

*На правах рукописи*

УДК 537.226

Иванова Елена Сергеевна

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
НЕОДНОРОДНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва - 2008

Работа выполнена в Институте кристаллографии имени А.В. Шубникова  
Российской академии наук

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,  
В.В. Гладкий

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук  
Ю.В. Писаревский

доктор физико-математических наук,  
профессор Е.Д. Политова

**Ведущая организация** Институт общей физики  
им. А.М. Прохорова РАН

Защита состоится « \_\_\_\_ » декабря 2008 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании  
диссертационного совета Д 002.114.01 в Институте кристаллографии имени  
А.В. Шубникова Российской академии наук по адресу: 119333, г. Москва,  
Ленинский пр-т, д. 59.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института  
кристаллографии имени А.В. Шубникова Российской Академии наук

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2008 г

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д002.114.01  
кандидат физико-математических наук

В.М. Каневский

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Неоднородные системы с множеством метастабильных состояний и чрезвычайно медленной релаксацией, к которым можно отнести сегнетоэлектрики с несоразмерными фазами, полидоменные сегнетоэлектрики, сегнетоэлектрики-релаксоры, являются объектами пристального изучения уже многие годы. Прежде всего, это обусловлено их свойствами для практического применения. Сегнетоэлектрики-релаксоры благодаря своим уникальным свойствам (высокая диэлектрическая проницаемость, большие пьезо-, пиро-, электро- и нелинейно-оптические коэффициенты, малые температурные коэффициенты изменения этих параметров) находят широкое применение в пьезотехнике, нелинейной оптике и голографии. Общим недостатком всех сегнетоэлектриков-релаксоров и, в частности, ниобата бария-стронция (SBN), является невозможность свойств и деградация параметров в результате приложения внешних воздействий, в частности, электрического поля. В связи с этим важное значение приобретает детальное исследование процессов поляризации и переполяризации. В настоящей работе исследования проведены в постоянных и медленно изменяющихся (квазистатических) полях, что позволяет учесть вклад долгоживущих метастабильных состояний, присущих неоднородным системам. Данная методика была разработана и впервые использована для исследования процессов поляризации в полидоменных сегнетоэлектриках.

В литературе имеется большое число экспериментальных и теоретических работ по проблеме переключения поляризации в сегнетоэлектриках, которое широко используется в различных приложениях (элементы памяти, конденсаторы). Однако о процессах деполяризации и медленной поляризации в слабых электрических полях много меньше коэрцитивного данные практически отсутствуют.

Кроме того, сегнетоэлектрики являются уникальными объектами для фундаментальных исследований фазовых переходов высокочувствительными электрическими методами ввиду больших величин изменения поляризации при внешних воздействиях.

Сегнетоэлектрики с несоразмерными фазами (НФ) обладают целым рядом особенностей по сравнению с обычными сегнетоэлектриками. Исследование сегнетоэлектриков с НФ интенсивно развивается теоретическими и экспериментальными методами. Все исследования, главным образом, направлены на выяснение особенностей структуры и свойств НФ, и их эволюцию с температурой и в результате внешних воздействий. Поэтому актуальным является исследование влияния одноосных механических напряжений на диэлектрические свойства и последовательность фазовых переходов в сегнетоэлектриках с множеством структурных фазовых переходов, включающую в себя переходы в НФ.

### **Цели работы**

1. Исследование влияния одноосных механических напряжений на последовательность фаз и диэлектрические свойства в сегнетоэлектриках с множеством фазовых переходов через несоизмерные фазы.
2. Исследование кинетических свойств неоднородных систем, которое позволит получить представление о законе эволюции в неоднородных системах, а также даст информацию о равновесных параметрах систем и распределении энергетических барьеров, характеризующие взаимодействие внутри системы.

### **Объекты исследования**

Влияние одноосных механических напряжений на диэлектрические свойства и последовательность фазовых переходов исследовалось в кристаллах  $\{N(CH_3)_4\}_2ZnCl_4$ ,  $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$  (TMA-ZnCl<sub>4</sub>, TMA-CoCl<sub>4</sub>) и SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (тиомочевина).

Для исследования кинетических свойств неоднородных систем были выбраны кристаллы: сегнетоэлектрика TGS с различным содержанием дефектов, различным состоянием доменной структуры и поверхности; сегнетоэлектрика Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> с несоизмерной фазой; сегнетоэлектрика-релаксора SBN двух составов (SBN-0.75, SBN-0.61(La+Ce)).

### **Научная новизна работы**

1. Впервые детально исследован эффект полного подавления сегнетоэлектричества малыми одноосными механическими напряжениями в полярной фазе кристаллов  $\{N(CH_3)_4\}_2ZnCl_4$  и  $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$ . Обнаружена значительная анизотропия эффекта.
2. Обнаружено, что в полидоменном сегнетоэлектрике TGS, в полях меньше коэрцитивного, процесс медленной термоактивационной релаксации поляризации зависит от состояния доменной структуры, содержания дефектов и состояния поверхности. Показано, что экспериментальные данные с удовлетворительной точностью описываются с помощью степенной временной функции.
3. Установлены особенности процессов поляризации кристаллов SBN-0.75 и SBN-0.61(La+Ce), связанные с их релаксорными свойствами: квазистатические петли диэлектрического гистерезиса имеют аномальный вид – это незамкнутые невоспроизводимые кривые, выходящие на насыщение только после нескольких циклов реполяризации; процессы медленной термоактивационной релаксации поляризации и деполяризации описываются с помощью степенной временной функции, которой соответствует функция распределения времен релаксации, включающая аномально большие времена (десятки часов).
4. Обнаружена сильная зависимость процессов реполяризации в квазистатических полях, медленной термоактивационной релаксации поляризации и деполяризации от облучения светом, соответствующим

полосе примесного поглощения, в сегнетоэлектрике-релаксоре SBN-0.61(La+Ce), связанная с процессами экранирования.

### **Практическая значимость работы**

Экспериментальные результаты послужат для дальнейшего развития представлений о влиянии неоднородностей на структурные фазовые переходы и свойства сегнетоэлектриков, для поиска новых перспективных материалов с заданными свойствами.

Построенные фазовые диаграммы одноосное напряжение–температура для кристаллов  $\{N(CH_3)_4\}_2ZnCl_4$  и  $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$  могут использоваться в качестве справочного материала.

Обнаруженные особенности поляризации и деполяризации фоточувствительного релаксора SBN-0.61:(La+Ce) позволяют ответить на ряд вопросов, связанных с проблемами использования этого материала для фиксации голограмм.

### **На защиту выносятся следующие положения:**

1. Экспериментальные результаты исследования эффекта полного подавления сегнетоэлектричества малыми одноосными механическими напряжениями в полярной фазе кристаллов с несоизмерными фазами  $\{N(CH_3)_4\}_2ZnCl_4$  и  $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$ .
2. Методика анализа экспериментальных данных для эволюции диэлектрических характеристик всех исследованных неоднородных систем при их медленной термоактивационной релаксации к равновесию с помощью степенной временной функции, позволившая построить для всех случаев непрерывные функции распределения энергетических барьеров.
3. Экспериментально установлено, что в полидоменном сегнетоэлектрике TGS в полях меньше коэрцитивного наблюдается медленная термоактивационная релаксация поляризации, определяемая состоянием доменной структуры, содержанием дефектов и состоянием поверхности.
4. Экспериментальное исследование процессов поляризации кристаллов SBN-0.75 и фоточувствительного SBN-0.61(La+Ce), которое свидетельствует о существовании локальных внутренних смещающих полей, случайно распределенных в объеме сегнетоэлектрика-релаксора.

### **Личный вклад автора**

Выбор направления исследования, обсуждение результатов и формулировка задач проводилась совместно с научным руководителем д.ф.-м.н В.В. Гладким. Диссертантом лично, а также при участии соавторов получены экспериментальные данные, проведена обработка результатов, выполнены расчеты физических параметров. Интерпретация и обсуждение полученных результатов осуществлялись совместно с соавторами.

### Апробация работы

Материалы диссертации неоднократно докладывались на Конкурсе научных работ ИК РАН, а также на всероссийских и международных конференциях:

- Европейское совещание по сегнетоэлектричеству (EMF-9-Прага, Чехия, 1999).
- Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (XIV-Иваново, 1995; XVII-Пенза, 2005).

### Публикации

По материалам диссертации опубликовано 20 статей в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, 3 тезиса докладов.

### Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена 138 страницах, содержит 35 иллюстрацию, 7 таблиц и список цитируемой литературы из 137 наименований.

## **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ.**

Во введении представлена общая характеристика работы: обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы ее цели, отмечена научная новизна и практическая значимость результатов.

Глава 1 является обзорной по сегнетоэлектрическим свойствам и структуре исследованных в работе кристаллов.

Объяснение температурных аномалий физических свойств кристаллов вблизи точек фазовых переходов возможно с помощью феноменологической теории Ландау [1]. В обычных однородных сегнетоэлектриках термодинамический потенциал  $\Phi = \Phi_0 + 1/2\alpha(T-T_c)P^2 + 1/4\beta P^4 +$  в полярной фазе при  $T < T_c$  имеет вид двухминимумной функции поляризации  $P$ , где  $\alpha, \beta > 0$ ; спонтанная поляризация  $P_s = \pm a(-\alpha(T-T_c)/\beta)^{1/2}$  и коэрцитивное поле, равное полуширине петли гистерезиса, четко определены. При  $E > E_c$  идет быстрый лавинообразный процесс (переключение) поляризации, а при  $E < E_c$  – медленный [2,3]. Как правило, переключение поляризации в эксперименте происходит в полях  $E_c$ , значение которых в разы меньше предсказанного теоретически. Переключение поляризации в сегнетоэлектриках широко используется в различных приложениях (конденсаторы, элементы памяти), однако, несмотря на огромное число экспериментальных работ, остается еще много неясного в том, как именно происходит процесс переполаризации [4].

Подробная теория последовательности фазовых переходов с образованием сверхструктуры развивалась на основе работ Дзялошинского, Инденбома, Леванюка и Санникова. Существует целый ряд кристаллов, в которых наблюдается сложная последовательность фазовых переходов с участием несоразмерной фазы (дьявольская лестница). В кристаллах со

множеством фазовых переходов приложение внешнего воздействия, например, электрического поля или гидростатического давления, может приводить к радикальному изменению диэлектрических свойств, последовательности фаз, количества фазовых переходов [5]. Теоретически было показано, что одноосные механические напряжения также могут приводить к существенному искажению фазовой диаграммы таких кристаллов [6]. В работе [7] сообщалось, что для кристаллов TMA-ZnCl<sub>4</sub> приложение механического напряжения  $\sigma$  уменьшает спонтанную поляризацию  $P_s$  и температурную область ее существования, причем критические значения  $\sigma_{кр}$ , при которых исчезает полярная фаза в 30-40 раз меньше  $p_{кр}$  [5]. Однако всестороннее исследование не проводилось.

Кристаллы SBN [8] относятся к сегнетоэлектрикам релаксорам и их свойства обладают рядом особенностей. Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  имеет широкий максимум при некоторой температуре  $T_m$  и дисперсию в низкочастотном радиодиапазоне; петли диэлектрического гистерезиса сохраняются до температур, много больших  $T_m$  [9]. Эти особенности свойств релаксоров связывают с существованием в области широкого максимума  $\epsilon$  полярных кластеров, т.н. нанодоменов, наблюдаемых в ряде составов SBN [10]. В полярной фазе SBN имеет игольчатые домены, параллельные полярной оси.

Общим недостатком всех релаксоров является невозпроизводимость свойств и деградация параметров в результате приложения внешних воздействий и, прежде всего, электрического поля. В работах [11,12] приводятся результаты исследования поляризации SBN в постоянных и медленно меняющихся (квазистатических) полях. Было показано, что петли диэлектрического гистерезиса имеют аномальный вид с незамкнутыми и неповторяющимися первыми циклами переполяризации и четкими признаками отсутствия однозначного коэрцитивного поля, что ранее не отмечалось, по-видимому, из-за слишком быстрых процессов измерения. Особенности процессов переполяризации авторы [11] объясняют как результат существования в объеме релаксорного сегнетоэлектрика набора внутренних случайных смещающих полей. Внутреннее случайное электрическое поле приводит к искажению локальной свободной энергии  $F$  и превращает ее в асимметричную двухминимумную функцию поляризации. В результате кристалл распадается на стабильные и метастабильные области с глубокими и мелкими минимумами функции  $F$  соответственно.

Процессы поляризации (кинетика поляризации, квазистатические петли), исследование которых выявило ряд особенностей для релаксоров, в SBN-0.75 ранее не изучались.

Свойства сегнетоэлектриков зависят от процессов экранирования поля деполяризации свободными носителями заряда, т. е. от электрической проводимости [13]. В фоточувствительном релаксорном сегнетоэлектрике SBN-0.61(La+Ce) исследования по влиянию облучения светом,

соответствующим полосе примесного поглощения, на сегнетоэлектрические свойства ранее не проводились.

В обзоре обсуждаются также имеющиеся в литературе данные по структуре и сегнетоэлектрическим свойствам кристаллов, которые являются объектами исследования в данной работе.

**Глава 2** посвящена описанию технических деталей и особенностей экспериментальных установок и методик, используемых в данной работе.

Поляризация  $P$  кристаллов измерялась прецизионным компенсационным электрометрическим методом. Основной элемент схемы измерения – равноплечий мост. В одном его плече находится образец, во втором – эталонная емкость  $C$ , в третьем и четвертом – низкоомные источники постоянных напряжений  $V$  и  $v$ , подаваемых на образец и емкость  $C$  соответственно. В диагональ моста включается нуль-индикатор – электрометр В7–29. При балансировке моста напряжение на электрометре становится равным нулю, а плотность электрического заряда  $Q$  на электродах образца площадью  $S$  в момент времени  $t$  равна  $\sigma(t) = Q(t)/S = Cv(t)/S = P(t) + (E/\rho)t$ , где  $E = V/d$ ,  $d$  – толщина образца,  $\rho$  – удельное электрическое сопротивление. Если  $\rho$  велико, то изменение заряда  $\sigma(t)$  со временем полностью связано только с изменением  $P(t)$ . В хороших диэлектриках с большим  $\rho$  это условие выполняется, поэтому поправок на влияние электропроводности практически не требуется. Для fotocувствительных релаксоров плотность заряда за счет электрической проводимости  $\Delta\sigma_e = (E/\rho)t$  вносит значительный вклад в измеряемый заряд, поэтому в этом случае при определении поляризации кристалла поправку  $\Delta\sigma_e$  необходимо вычесть из результатов измерений. Компенсация напряжения в диагонали моста осуществлялась автоматически программным способом на персональном компьютере IBM PC и периферийных управляемых блоках. Зависимость компенсационного напряжения  $v(t)$  воспроизводилась на мониторе в режиме реального времени.

Поляризация  $P$  регистрировалась в следующих трех режимах измерения:

1. при непрерывном охлаждении и нагревании кристаллов в поле  $E = 0$  (пироэлектрический эффект),
2. в переменном квазистатическом поле  $E$  при  $T = \text{const}$  (диэлектрический гистерезис),
3. после включения или выключения поля  $E = \text{const}$  (в интервале +1 до –1 kV) при  $T = \text{const}$  (релаксация поляризации).

При измерении диэлектрического гистерезиса на кристалл подавалось переменное напряжение  $V$  в интервале +300 до –300 V, т.е. напряженность  $E = V/d$  изменялась линейно по времени  $t$ : сначала  $E = E_0 t$ , а затем (после достижения максимального значения  $E_m$ )  $E = E_m - E_0 t$ . Весь период изменений  $V$  составлял от 30 min до 1h, что соответствует частоте  $1 \div 5 \cdot 10^{-4}$  Hz.

Максимальная чувствительность моста по напряжению равна 20 мкВ, по заряду –  $2 \cdot 10^{-9}$  мкС (при  $C = 10$  pF).

Измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg} \delta$  проводились стандартным мостовым методом.



Образцы помещались в азотный криостат, схема которого приводится в работе, позволяющий проводить измерения при одновременном воздействии одноосного механического напряжения и электрического поля в интересующем нас диапазоне температур. Температура поддерживалась в режиме термостабилизации с точностью не хуже  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ . Измерения проводились на частоте 1 kHz с амплитудой измерительного напряжения 0.5V/cm и 1 MHz при напряжении 2.5V/cm.

В работе использовались различные источники излучения. Во-первых, это ртутная лампа ОИ-18 с фильтром СЗС14 (спектральный интервал 400–700 nm) с интенсивностью падающего на образец излучения 0.3-25 mW/cm<sup>2</sup>. Во-вторых, это светодиод, использование которого давало возможность получить световой поток на образце с максимальной интенсивностью 0.22 mW/cm<sup>2</sup> в видимой области спектра 400-500 nm. Применение модифицированного кристаллодержателя со встроенным светодиодом позволило проводить измерения в широком диапазоне температур с точностью регистрации температуры 0.005 К.

Исследуемые образцы полярного среза имели форму прямоугольных пластин с размерами порядка 5x5x1 мм или брусков с размерами порядка 5x4x3 мм. Поверхность образцов, перпендикулярная полярному направлению, покрывалась серебряной пастой.

**В главе 3** приводятся результаты исследования влияния одноосных механических напряжений на диэлектрические свойства в промежуточной по температуре полярной фазе сегнетоэлектриков с множеством фазовых переходов. Исследования проводились на кристаллах ТМА-ZnCl<sub>4</sub>, ТМА-CoCl<sub>4</sub> и тиомочевины. Исследована анизотропия эффекта, построены фазовые диаграммы.

Кристаллы ТМА-ZnCl<sub>4</sub> при охлаждении от комнатной температуры при атмосферном давлении претерпевают серию из пяти структурных ФП, а ТМА-CoCl<sub>4</sub> из шести [5]. Единственная полярная фаза в ТМА-ZnCl<sub>4</sub>, расположенная между 6.6 и 3.3°C, справа по температуре граничит с несоразмерной фазой, а слева – с сегнетоэластической (для ТМА-CoCl<sub>4</sub> полярная фаза расположена между 7.1 и 4.6°C и справа и слева по температуре граничит с несоразмерной фазой).

Аномально большие изменения  $\epsilon_{xx}$  и  $P_s$  наблюдались при сжатии кристаллов ТМА-ZnCl<sub>4</sub> и ТМА-CoCl<sub>4</sub> одноосными напряжениями  $\sigma_{yy}$  и  $\sigma_{zz}$ . Напряжение  $\sigma_{xx}$  ( $x||P_s$ ) приводит лишь к небольшому уменьшению  $\epsilon_{xx}$  и  $P_s$ , которое, по-видимому, связано с обычным пьезоэффектом. Пьезоэлектрический коэффициент равен  $d_{111}=3\cdot 10^{-8}$  ед.СГСЭ для ТМА-ZnCl<sub>4</sub> и  $d_{111}=7\cdot 10^{-8}$  ед.СГСЭ для ТМА-CoCl<sub>4</sub>.

При сжатии кристаллов ТМА-ZnCl<sub>4</sub> и ТМА-CoCl<sub>4</sub> напряжениями  $\sigma_{yy}$  и  $\sigma_{zz}$  уменьшаются значения  $\epsilon_{xx}$  и  $P_s$ , их температурные гистерезисы и температурный интервал существования полярной фазы. Влияние компонент  $\sigma_{yy}$  и  $\sigma_{zz}$  на температурные зависимости  $\epsilon_{xx}$  и  $P_s$  полностью аналогичны,

однако подавление сегнетоэлектричества эффективнее происходит под воздействием компоненты  $\sigma_{zz}$  (направления пространственной модуляции).

На рисунках 1 и 2 приведены температурные зависимости  $\epsilon_{xx}$  и  $P_s$  кристалла TMA-ZnCl<sub>4</sub> для различных значений  $\sigma_{zz}$ . Значения  $\sigma_{zz}$  при котором отсутствуют аномалии на температурных зависимостях  $\epsilon_{xx}$  и  $P_s$  ( $\sigma_{zz})_{кр} \geq 27$  kG/cm<sup>2</sup>. Значения  $(\sigma_{zz})_{кр} \geq 20$  kG/cm<sup>2</sup> для TMA-CoCl<sub>4</sub>, что несколько меньше, чем у TMA-ZnCl<sub>4</sub>.

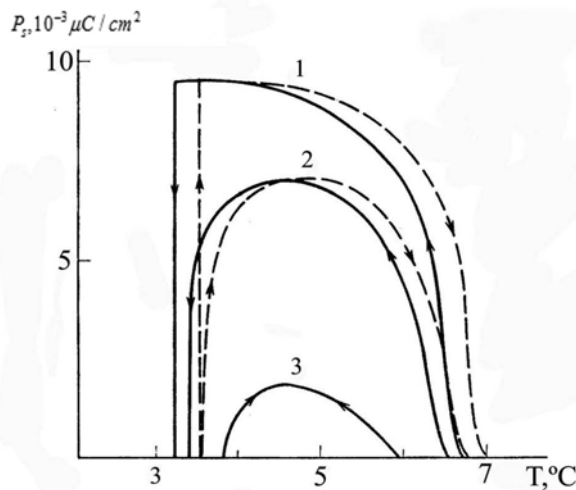


Рис. 1.

Температурная зависимость спонтанной поляризации  $P_s$  кристалла TMA-ZnCl<sub>4</sub> для различных  $\sigma_{zz}$  при  $T=5^\circ\text{C}$ . 1 -  $\sigma_{zz}=0$ ; 2 - 10; 3 - 20 kG/cm<sup>2</sup>.

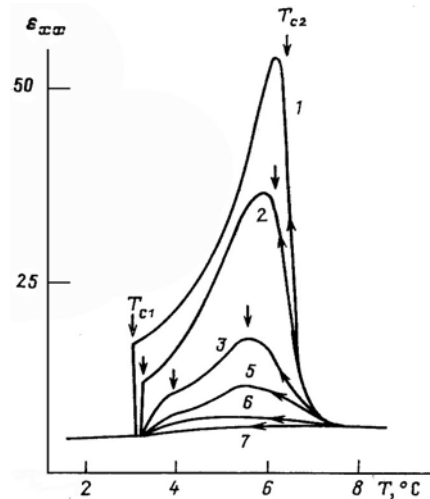


Рис. 2.

Температурная зависимость  $\epsilon_{xx}$  при охлаждении кристалла TMA-ZnCl<sub>4</sub>: 1 -  $\sigma_{zz}=0$ ; 2 - 10; 3 - 20; 4 - 24; 5 - 28; 6 - 35; 7 - kG/cm<sup>2</sup>. Стрелками отмечены температуры, в которых  $P_s=0$ .

По результатам измерения  $\epsilon_{xx}$  и  $P_s$  были построены фазовые диаграммы  $\sigma_{zz}-T$  и  $\sigma_{yy}-T$  для кристалла TMA-ZnCl<sub>4</sub> (рис.3). Видно, что одноосные давления, также как гидростатическое давление  $p$  в [15], сначала индуцируют новую фазу II', вклинивающуюся между полярной III и сегнетоэластической IV, а затем ликвидируют полярную фазу III. Фаза III исчезает при критических напряжениях  $(\sigma_{yy})_{кр} \approx 33$  kG/cm<sup>2</sup> или  $(\sigma_{zz})_{кр} \approx 27$  kG/cm<sup>2</sup>.

Для кристалла TMA-CoCl<sub>4</sub> фазовые диаграммы имеют лишь незначительные отличия от фазовых диаграмм для кристалла TMA-ZnCl<sub>4</sub>, и связано это, по-видимому, с тем, что в TMA-CoCl<sub>4</sub> при атмосферном давлении есть две несоизмерные фазы, граничащие с полярной. Значения критических напряжений для TMA-CoCl<sub>4</sub>  $(\sigma_{yy})_{кр} \approx 25$  и  $(\sigma_{zz})_{кр} \approx 20$  kG/cm<sup>2</sup>.

Необходимо отметить, что значения критического гидростатического давления  $p_{кр}$ , при котором исчезает полярная фаза в TMA-ZnCl<sub>4</sub>,  $p_{кр}=1000$  bar [14], а для TMA-CoCl<sub>4</sub> это значение  $p_{кр}=500$  bar [14], что в десятки раз больше, чем значения  $\sigma_{кр}$ .

Исследовано влияние одноосных напряжений сжатия на сегнетоэлектрические фазовые переходы и диэлектрические свойства тиомочевин. Эффект обладает анизотропией. Одноосные напряжения  $\sigma_{zz}$ ,

$\sigma_{yy}$ , перпендикулярные полярной оси, являются более «активными», как и в случае с ТМА-ZnCl<sub>4</sub> и ТМА-CoCl<sub>4</sub>. Все полярные фазы значительно смещаются при сжатии по температуре, однако при этом тенденции к ликвидации хотя бы одной из фаз, как это наблюдалось в кристаллах ТМА-ZnCl<sub>4</sub> и ТМА-CoCl<sub>4</sub> не обнаружено.

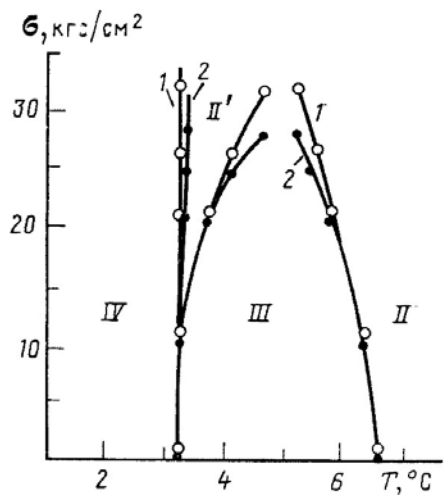


Рис. 3.7.

Фазовые диаграммы  $\sigma_{yy}-T$  (1) и  $\sigma_{zz}-T$  (2) для кристалла ТМА-ZnCl<sub>4</sub>.

**В главе 4** приводятся результаты исследования основных особенностей термоактивационной релаксации поляризации в полидоменных сегнетоэлектриках.

Предложено феноменологическое описание релаксации поляризации. Трансформация доменной структуры реального кристалла в электрическом поле является сложным процессом, протекающим при сильном взаимодействии зародышей, имеющих спонтанную поляризацию  $P_s$ , совпадающую по направлению с полем [3]. Для начальных стадий медленной релаксации в слабых полях  $E \ll E_c$  флуктуационное образование каждого зародыша можно считать независимым от влияния других зародышей, т.е. их взаимодействием можно пренебречь, а их вклад в общую поляризацию будет аддитивным. Т.к. время релаксации  $\tau$  имеет некоторое распределение  $f(\tau)$ ,

причем  $f(\tau)$  нормированная функция, то  $y = \Delta P(t) / (P_s - P_0) = \int_0^{\infty} f(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau$ ,

где  $P_s$  - спонтанная поляризация монодоменного образца,  $P(t)$  - измеряемая поляризация,  $t$  - время,  $P_0$  - поляризация при  $t = 0$ . Функцию распределения  $f(\tau)$  можно найти с помощью преобразования Лапласа, если удастся найти аналитическую функцию зависимости  $y(t)$ , удовлетворительно описывающую экспериментальные данные. Для всех исследованных кристаллов лучше всего экспериментальные данные описывает степенная функция  $y(t) = 1/(1+t/a)^n$ , где значения параметров  $a$  и  $n$  различны для различных кристаллов. Согласно закону Аррениуса время релаксации  $\tau$  связано с энергетическим барьером  $E_g$  для доменной стенки равенством  $\tau = \tau_0 \exp(E_g/kT)$ , где  $\tau_0$  - кинетический

коэффициент, а  $E_g/kT = \ln(\tau/\tau_0)$ . В связи с этим иногда удобнее строить по экспериментальным данным вместо  $f(\tau)$  безразмерную функцию распределения  $g(\tau) = \tau f(\tau)$ . Максимум  $f(\tau)$  находится при  $\tau_m = a/(1+n)$ , максимум  $g(\tau)$  - при  $\tau_m = a/n$ , а интервал  $\Delta E_g = kT \ln(\tau_2/\tau_1)$ , где  $\tau_2$  и  $\tau_1$  - соответственно максимальное и минимальное значения, находящиеся на определенном расстоянии по высоте от максимума  $g(\tau)$ , характеризует ширину распределения барьеров по энергиям.

Были исследованы кристаллы TGS с различным состоянием доменной структуры, количеством дефектов и поверхности: образцы с различной униполярностью; с поверхностью, полученной после раскалывания по плоскости спайности, и после шлифовки абразивным порошком (поверхность имела глубину рельефа  $\sim 10 \text{ \AA}$  после скола кристалла, и  $\sim 5000 \text{ \AA}$  после шлифовки); образцы до и после  $\gamma$ -облучения дозами 0.2 и 0.3 Мрад. Контроль за состоянием поверхности, доменной и дефектной структурой проводился с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) и в оптическом микроскопе после травления поверхности [15]. Неравновесные состояния структуры создавались с помощью электрического поля  $E \ll E_c$ , которое определялось по петлям диэлектрического гистерезиса в квазистатическом режиме ( $E_c = 127 \text{ V/cm}$ ). По экспериментальным данным для релаксации поляризации  $P$  построены функции  $f(\tau)$  и  $g(\tau)$  распределения энергетических барьеров, характеризующих взаимодействие доменных стенок и дефектов.

Выявлены следующие особенности функций  $g(\tau)$ . Чем ближе находится кристалл к равновесному монодоменному состоянию до релаксации, тем уже становится функция распределения энергетических барьеров и смещается к меньшим значениям энергии барьеров. Таким образом, несмотря на уменьшение скорости процесса по мере приближения к равновесию, энергия барьеров для зародышеобразования постепенно понижается.

Внешнее электрическое поле в первую очередь понижает менее резкие барьеры, являющиеся в нашем случае более глубокими. На рис.4. приведены кривые релаксации поляризации  $P(t)$ , величины  $y(t)$ , функции  $g(\tau)$  при трех значениях поля  $E$  и близких к нулю начальных  $P_0$ . Видно, что скорости изменения  $P$  (рис.4,*a*) и  $y$  (рис.4,*b*) растут с увеличением  $E$ .

Поверхность кристалла существенно влияет на вид функции распределения барьеров по энергиям: при увеличении глубины рельефа левый край функции  $g(\tau)$ , соответствующий мелким барьерам, смещается к еще меньшим значениям энергий (Рис.5).

Зависимость поляризации  $\gamma$ -облученных кристаллов TGS со временем удовлетворительно описывается степенной зависимостью, справедливой и для необлученных кристаллов. Функции  $g(\tau)$  облученных кристаллов расширяются как в область малых, так и далеко в область больших времен релаксации.

Исследованы особенности кинетики поляризации и деполяризации полидоменных сегнетоэлектриков с прямоугольной и тонкой "вытянутой"

петлей диэлектрического гистерезиса (TGS и  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ ). Первые имеют четко определенное коэрцитивное поле, в слабых полях поляризация медленно релаксирует к равновесному значению, совпадающему со спонтанной поляризацией. Вторые не имеют определенного коэрцитивного поля, в слабых полях в релаксации принимает участие только часть объема кристалла, которая увеличивается с ростом поля, и равновесное значение зависит от величины поля. Два типа сегнетоэлектриков имеют различную форму зависимости локальной свободной энергии от поляризации. У первого типа она имеет вид двухминимумной симметричной функции, у второго типа - асимметричной. Так же как для TGS в  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  все полученные данные удовлетворительно согласуются со степенной зависимостью.

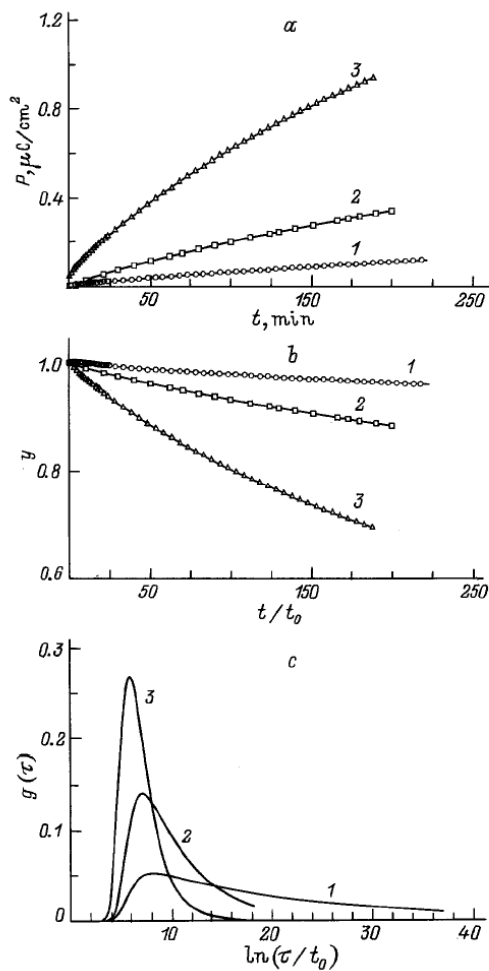


Рис. 4. Зависимость поляризации  $P$  (a), зависимости  $y=(P_s-P(t))/(P_s-P_0)$  (b) и функции  $g(\tau)$  (c) при различных электрических полях  $E$  для кристалла TGS. Сплошные линии – аппроксимация степенным законом,  $E(\text{V}/\text{cm})$ : 1- 5.6, 2 - 16, 3 - 25.  $t_0=1 \text{ min}$ .

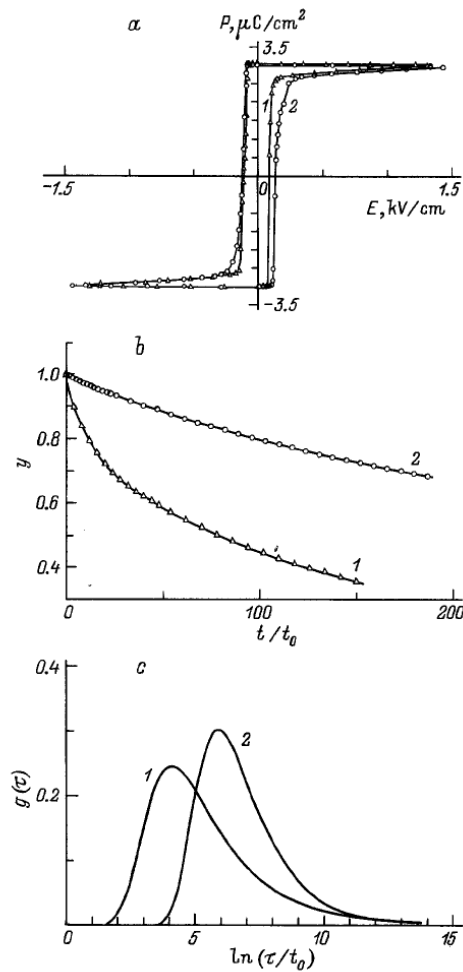


Рис. 5. Петли диэлектрического гистерезиса (a), зависимости  $y=(P_s-P(t))/(P_s-P_0)$  в слабом поле  $E=14 \text{ V}/\text{cm}$  (b) и функции  $g(\tau)$  (c) для кристаллов TGS со шлифованной поверхностью (1) и поверхностью - сколом (2). Сплошные линии – аппроксимация степенным законом,  $t_0=1 \text{ min}$ .

Степенной закон, возможно, является универсальным для неоднородных систем различного типа. При различных соотношениях между параметрами  $a$  и  $n$  степенной закон может переходить, например, в логарифмический  $y \approx 1 - n \ln(1+t/a)$  (если  $n \ln(1+t/a) \ll 1$ ), или при  $t \gg a$  – в степенной  $y \approx 1/t^n$ , которые являются его частными случаями и регистрировались ранее [3]. Логарифмический закон для эволюции неравновесной квазидоменной (солитонной) структуры экспериментально был обнаружен в несоразмерной фазе  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  на временах  $1 < t < 15$  min.

**Глава 5** посвящена исследованию сегнетоэлектрических свойств релаксорных сегнетоэлектриков SBN-0.75 и фоточувствительного SBN-0.61(La+Ce) в квазистатических и постоянных электрических полях.

Процессы медленной термоактивационной релаксации поляризации и деполяризации описываются с помощью степенной временной функции, которой соответствует функция распределения времен релаксации, включающая аномально большие времена (десятки часов). У релаксоров в полях любой величины, как больших, так и меньших полуширины петли релаксация имеет две четко отличающиеся стадии – быструю надбарьерную и медленную термоактивационную. На рис.6,*a* в качестве примера показана медленная стадия релаксации поляризации  $P$  для SBN-0.75 в постоянном поле  $E=2$  kV/cm, меньшем полуширины петли гистерезиса. При расчете  $P$  учитывались поправки на проводимость. Также ведет себя поляризация при процессе деполяризации: сначала изменяется быстро, а затем следует медленная стадия (рис.6,*b*).

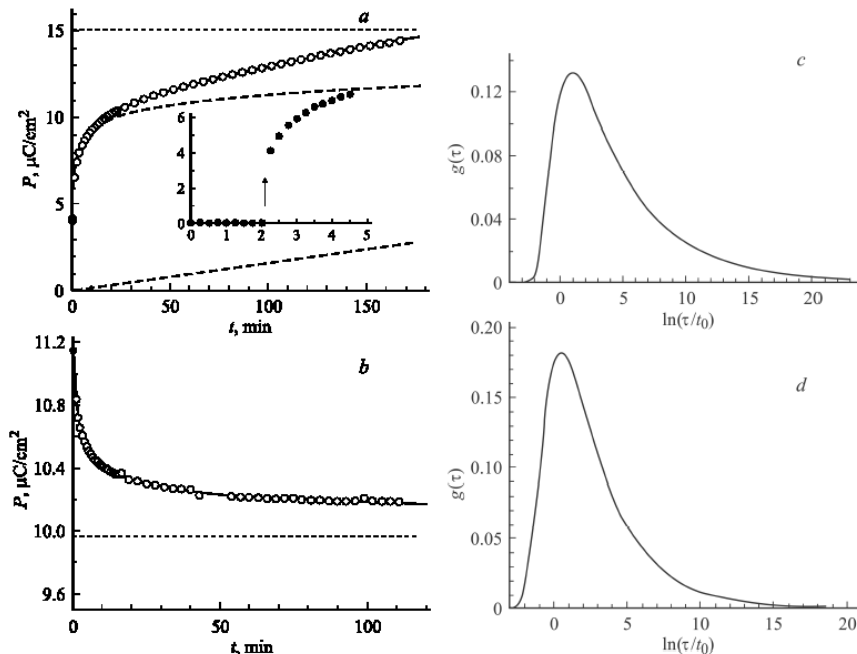


Рис.6.

Медленная стадия релаксации поляризации  $P$  (*a*, *b*) и функции  $g(\ln \tau)$  распределения времени релаксации  $\tau$  (*c*, *d*) для SBN-0.75 при  $E=2$  kV/cm (процесс поляризации) (*a*, *c*) и  $E=3.75$  kV/cm (процесс деполяризации) (*b*, *d*)  $T=279.7$  K. Экспериментальные данные – точки; расчетные – сплошная линия; линейная составляющая поляризации и равновесные значения поляризации  $P_e$  – штриховые линии. На вставке – начало релаксации.

Широкие функции  $g(\ln \tau)$ , включающие характерные для релаксоров очень большие значения  $\tau$ , для процессов поляризации и деполяризации также приведены на рис.6.

Степенной закон, по-видимому, является универсальным для неоднородных систем с неэкспоненциальной релаксацией. В [11] было показано выполнение степенного закона для изменения  $P(t)$  в SBN других составов. Этому же закону следует эволюция диэлектрических характеристик, исследованных в главе 4 неравновесных полидоменных структур, при их медленной термоактивационной релаксации к равновесию. По сравнению с известным законом Кольрауша  $y \approx \exp(-t/\tau)^{-\beta}$  ( $\beta < 1$ ), который применяется для обработки экспериментальных данных в [12], степенной закон лучше соответствует экспериментальным данным при малых  $t$  и ему соответствует простая функция распределения  $f(\tau)$ .

Петли диэлектрического гистерезиса релаксорного сегнетоэлектрика в квазистатическом поле имеют необычный вид: первые циклы являются незамкнутыми несовпадающими кривыми с постоянно уменьшающейся амплитудой поляризации, затем уменьшение амплитуды практически прекращается, и все последующие циклы петель становятся совпадающими. На рис.7 приведена петля гистерезиса зависимости  $P(E)$  для SBN-0.75 при  $T=275.7\text{K}$ . Такая аномальная форма петель как на рис.7 характерна для всех релаксоров и особенно ярко выражена у SBN-0.75 и SBN-0.61. Возможной причиной аномалий петель гистерезиса релаксорных сегнетоэлектриков является наличие внутренних случайных смещающих полей  $E_i$  неоднородно распределенных в объеме релаксора [11]. Локальная свободная энергия  $F$  становится ассиметричной двухминимумной функцией поляризации  $F = -\alpha P^2 + \beta P^4 - (E_i + E)P$ , где  $E$  - внешнее поле,  $E_i$  - случайное внутреннее поле,  $\alpha, \beta$  - константы разложения Ландау [1]. Поле  $E_i$ , глубина минимумов и потенциальные барьеры между ними – случайные величины, значения которых распределены по объему образца в широком интервале. В переменном поле некоторые области переходят в стабильные состояния с глубокими минимумами, а обратный переход практически невозможен из-за слишком большого барьера. В результате эти области не участвуют в переполяризации при следующем цикле поля, и амплитуда  $P$  уменьшается.

Исследование процессов медленной релаксации поляризации в широком интервале постоянных электрических полей  $E$  показывает, что у релаксора нет однозначного коэрцитивного поля  $E_c$ . На основании этих экспериментальных данных можно получить возможное распределение по объему кристалла коэрцитивного поля для SBN-0.75. На рис.8. приведена зависимость поляризации  $P$  от поля  $E$ , с которой почти совпадают скачки  $P$  (темные квадраты), и распределение  $D(E_c)$  для релаксора SBN-0.75. Зависимость  $P(E)$  удовлетворительно аппроксимируется выражением  $P(E) = P_n(E) + \chi E$ , где  $P_n(E)$  – нелинейная составляющая, представляющая собой ту же степенную функцию, что и релаксация  $P(t)$ , если провести замену  $t \rightarrow E$ ,  $P_e \rightarrow P_s$ ,  $P_o = 0$ . Штриховые линии – линейная и нелинейная

составляющие  $P(E)$  с параметрами  $\chi=0,44-0,47\mu\text{C}/\text{kV}\cdot\text{cm}$ ,  $P_s=15.3-14.7\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $a=2.0-3.5\text{kV}/\text{cm}$ ,  $n=1.4-2.7$ . Функция  $D(E_c)$  распределения  $E_c$  является нормированной и наиболее вероятному  $E_c$ , совпадающему с максимумом распределения  $D(E_c)$ , как видно из рис.8, отвечает значение  $2\text{kV}/\text{cm}$ , что совпадает с полушириной петли гистерезиса. Для идеального однородного сегнетоэлектрика, имеющего однозначное коэрцитивное поле, распределение  $D(E_c)$  представляет собой дельта функцию.

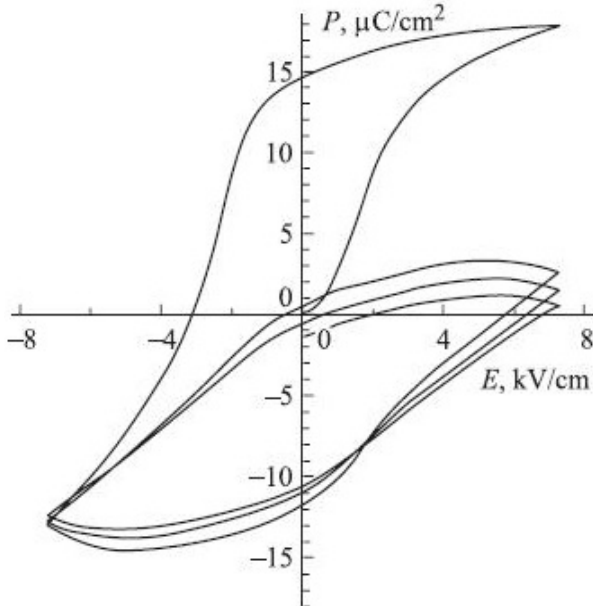


Рис.7.

Петля диэлектрического гистерезиса SBN-0.75 в квазистатическом электрическом поле при температуре  $T=275.7\text{K}$ .

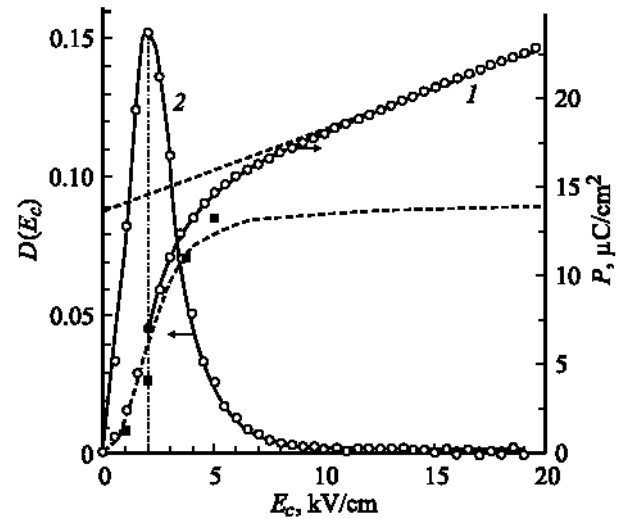


Рис.8. Зависимость  $P(E)$  (1) и распределение  $D(E_c)$  коэрцитивного поля  $E_c$  (2) в кристалле SBN-0.75. Круги – экспериментальные значения  $P$ , сплошная линия – расчетная степенная зависимость  $P(E)$ , темные квадраты – скачки  $P$  при мгновенном включении поля  $E$ , штриховые линии – линейная и нелинейная составляющие поляризации  $P(E)$ .

На процессы поляризации фоточувствительного релаксора SBN-0.61(La+Ce) существенно влияет освещение. Широкая полоса поглощения этих кристаллов в видимой области спектра 400-600 nm обусловлена примесью Ce. При использовании в качестве источника освещения ртутной лампы измерения проводились при комнатной температуре и были получены следующие результаты. Проводимость образца при мощности освещения  $\sim 20\text{mW}/\text{cm}^2$  составляла  $\approx 2 \cdot 10^{-12}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Деполяризация регистрировалась после предварительной поляризации в полях  $E=2.8$  и  $5\text{kV}/\text{cm}$ . Экспериментальные данные с достаточной точностью аппроксимируются степенным законом, как для освещенного, так и для неосвещенного кристалла. Расчетные параметры функций  $f(\tau)$  и релаксации  $P$  в поле  $E=2.8\text{kV}/\text{cm}$  равны для неосвещенного кристалла  $a=0.21\text{min}$ ,  $n=0.1$ ,  $\tau_m=0.19\text{min}$  и



для освещенного кристалла  $a=3.1 \text{ min}$ ,  $n=0.35$ ,  $\tau_m=2.32 \text{ min}$  ( $P_e=0$ ). Эти результаты свидетельствуют о том, что при освещении доля объема кристалла, участвующая в процессе поляризации, и средняя по времени скорость термоактивационной стадии релаксации увеличиваются, кроме того, при повторных циклах переполяризации улучшается воспроизводимость значений поляризации и всех зависящих от нее физических свойств релаксатора.

Возможной причиной наблюдаемого влияния света на процессы релаксации является экранирование внутреннего поля  $E_i$ , а также деполяризующих полей неравновесными носителями [13]. В результате должны уменьшиться эффекты “пиннинга” поляризации.

Ниже приводятся результаты подробного исследования термодинамических и кинетических свойств фоточувствительного релаксаторного кристалла SBN-0.61(La+Ce) в широком интервале температур и интенсивности освещения. При выполнении этих работ был использован модифицированный кристаллодержатель со встроенным светодиодом.

Была исследована зависимость  $\varepsilon(T)$  в SBN-0.61:(La+Ce) без освещения и при воздействии света различной интенсивности для частот измерения 1 kHz, 1 MHz, без и в присутствии смещающего постоянного поля  $E=2 \text{ kV/cm}$ .

Без освещения зависимость  $\varepsilon(T)$  имеет обычный для релаксаторов вид: широкий максимум при температуре  $T_m=43,11^\circ\text{C}$  и заметную частотную дисперсию. При увеличении частоты измерения, а также при включении смещающего поля температурный максимум смещается к большим температурам ( $T_m=55,16^\circ\text{C}$  на частоте 1 MHz;  $T_m=58,8^\circ\text{C}$  на частоте 1 MHz,  $E=2 \text{ kV/cm}$ ) и уменьшается по величине. Обнаружено ярко выраженное влияние освещения:  $\varepsilon$  заметно увеличивается, причем ее рост больше при более высоких  $T$ , т.е. ближе к области максимума  $\varepsilon$  (Рис.9).

Впервые исследована реверсивная  $\varepsilon$  в SBN-0.61:(La+Ce), без освещения и при освещении мощностью  $I=0.22 \text{ mW/cm}^2$ . Измерения  $\varepsilon$  проведены при одновременном воздействии на кристалл слабого переменного поля  $E=2.5 \text{ V/cm}$  с частотой 1 MHz и медленно меняющегося (период составлял 16 min) поля  $E_b$  с амплитудой в пределах  $\pm 2.3 \text{ kV/cm}^2$ ,  $T=41.8^\circ\text{C}$ .

Показано, что при включении освещения  $\varepsilon$  и реверсивная  $\varepsilon$  существенно возрастают и рост  $\varepsilon$  пропорционален мощности освещения  $I$  и величине напряженности смещающего электрического поля  $E$ . Наиболее вероятной причиной этого является экранирование внутренних электрических полей фотоиндуцированными носителями заряда.

Исследование квазистатических петель диэлектрического гистерезиса SBN-0.61(La+Ce) проводилось в широкой области размытого фазового перехода. Для температур, при которых регистрировались петли гистерезиса (Рис.9), оценивалось фотосопротивление  $\rho_{ph}$ , которое уменьшается при повышении температуры кристалла как у всех фоточувствительных диэлектрических материалов [13].

На рис.10 показаны квазистатические петли диэлектрического гистерезиса  $P(E)$  с поправкой на проводимость. Видно, что для всех температур, которые находятся ниже температуры максимума  $\varepsilon$ , наблюдается большой фотоиндуцированный эффект: при освещении кристалла амплитуда петель возрастает, петли становятся более прямоугольными. При температурах 1.1°C и 10°C (рис.10, *a,b*) петли для кристалла при воздействии света имеют привычный вид с четко фиксируемой шириной, отчетливыми остаточными значениями  $P$  при  $E=0$  и началом процесса насыщения поляризации. При 25°C (рис.10,*c*) у петли появляется перемычка при  $E=0$ . В непосредственной близости от максимума  $\varepsilon$  петля окончательно деградирует и превращается в нелинейную кривую зависимости  $P(E)$  с нулевой шириной (рис.10, *d*).

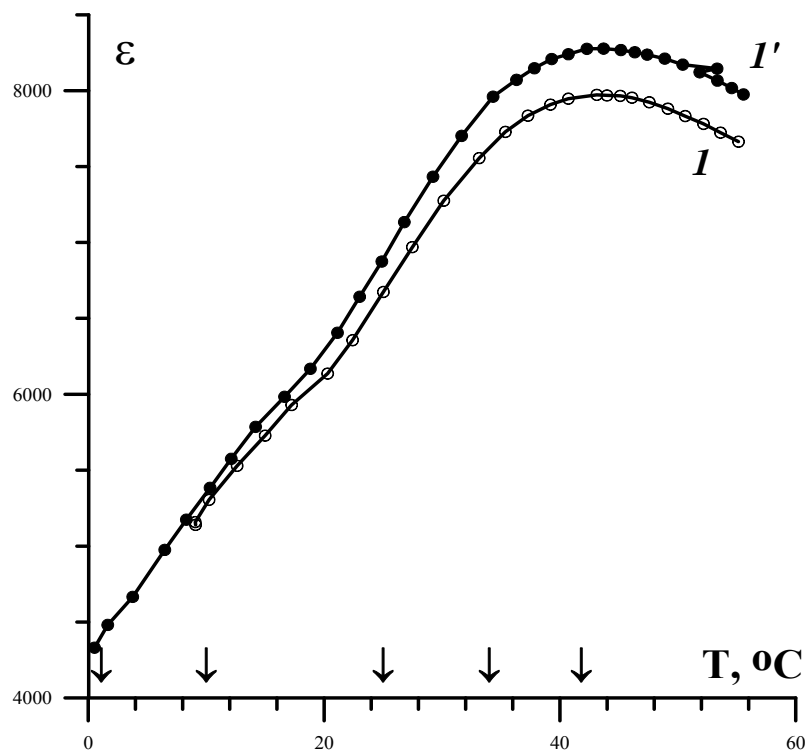


Рис.9.

Температурные зависимости  $\varepsilon(T)$  SBN-0.61 (La+Ce) без освещения (*1*) и при освещении (*1'*). Частота измерения 1kHz. Стрелками показаны температуры  $T$ , при которых регистрировались петли диэлектрического гистерезиса.

Все обнаруженные особенности поведения петель гистерезиса фоточувствительного релаксора при различных температурах, не противоречат предположению об экранировании фотоиндуцированными носителями заряда внутренних случайных электрических полей. При любой температуре экранирование уменьшает барьеры, разделяющие метастабильные и стабильные состояния кристалла, при этом растут доля поляризующегося объема и суммарная величина поляризации. С ростом  $T$  и приближении к  $T_m$  уменьшаются величины локальных потенциальных ям и барьеров между ними, спонтанная поляризация  $P_s$  и случайные внутренние поля  $E_i$ . Поэтому все характерные для релаксорных сегнетоэлектриков

особенности процессов поляризации, эффекты воздействия света на фоточувствительный кристалл уменьшаются, и различие петель диэлектрического гистерезиса освещаемого и неосвещаемого кристалла постепенно исчезает.

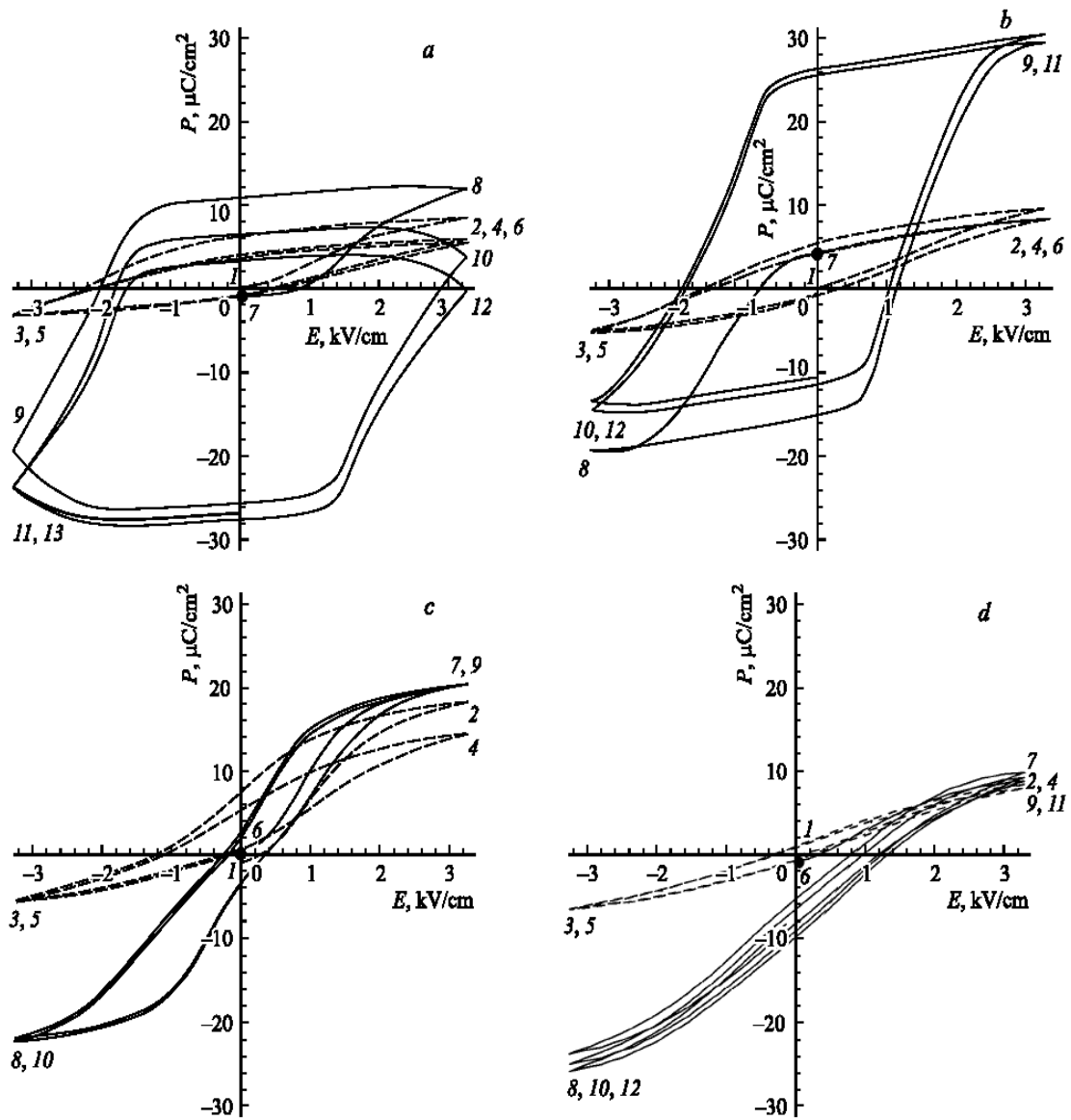


Рис.10.

Квазистатические петли диэлектрического гистерезиса SBN-0.61(La+Ce) в отсутствие (штриховые линии) и при воздействии освещения мощностью  $I=0.22 \text{ mW/cm}^2$  (сплошные линии).  $T^\circ\text{C}$ : a - 1.1, b - 10, c - 25, d - 34.

Регистрация процесса релаксации при деполяризации кристалла SBN-0.61(La+Ce) проводилась при  $T=25^\circ\text{C}$ . Поле предварительной поляризации было выбрано равным 1; 2.5; 3.3; 4 kV/cm ( $E_c \leq 1 \text{ kV/cm}$ ). Для аппроксимации экспериментальных результатов в SBN-0.61(La+Ce) наилучшей является степенная функция, как и для всех исследованных ранее полидоменных сегнетоэлектриков и релаксоров.

Однако на временах до 10 min для кристалла при воздействии света существуют небольшие расхождения расчетной и экспериментальной зависимостей. Эти расхождения можно ликвидировать, если добавить к степенной функции еще один степенной член с другими значениями параметров  $a'$  и  $n'$ :  $p(t)=b/(1+t/a)^n+(1-b)/(1+t/a')^{n'}$ , где коэффициент  $b$  определяет долю участия каждого члена уравнения при аппроксимации экспериментальных данных. Нормированная функция распределения  $F(\tau)$  времен релаксации  $\tau$  будет теперь представлять собой также сумму двух слагаемых  $F(\tau) = bf(\tau,a,n)+(1-b)f(\tau,a',n')$ , где каждая функция  $f(\tau)$  имеет разные значения параметров  $a$ ,  $n$  и  $a'$ ,  $n'$ .

Добавление новых параметров для улучшения аппроксимации экспериментальных данных имеет в данном случае обоснование с точки зрения физики процесса деполяризации. Деполяризация в фоточувствительном сегнетоэлектрике всегда идет по двум механизмам: полидоменизация под действием деполяризующего поля и экранирование фотоиндуцированными носителями заряда всех внутренних деполяризующих электрических полей. Оба механизма действуют одновременно в течение всего процесса деполяризации, причем вклад каждого из них определяется характеристическим временем. Экранирование в любой момент деполяризации идет с постоянной времени диэлектрической релаксации  $\tau_s = \epsilon \rho_{ph} / 4\pi$ , порядок величины которой, по нашим оценкам, равен  $\tau_s \sim 1 \text{ min}$  (при  $T=25^\circ\text{C}$   $\rho_{ph}=1.15 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\epsilon \sim 7000$ ). Наиболее интенсивно экранирование в начале деполяризации, когда внутренние поля имеют максимальные значения.

Функция  $F(\tau)$  имеет теперь два максимума. При увеличении поля  $E$  предварительной поляризации освещаемого кристалла наличие двух максимумов функции  $F(\tau)$  становится более выраженным. Т.е., по-видимому, более явной становится роль экранирования в процессе деполяризации. Необходимо отметить, что менее точная аппроксимация экспериментальных кривых  $P(t)$  при деполяризации освещенного кристалла приводит к другому виду функции  $F(\tau)$ . Однако вывод о том, что при воздействии света максимум распределения  $F(\tau)$  сдвигается в сторону увеличения  $\tau$  из-за экранирования поляризации кристалла фотоиндуцированными носителями заряда, сделанный ранее для большей интенсивности света  $I$ , остается справедливым и для меньшей  $I$ .

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые детально исследован эффект полного подавления спонтанной поляризации малыми одноосными механическими напряжениями в полярной фазе кристаллов ТМА-ZnCl<sub>4</sub> и ТМА-CoCl<sub>4</sub>. Обнаружена значительная анизотропия эффекта - аномально большие изменения поляризации и диэлектрической проницаемости наблюдаются при сжатии кристаллов только вдоль

- кристаллографических осей, перпендикулярных оси спонтанной поляризации. По результатам измерений построены фазовые диаграммы одноосное напряжение – температура.
- Показано, что в полидоменных сегнетоэлектриках и сегнетоэлектриках-релаксорах установление поляризации является медленным релаксационным процессом термоактивационной природы (характерные времена релаксации – часы). Этот процесс описывается универсальной для всех исследованных систем степенной зависимостью с тремя параметрами.
  - По временной зависимости релаксирующей поляризации получены функции распределения энергетических барьеров, что позволило провести качественную интерпретацию и выявить особенности процессов медленной релаксации в полидоменных кристаллах ТГС и  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ . Показано, что характер функций распределения однозначно связан с дефектным состоянием кристаллов.
  - Исследовано влияние облучения светом, соответствующим полосе примесного поглощения, на диэлектрические свойства сегнетоэлектрика-релаксора  $\text{SBN-0.61:(La+Ce)}$ . Впервые обнаружены
    - существенный рост диэлектрической проницаемости, пропорциональный мощности светового потока и напряженности смещающего электрического поля;
    - увеличение амплитуды петель гистерезиса при освещении по мере удаления от точки температурного максимума диэлектрической проницаемости в сторону более низких температур;
    - изменение распределения времен релаксации, связанное с экранированием электрических полей фотоиндуцированными носителями.
  - Показано, что процесс медленной деполяризации в освещенном фоточувствительном релаксорном сегнетоэлектрике более точно описывается двумя функциями времени, т.е. может быть представлен как совокупность двух процессов (с соответствующими наборами времен релаксации): полидоменизация образца в деполяризующем поле и экранирование этого поля фотоиндуцированными носителями заряда.

### **Список цитируемой литературы**

- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – М.: Наука, 1964, 567 с.
- Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. - М.: Наука. 1983, 239 с.
- М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. – М.: Мир. 1981, 736 с.

4. Bratkovsky A.M., Levanyuk A.P. Easy Collective Polarization Switching in Ferroelectrics.// Phys. Rev. Lett., 2000, **85**, N.21, P.4614-4617.
5. Cummins H.Z. Experimental studies of structurally incommensurate crystal phases.// Physical Reports, 1990, v.185, (5, 6), p.211-411.
6. Головкин В.А., Санников Д.Г. Влияние внешнего воздействия определенной симметрии на несоизмерную фазу и последовательность переходов исходная-несоизмерная-полярная фаза.// ФТТ, 1983, т.25, в.11, С.3419-3424.
7. Каллаев С.Н., Гладкий В.В., Кириков В.А., Шувалов Л.А. Подавление сегнетоэлектричества в кристаллах ТМА-ZnCl<sub>4</sub> малыми механическими напряжениями.// Письма в ЖЭТФ - 1989, **50**, в.2 С.98-101.
8. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики.- Л.: Наука, 1971, 355 с.
9. Cross L.E. Relaxor ferroelectrics.// Ferroelectrics – 1987, **76**, P.241-267.
10. Viehland D., Xu Z., Huang W.-H. Structure-property relationships in strontium barium niobate. I. Needle-like nanopolar domains and the metastable locked incommensurate structure.// Phil. Mag. A – 1995, **71**(2), P.205-217
11. Гладкий В.В., Кириков В.А., Волк Т.Р., Ивлева Л.И. Особенности кинетики поляризации релаксорного сегнетоэлектрика.// ЖЭТФ - 2001, **120**, 3(9), С.678.
12. Granzow T., Dorfler U., Woike Th., Wohlecke M., Pankrath R., Imlau M., Kleemann W. Influence of pinning effects on the ferroelectric hysteresis in cerium-doped Sr<sub>0.61</sub>Ba<sub>0.39</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.// Phys. Rev. B – 2001, **63**, 174101.
13. Фридкин В.Н. Фотосегнетоэлектрики. – М.: Наука, 1979, 264 с.
14. Gesi. K. Effect of Hydrostatic pressure on the lock-in transitions in tetramethylammonium tetrahydrogenometallic compounds, {N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}<sub>2</sub>XY<sub>4</sub>.// Ferroelectrics - 1986, **66**, P.269-286.
15. Белугина Н.В., Толстихина А.Л. Исследование микрорельефа поверхности кристаллов сегнетоэлектриков ТГС и Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> методом атомно-силовой микроскопии.// Кристаллография - 1996, **41**, №6, С.1072-1076.

#### **Публикации по теме диссертации:**

1. Каллаев С.Н., Гладкий В.В., Кириков В.А., Иванова Е.С., Шувалов Л.А. Подавление сегнетоэлектричества малыми одноосными механическими напряжениями в кристаллах со множеством структурных фазовых переходов.// ЖЭТФ - 1990, **98**, вып.5(11), С.1804-1813.
2. Гладкий В.В., Кириков В.А., Иванова Е.С., Каллаев С.Н. Подавление сегнетоэлектричества одноосным механическим напряжением в промежуточной по температуре полярной фазе тиомочевин.// ФТТ - 1990, **32**, вып.7, С. 2167-2169.
3. Каллаев С.Н., Гладкий В.В., Кириков В.А., Иванова Е.С., Шувалов Л.А. Подавление сегнетоэлектричества в кристаллах ТМА-CoCl<sub>4</sub>

- одноосными механическими напряжениями.// ФТТ – 1990, **32**, вып.9, С. 2832-2834.
4. Гладкий В.В., Каллаев С.Н., Кириков В.А., Иванова Е.С., Липиньски И.Э., Шувалов Л.А. Подавление сегнетоэлектричества малыми механическими напряжениями в кристаллах ТМА-ZnCl<sub>4</sub> и ТМА-CoCl<sub>4</sub>// Кристаллография - 1991, **36**, вып.2, С. 458-462.
  5. Гладкий В.В., Каллаев С.Н., Кириков В.А., Иванова Е.С., Шувалов Л.А. Подавление сегнетоэлектричества малыми механическими напряжениями в кристаллах ТМА-CoCl<sub>4</sub>.// ФТТ - 1991, **33**, вып.7, С. 2103-2108.
  6. Gladkii V.V., Kallaev S.N., Kirikov V.A., Ivanova E.S., Shuvalov L.A. Suppression of Ferroelectricity by Low Uniaxial Stresses in some Crystals with Successive Phase Transitions.// Ferroelectrics - 1992, Vol. **125**, P.171-176.
  7. Гладкий В.В., Кириков В.А., Иванова Е.С., Каллаев С.Н. Влияние одноосных давлений на диэлектрическую проницаемость кристалла тиомочевины в промежуточной по температуре полярной фазе.// Кристаллография - 1992, **37**, вып.3, С. 827-829.
  8. Гладкий В.В., Кириков В.А., Иванова Е.С., Каллаев С.Н. Влияние одноосных механических напряжений на диэлектрические свойства и сегнетоэлектрические фазовые переходы кристаллов тиомочевины.// ФТТ - 1992, **34**, вып.10, С. 3170-3178.
  9. В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Е.С. Иванова. Релаксация поляризации в сегнетоэлектрическом кристалле с различным состоянием доменной структуры и поверхности//. ФТТ - 1997, **39**, 11, С. 2046-2052.
  10. Гладкий В.В., Кириков В.А., Иванова Е.С., Нехлюдов С.В. О двух видах релаксации полидоменных сегнетоэлектриков в электрическом поле// ФТТ - 1999, **41**, № 3, С.499-504.
  11. Гладкий В.В., Кириков В.А., Иванова Е.С. Влияние ионизирующего облучения на распределение энергетических барьеров для доменных стенок в сегнетоэлектрике.// Кристаллография - 2000, **45**, №3, С.528-533.
  12. Гладкий В.В., Кириков В.А., Волк Т.Р., Исаков Д.В., Иванова Е.С. Особенности сегнетоэлектрических свойств кристаллов Sr<sub>0,75</sub>Ba<sub>0,25</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.// ФТТ – 2003, **45**, 11, С.2067-2073.
  13. Гладкий В.В., Кириков В.А., Волк Т.Р., Иванова Е.С., Ивлева Л.И. Особенности кинетики поляризации фоточувствительного релаксорного сегнетоэлектрика.// ФТТ - 2005, **47**, вып.2, С.286-292.
  14. Gladkii V.V., Kirikov V.A., Volk T.R., Ivanova E.S. Dielectric Hysteresis Loops of Photosensitive Relaxor Ferroelectrics// Ferroelectrics - 2005, **314**, P.115-121.
  15. Гладкий В.В., Кириков В.А., Иванова Е.С., Волк Т.Р. О диэлектрической проницаемости фоточувствительного релаксорного

- сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция// ФТТ - 2006, **48**, вып. 10, С. 1817.
16. Гладкий В.В., Кириков В.А., Иванова Е.С., Волк Т.Р. Реверсивная диэлектрическая проницаемость фоточувствительного релаксорного сегнетоэлектрика// ФТТ – 2006, **48**, вып. 11, С. 2026-2029.
  17. Гладкий В.В., Кириков В.А., Иванова Е.С., Волк Т.Р. Аномалии процессов поляризации в релаксорных сегнетоэлектриках// ФТТ - 2006, **48**, вып. 6, С.1042-1046.
  18. Гладкий В.В., Кириков В.А., Иванова Е.С., Волк Т.Р. Квазистатические петли диэлектрического гистерезиса фоточувствительного релаксорного сегнетоэлектрика в области размытого фазового перехода// ФТТ - 2007, **49**, вып. 5, С.881-885.
  19. Гладкий В.В., Кириков В.А., Иванова Е.С., Волк Т.Р. Процессы деполяризации в фоточувствительном релаксорном сегнетоэлектрике// ФТТ – 2007, **49**, вып. 11, С. 2049-2054.
  20. Volk T.R., Isakov D.V., Gladkii V.V., Ivanova E.S., Woehlecke M. Peculiarities of the Ferroelectric Switching in Strontium-Barium Relaxor Ferroelectrics// *Ferroelectrics* - 2007, **354**, P.246-258.
  21. Гладкий В.В., Кириков В.А., Иванова Е.С. Об эволюции неравновесной несоразмерной структуры в кристаллах.// Тезисы докладов XIV Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков, Иваново - 1995, С.92.
  22. Gladkii V.V., Kirikov V.A., Nekhlyudov S.V., Ivanova E.S. Evolution of nonequilibrium states of nonuniform modulated structures in ferroelectrics.// Abstracts of the 9-th European Meeting on Ferroelectricity, Praha, Czech Republic – 1999, P 160.
  23. Гладкий В.В., Кириков В.А., Иванова Е.С., Волк Т.Р. Особенности поляризации релаксорных сегнетоэлектриков.// Тезисы докладов XVII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков, Пенза - 2005, С.149.