR ser. Phys. - 1993 - V.57 - pp.199-203.
129. Bogomolov. A.A. Effect of polarization distribution during heat flux modulation on the pyroelectric current frequency dependence./ A.A. Bogomolov, O.V. Malyshkina, A.Yu Timonina. // Proceedings of the Eleventh IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, Montreux Switzerland. 1999. – P. 191-194.
130. Lang S.B. A Technique for determination the polarization distribution in thin polymer electrets using periodic heating / S.B. Lang, D.K. Das Gupta // Ferroelectrics. – 1981. – V.39. – P. 1249-1252.
131. Lang S.B. A New Technique for Determination of the Spatial Distribution of Polarization in Polymer Electrets / S.B. Lang, D.K. Das Gupta // Ferroelectrics. – 1984. - V.60. P. 23-36.
132. Lang S.B. Laser-intensity-modulation method: A technique for determination of spatial distributions of polarization and space charge in polymer electrets / S.B. Lang, D.K. Das-Gupta // J. Appl. Phys. – 1986. – V.59. – P. 2151.
133. Lang S.B. New theoretical analysis for the Laser Intensity Modulation Method (LIMM) / S.B. Lang // Ferroelectrics. - 1990. – V.106. - P. 269-274.

134. Ploss B. Thermal wave probing of pyroelectric distribution in the surface region of ferroelectric materials: A new method for analysis / B. Ploss, R. Emmerich, S. Bauer // J. Applied. Physics. – 1992. – V.72. – P. 5363.
135. Bauer S. Current practice in space charge and polarization profile measurements using thermal techniques / S. Bauer, S Bauer-Gogonea // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. – 2003. – V.10,N.5. - P. 883-902.
136. Lang S.B. Laser intensity modulation method (LIMM): review of the fundamentals and a new method for data analysis / S.B. Lang // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. – 2004. – V.11,N.1. - P. 883-902.
137. Бездетный Н.М. Исследование распределения поляризации в сегнетоэлектриках методом динамического пироэффекта / Н.М. Бездетный, А.Х. Зейналлы, В.Е. Хуторский // Изв. Академии Наук СССР, серия физика. – 1984. – Т.48. – С. 200-203.
138. Sandner, T. High frequency LIMM - a powerful tool for ferroelectric thin film characterization / T. Sandner, G. Suchaneck, R. Koehler, A. Suchaneck, G. Gerlach // Integrated Ferroelectrics. – 2002. - V.46. – P. 243-257.
139. Lang S.B. Fredholm integral equation of the laser intensity modulation method (LIMM): Solution with the polynomial regularization and L-curve methods / S.B. Lang // J. Mat. Sci. – 2006. - V.41. – P. 147-153.
140. Малышкина О.В. Расчет координатных зависимостей эффективного значения пирокоэффициента в условии прямоугольной модуляции теплового потока с использованием цифровых методов обработки сигнала./ О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова. // ФТТ. - 2006 - т.48 - №6 - С.965-966
141. Малышкина О. В. Новый метод определения координатных зависимостей пиротока в сегнетоэлектрических материалах. / О.В. Малышкина, А. А. Мовчикова, G. Suchaneck // ФТТ - 2007 - т.49 - №11 - С.2045-2048.
142. Sawyer C.B. Rochell salt as a dielectric. / C.B. Sawyer, C.H. Tower Phys. Rev, - 1930 - Vol. 35 - pp. 269

143. Богомолов А. А. Поверхностный слой в кристаллах ДТГС. / А. А. Богомолов, О.В. Малышкина // Изв. РАН, сер. физ. - 1993. - N3. - С.199-203.
144. Grechishkin R.M. Effect of Domain Structure Realignment on the Pyroelectric Current Temperature Dependence in Gadolinium Molybdate Crystals. / Grechishkin R.M., Malyshkina O.V., Prokofieva N.B., Soshin S.S. // Ferroelectrics - 2001 - v.251 - P.207-212.
145. Malyshkina O.V. Influence of external influence to a condition of polarization in the superficial layer of crystals niobate barye strontium / O.V. Malyshkina [et al.] // Solid State Phenomena. - 2006 - V.115 - С. 239-244.
146. Малышкина О. В. Пироэлектрический эффект и доменная структура в беспримесном кристалле SBN и SBN с примесью Cr. / О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова, С.С. Маркова, Б.Б. Педько // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2007 - №12 - С.90-93.
147. Qi Y.J. Ferroelectric and dielectric properties of single crystals of $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ tungsten bronzes structure. / Y.J. Qi, C.J. Lu, J. Zhu, X.B. Chen, H.L. Song, H.J. Zhang, X.G. Xu. // Appl. Phys. Lett. -2005 - V.87 - 082904-1.
148. Heine, U. The ferroelectric phase transition of calcium barium niobate: experimental evidence of Smolenskii's model for diffuse phase transitions? / U. Heine, U. Voelker, K. Betzler, M. Burianek, M. Muehlberg. // New Journal of Physics - 2009 - V.11 - 083021-1.
149. Pandey, Ch.Sh. Anomalous elastic behavior of relaxor ferroelectric $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystals. / Ch. Sh. Pandey, J. Schreuer, M. Burianek, M. Muehlberg. // Phys. Rev B - 2011 - V.84 - 174102-1.
150. Малышкина О.В., Кислова И.Л., Педько Б.Б. // Материалы VI Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение» Александров. - 2003. - С. 213.
151. Цедрик М.С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата. - Минск.: Наука и техника, 1986 - 216 с.

152. Malyshkina O.V. The Influence of Doping on Electric Properties of Strontium-Barium Niobate Crystals / O. V. Malyshkina, A. Movchikova, B. B. Pedko, V. V. Potemkin, V. V. Ivanov // *Ferroelectrics* - 2010. - V. 405. - P. 45 – 49