

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт автоматики и электрометрии

Сибирского отделения Российской академии наук

(ИАиЭ СО РАН)

На правах рукописи

Зайцева Ирина Валерьевна

**Исследование полярных свойств сегнетоэлектриков в параэлектрической  
фазе оптическими методами**

1.3.6. – «Оптика»

диссертации на соискание ученой степени кандидата

физико–математических наук

Научный руководитель:

к.ф.-м.н., Пугачев Алексей Маркович

Новосибирск – 2022

## Оглавление

Введение	6
ГЛАВА 1. Обзор литературы и постановка задачи	13
1.1 Отличительные особенности релаксоров	13
1.1.1 Модели, описывающие релаксорное поведение. Модель локальных полярных областей нанометрового масштаба, возникающих в параэлектрической фазе при температуре $T_d$	15
1.2 Исследования различных физических свойств в релаксорах	18
1.2.1 Наблюдение ПНО с помощью микроскопических методов исследования	18
1.2.2 Отклонения различных физических свойств от их высокотемпературного поведения в параэлектрической фазе и их связь с ПНО	18
1.2.3 Поведение центрального пика в релаксорах	20
1.2.4 Наличие ГВГ в центросимметричной параэлектрической фазе в релаксорах	22
1.3 Экспериментальные факты, указывающие на наличие локальных полярных областей в некоторых классических сегнетоэлектриках	23
1.4 Кристалл ниобат бария стронция различных химических составов. Роль химического беспорядка в формировании локальных электрических полей в параэлектрической фазе	24
1.4.1 Исследования кристаллов <i>SBN-100x</i> с помощью оптических методов	28
1.5 Порошок титаната бария $BaTiO_3$ , подвергнутый высокому негидростатическому давлению. Роль механических напряжений в формировании локальных электрических полей в параэлектрической фазе	30

1.5.1 Исследования сегнетоэлектрической керамики $BaTiO_3$ с помощью оптических методов	31
ГЛАВА 2. Оптические методы исследования	34
2.1 Метод генерации второй оптической гармоники (ГВГ)	34
2.2 Метод комбинационного рассеяния света (КРС)	37
2.2.1 Спектральные линии КРС	38
2.2.2 Центральный пик	40
2.3 Метод рассеяния Мандельштама-Бриллюэна (РМБ)	41
2.3.1 Изменение упругого модуля в зависимости от температуры	43
ГЛАВА 3. Описание экспериментов по исследованию локальных полярных областей в сегнетоэлектрических кристаллах $SBN-100x$ различного химического состава	45
3.1 Исследуемые образцы	45
3.2 Описание эксперимента по исследованию температурных зависимостей сигнала ГВГ с высоким спектральным разрешением	46
3.2.1 Общая схема экспериментальной установки	46
3.3 Описание эксперимента по исследованию температурного поведения центрального пика методом КРС	50
3.3.1 Общая схема экспериментальной установки	50
3.4 Описание эксперимента по исследованию температурных зависимостей упругих модулей методом РМБ	53
3.4.1 Общая схема экспериментальной установки	53
3.5 Эксперимент по измерению температурных зависимостей коэффициентов теплового расширения	58
ГЛАВА 4. Описание экспериментов по исследованию прессованных порошков $BaTiO_3$	59

4.1 Исследуемые образцы	59
4.2 Эксперимент по исследованию температурных зависимостей сигнала ГВГ с высоким спектральным разрешением	60
4.3 Эксперимент по исследованию спектров КРС в зависимости от температуры	60
ГЛАВА 5. Результаты по исследованию кристаллов SBN-100x с различным химическим составом с помощью оптической спектроскопии	62
5.1 Результаты по изучению сигнала ГВГ в широком диапазоне температур	62
5.1.1 Спектральная форма сигнала ГВГ	62
5.1.2 Температурные зависимости интегральной интенсивности пика ГВГ	63
5.2 Температурные зависимости параметров центрального пика в кристаллах <i>SBN-100x</i>	67
5.2.1 Определение интегральной интенсивности ЦП в спектрах КРС	69
5.2.2 Температурные зависимости амплитуды ЦП в кристаллах <i>SBN-100x</i>	69
5.3 Результаты по изучению температурных зависимостей упругих модулей в <i>SBN-100x</i>	71
5.3.1 Температурные зависимости позиций и ширины линий РМБ, относящихся к LA модам	72
5.4 Температурные зависимости линейных деформаций в кристаллах <i>SBN-100x</i>	74
5.5 Обсуждение результатов	75
5.5.1 Анизотропия упругих модулей в кристаллах <i>SBN-100x</i>	77
5.5.2 Температура $T_d$ в кристаллах <i>SBN-100x</i>	78

5.5.3 Сравнение величин дипольных моментов, полученных из ГВГ, аномалий упругих модулей и линейных деформаций в параэлектрической фазе	80
ГЛАВА 6. Результаты по исследованию порошков $BaTiO_3$ , подвергнутых негидростатическому прессованию и температурному отжигу при 1200 К	85
6.1 Определение величины приложенных негидростатических механических напряжений в аппарате с алмазными наковальнями	85
6.2 Результаты по исследованию температурных зависимостей сигнала ГВГ, измеренного с высоким спектральным разрешением	89
6.2.1 Определение величины остаточных механических напряжений (ОМН)	90
6.3 Результаты по исследованию спектров КРС в зависимости от температуры и ОМН	92
6.3.1 Температурные зависимости позиции и FWHM E(TO) линии КРС в зависимости от механических напряжений	94
6.3.2 Температурные зависимости интенсивности E(TO) линии КРС	94
6.4 Обсуждение результатов	95
Заключение	99
Список цитируемой литературы	100

## Введение

На сегодняшний день поиск и синтез новых сегнетоэлектрических материалов с уникальными свойствами (большими величинами пьезоэлектрического, электрооптического коэффициентов и диэлектрической проницаемости) дают большие возможности для их практического применения (пьезодатчики, конденсаторы, сенсоры и т.д.). Сегнетоэлектрики представляют собой полярные диэлектрические материалы, которые в определенном температурном интервале обладают собственным дипольным моментом (спонтанной поляризацией), направление которого изменяется под действием внешнего электрического поля [1]. Данные материалы характеризуются температурой  $T_m$ , выше которой происходит переход из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу, сопровождающийся изменением симметрии кристаллической решетки и исчезновением поляризации (сегнетоэлектрический фазовый переход или ФП).

Среди сегнетоэлектрических материалов значительный практический и научный интерес представляют релаксоры. Во многих литературных источниках релаксорами называют класс неупорядоченных сегнетоэлектриков с уширенным ФП, обладающих большой диэлектрической проницаемостью в широком диапазоне температур ( $\sim 100$  К) и частотной зависимостью пика диэлектрической проницаемости с широким распределением времени релаксации [2, 3]. При этом, в некоторых релаксорах сегнетоэлектрический фазовый переход (ФП) не происходит при  $T_m$  и возникает только после приложения электрического поля, в других- существует спонтанный ФП.

В многочисленных экспериментальных работах была продемонстрирована одна из интересных и важных особенностей релаксоров – отклонение макроскопических свойств (показателя преломления [4-6], коэффициента теплового расширения, деформаций [6], упругого модуля [7]) от поведения, предсказанного для классических сегнетоэлектриков в centrosymmetric параэлектрической фазе. Эти отклонения начинаются ниже определенных

температур ( $T_d$ ), которые значительно (до несколько сотен градусов) превышают  $T_m$ . Было предположено, что эти аномалии обусловлены появлением локальных полярных областей нанометрового масштаба (ПНО) в параэлектрической фазе ниже температуры  $T_d$ . Наличие данных областей может приводить к возникновению произвольно направленных локальных электрических полей, ответственных за релаксорные свойства [8, 9].

Позже данные области были визуализированы на поверхности релаксоров ниже температуры  $T_d$  с помощью микроскопических методов исследования (сканирующей электронной микроскопии, пьезоэлектрической и атомно - силовой микроскопии) [10-12]. Их размер был оценен в пределах 10-50 нм [10].

Стоит отметить, что аномальное поведение некоторых макроскопических свойств проявляется не только в классических релаксорах, которые представляют собой дефектные по составу кристаллы. В некоторых классических сегнетоэлектриках ( $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ) в centrosymmetric параэлектрической фазе также были обнаружены аномалии в акустических свойствах [13-15] и двулучепреломления [16].

Таким образом, изучение свойств ПНО важно для понимания природы фазовых переходов во всем классе сегнетоэлектриков. Несмотря на большое количество публикаций, посвященных изучению свойств ПНО, описание локальных полярных областей (их размера, времен жизни, влияния на свойства ФП) по - прежнему является большой научной проблемой. Исследования ПНО затруднены из-за их малых размеров и коротких времен жизни.

В связи с этим, актуальной научной проблемой является поиск и обоснование применимости новых экспериментальных методик, позволяющих определить характеристики локальных полярных областей в параэлектрической фазе в сегнетоэлектриках и релаксорах.

Перспективным методом для регистрации и исследования характеристик локальных полярных областей является генерация второй оптической

гармоникой (ГВГ). Во многих сегнетоэлектриках сигнал второй оптической гармоники в сегнетоэлектрической фазе описывает поведение величины спонтанной поляризации  $I_{2\omega} \sim P_s^2$  [17,18]. Как хорошо известно, сигнал ГВГ отсутствует при наличии центра инверсии [18]. Поэтому ненулевой сигнал ГВГ в centrosymmetric параэлектрической фазе можно интерпретировать как наличие дипольного момента (поляризации,  $P_d$ ) в локальных нецентросимметричных областях. Исследуя сигнал ГВГ в зависимости от температуры, можно изучить температурную эволюцию этих областей.

Метод рассеяния Мандельштама-Бриллюэна (РМБ) позволяет исследовать сдвиги частот дублета Мандельштама-Бриллюэна, которые связаны с величинами упругих постоянных [19]. Если в параэлектрической фазе при определенной температуре начнут формироваться локальные полярные области, то взаимодействие акустических волн с их дипольными моментами за счет пьезоэлектрического эффекта (либо электрострикции) может привести к отклонению упругой постоянной от его высокотемпературного поведения [7]. Однако, следует подчеркнуть, что вопрос о связи суммарного дипольного момента в локальных ПО ( $P_d$ ) и упругого модуля в параэлектрической фазе остается открытым.

Метод комбинационного рассеяния света (КРС) может быть применен для изучения флуктуаций параметра порядка, на поведение которых могут влиять локальные электрические поля в ПО. Флуктуации параметра порядка могут проявляться в низкочастотных спектрах КРС в виде центрального пика (широкого крыла вблизи нулевой частоты) [19].

В качестве модельного объекта для исследования характеристик локальных полярных областей может быть использован кристалл ниобата бария стронция  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  (далее,  $SBN-100x$ ) с различным химическим составом. В результате увеличения содержания стронция возникает разупорядочение, что приводит к изменениям свойств кристалла. Вследствие этого, в зависимости от химического состава кристалл  $SBN-100x$  может проявлять свойства как



классического сегнетоэлектрика (при « $x$ » < 0.5), так и релаксора (при « $x$ » > 0.5) [20]. Ранее на серии кристаллов *SBN-100x* с различным химическим составом комплексный анализ характеристик локальных ПО не был проведен.

С другой стороны, локальные электрические поля можно создавать не только за счет химического беспорядка, как в случае кристалла *SBN-100x*, но и за счёт механических напряжений. Например, некоторые свойства, характерные для релаксоров (уширенный ФП, распределение времен релаксации, отклонение обратной величины диэлектрической проницаемости от закона Кюри-Вейсса) были обнаружены в порошках на основе сегнетоэлектрического кристалла *BaTiO<sub>3</sub>*, подвергнутых высокому негидростатическому давлению (4 ГПа) [21]. Было показано, что в порошках после прессования остаются механические напряжения (ОМН, остаточные механические напряжения). ОМН, в свою очередь, приводят к появлению локальных электрических полей [9]. Поэтому изучение порошков *BaTiO<sub>3</sub>*, прессованных при различных негидростатических механических напряжениях, также представляет интерес для исследования локальных полярных областей. В настоящее время остается неизученным механизм влияния ОМН на ФП.

Целью диссертационной работы является исследование характеристик локальных полярных областей в сегнетоэлектрических кристаллах *SBN-100x* с различными химическими составами и керамике *BaTiO<sub>3</sub>* методами ГВГ, КРС и РМБ.

В соответствии с поставленной целью в диссертационном исследовании были сформулированы следующие задачи:

1. Исследование зависимостей интегральной интенсивности сигнала ГВГ в диапазоне температур от 100 до 900 К. в ряде кристаллов *SBN-100x* различных химических составов. Определение эволюции величин дипольных моментов  $P_d$  (Т) в локальных полярных областях.

2. Исследование зависимостей частоты и ширины дублета Мандельштама-Бриллюэна спектров РМБ в диапазоне температур от 100 до 900 К в ряде кристаллов *SBN-100x* различных химических составов. Определение эволюции величин дипольных моментов  $P_d$  (Т) в локальных полярных областях.
3. Исследование температурного поведения центрального пика в ряде кристаллов *SBN-100x* различных химических составов с помощью метода КРС.
4. Сравнение экспериментальных данных с данными, полученными с помощью традиционных методов, в частности, дилатометрического метода, диэлектрической спектроскопии, пироэлектрических измерений.
5. Исследование температурных зависимостей сигнала ГВГ с высоким спектральным разрешением в порошках *BaTiO<sub>3</sub>*, подвергнутых негидростатическому прессованию и температурному отжигу.
6. Исследование спектров КРС в порошках *BaTiO<sub>3</sub>*, подвергнутых негидростатическому прессованию и температурному отжигу. Установление механизма влияния ОМН на ФП.

К новым результатам, полученным в ходе исследования, можно отнести следующие:

1. В кристаллах  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  различных химических составов экспериментально получены температурные зависимости сигнала ГВГ с высоким спектральным разрешением и упругих модулей в широком диапазоне температур, включая как сегнетоэлектрическую, так и параэлектрическую фазы. Температурные зависимости сигнала ГВГ и отклонение упругого модуля  $C_{33}$  в centrosymmetric фазе в кристаллах  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  описываются температурно-зависимым дипольным моментом в локальных нецентросимметричных областях.

2. Во всех исследованных кристаллах  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  спектральная форма центрального пика в спектрах КРС описывается степенной функцией, где показатель степени изменяется от 0.7 до 0.3. Это указывает на то, что релаксационный процесс определяется множеством времен релаксации.
3. В прессованных порошках  $BaTiO_3$  впервые количественно оценены величины механических напряжений, которые остаются после негидростатического прессования. Для этого используется экспериментальная зависимость сдвига позиции  $E(TO)$  линии вблизи  $307\text{ см}^{-1}$  в спектрах комбинационного рассеяния света порошков  $BaTiO_3$  от приложенных механических напряжений.
4. Впервые получены температурные зависимости интегральной интенсивности  $E(TO)$  линии в спектрах КРС при различных величинах остаточных механических напряжений. Установлено, что температурная зависимость интегральной интенсивности  $E(TO)$  линии аналогична температурной зависимости сигнала генерации второй оптической гармоники. Последняя, в свою очередь, описывается температурно-зависимым дипольным моментом в статических локальных областях, искусственно созданных приложенными механическими напряжениями.

Практическая значимость результатов, полученных в диссертационной работе, состоит в том, что разработка и обоснование применения оптических методов диагностики, применяемых в данной научно-исследовательской работе, к сегнетоэлектрическим кристаллам  $SBN-100x$  и керамики  $BaTiO_3$ , может быть применена для исследования широкого класса сегнетоэлектрических кристаллов и керамик, которые, в свою очередь, имеют большое практическое применение.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Сигнал генерации второй оптической гармоники и отклонение упругого модуля от линейного поведения в параэлектрической фазе в кристаллах

$Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  описываются температурно-зависимым дипольным моментом в локальных нецентросимметричных областях.

2. В кристаллах  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  различных химических составов ( $0.33 \leq x \leq 0.75$ ) центральный пик в низкочастотных спектрах комбинационного рассеяния света характеризует релаксационный процесс со множеством времен релаксации.
3. Сигнал генерации второй оптической гармоники, и интегральная интенсивность E(ТО) линии в спектре комбинационного рассеяния света титаната бария ( $BaTiO_3$ ) описывается температурно-зависимым дипольным моментом в локальных квазистатических полярных областях.

Результаты работы докладывались автором на следующих конференциях и семинарах: 21 Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (25-30 июня 2017, Казань); 6-ой Сибирском семинаре по спектроскопии комбинационного рассеяния света (21-23 августа 2017, г. Красноярск); Студенческая конференция «Оптика и фотоника», Конкурс-конференции «Фотоника и оптические технологии (25-27 сентября 2017, г. Новосибирск); 14 th Russia/CIS/Baltic/Japan symposium on ferroelectricity (14-18 мая 2018, Yekaterinburg); Российской конференции и школы молодых ученых по актуальным проблемам спектроскопии КРС: КРС–90 лет исследований (28 мая-1 июня 2018, г. Новосибирск); The Ninth International Seminar on Ferroelastic Physics (September 16-22 2018, Voronezh); SPM–2019–RCWDFM Joint International Conference (August 25-28 2019, Yekaterinburg); 7-ом Урало-Сибирском семинаре «Спектроскопия комбинационного рассеяния света» (23-25 августа 2021, г. Екатеринбург); в школе молодых ученых «Актуальные проблемы физики сегнетоэлектриков» (25-28 августа 2021, г. Екатеринбург)

По теме диссертации опубликовано 18 печатных работ, в том числе 9 работ в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных Высшей аттестационной комиссией.

## Глава 1. Обзор литературы и постановка задачи

В данной главе обсуждены отличительные особенности релаксоров. Введены основные понятия и характерные температуры, приведен краткий обзор моделей локальных полярных областей (ПНО), применяемых для объяснения релаксорных свойств, и экспериментальных фактов, указывающих на наличие ПНО в параэлектрической фазе.

Представлен краткий обзор по исследованиям кристаллов *SBN-100x* и керамики *BaTiO<sub>3</sub>*. Обоснован выбор данных материалов в качестве объектов исследования. Поставлены цель работы и соответствующие задачи для ее выполнения.

### 1.1. Отличительные особенности релаксоров

Сегнетоэлектрики представляют собой полярные диэлектрические материалы, которые в определенном температурном интервале обладают собственным дипольным моментом, направление которого изменяется под действием внешнего электрического поля [1]. Диэлектрическая проницаемость классических сегнетоэлектриков описывается законом Кюри-Вейсса:

$$\varepsilon \propto \frac{C}{T-T_C} \quad (1.1.1)$$

где  $C$  и  $T_C$  – постоянная и температура Кюри-Вейсса. При ФП первого рода  $T_C = T_m$ , в то время как при ФП второго рода  $T_C \neq T_m$ . Яркими примерами классических сегнетоэлектриков является *BaTiO<sub>3</sub>*, титанат свинца *PbTiO<sub>3</sub>*, ниобат лития *LiNbO<sub>3</sub>* [22].

Среди сегнетоэлектрических материалов особое внимание уделяется группе релаксоров, которая в последнее время активно и широко используются на практике из-за больших значений диэлектрической проницаемости, электрострикционного и пьезоэлектрического коэффициентов в большом диапазоне температур ( $\sim 100$  К).

Согласно [3], релаксоры представляют собой класс композиционно неупорядоченных кристаллов, структура которых характеризуется разупорядочением в расположении различных ионов на кристаллографически эквивалентных узлах. В отличие от сегнетоэлектриков, чьи физические свойства описываются согласно теории Ландау-Гинзбург-Девоншира [17], релаксоры демонстрируют уширенный ФП и сильную частотную зависимость диэлектрической проницаемости с широким распределением времени релаксации. Более того, форма пика диэлектрической проницаемости вблизи своего максимума не следует закону Кюри-Вейсса.

В релаксорах частотная зависимость диэлектрической проницаемости, как показано в литературном источнике [23], подчиняется закону Фогеля-Фулчера:

$$f = (2\pi\tau_0)^{-1}\exp(-E_a/(T_{max} - T_f)) \quad (1.1.2)$$

где  $f$  - частота приложенного электрического поля,  $\tau_0$ ,  $E_a$  и  $T_f$  - параметры подгонки.

В отличие от обычных сегнетоэлектриков, в случае релаксоров под температурой ФП понимается температура  $T_{max}$ , так называемая температура упорядочения [24], которая является параметром подгонки температурной зависимости диэлектрической восприимчивости в соответствии с формулой:

$$\frac{\varepsilon_{max}}{\varepsilon'} - 1 = \frac{(T - T_{max})^2}{2\delta} \quad (1.1.3)$$

Здесь параметр  $\delta$  характеризует степень размытости пика диэлектрической проницаемости.

Для примера на Рис.1 приведены температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'$  на разных частотах приложенного электрического поля в классическом релаксоре магно- ниобате свинца  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (далее, *PMN*) и классическом сегнетоэлектрике  $BaTiO_3$ .

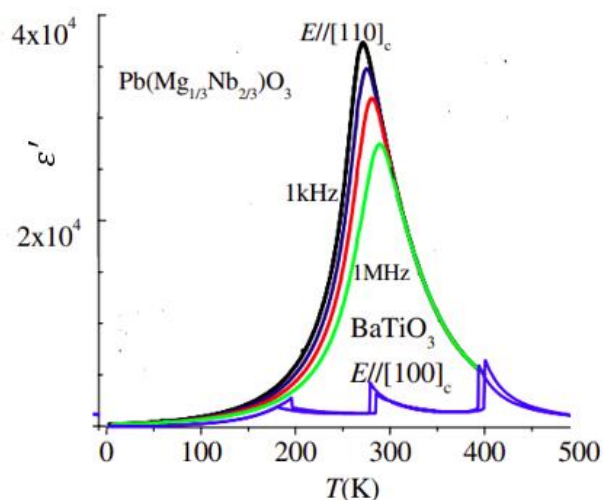


Рис.1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости в *PMN* и *BaTiO<sub>3</sub>*, взятые из [25].

В релаксоре *PMN* максимум пика  $\epsilon'$  сдвигается в область высоких температур с увеличением частоты приложенного электрического поля, в то время как величина  $\epsilon'$  уменьшается. По сравнению с сегнетоэлектриком *BaTiO<sub>3</sub>*, в релаксоре *PMN* пик  $\epsilon'$  размыт по температуре на несколько сотен градусов.

### 1.1.1. Модели, описывающие релаксорное поведение. Модель локальных полярных областей нанометрового масштаба, возникающих в параэлектрической фазе ниже температуры $T_d$ .

Впервые релаксорные свойства были обнаружены в сложных соединениях со структурой перовскита (магний-ниобат свинца *PMN*, свинец-танталат скандия *Pb(Sc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>*, и  $Pb_{1-x}La_x(Zr_{1-y}Ti_y)_{1-x/4}O_3$  и др. ). Многочисленные экспериментальные работы по данным релаксорам способствовали развитию моделей, объясняющих релаксорные свойства.

Термодинамический подход основывался на утверждении о том, что возникновение релаксорного поведения связано с существующим беспорядком в расположении атомов, связанным с распределением зарядов [26]. Такой подход учитывал локализованные носители заряда на примесных центрах, которые создают случайные электрические поля и, таким образом, приводят к

возникновению индуцированной поляризации вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода [27].

Для объяснения динамических свойств релаксоров, в основном, было разработано два подхода, один из которых был связан с рассмотрением релаксоров как материалов со стекольным поведением [28], а другой – с разбиением системы на области нанометрового масштаба в результате действия локальных электрических полей [29].

Модель случайным образом ориентированных полярных областей нанометрового размера (ПНО), возникающих в параэлектрической фазе, является наиболее распространенной. Экспериментальная работа [4], демонстрирующая в ряде релаксоров в параэлектрической фазе отклонение показателя преломления от его монотонного высокотемпературного поведения ниже температуре  $T_d$ , которая на несколько сотен градусов выше  $T_m$ , внесла большой вклад в развитие модели ПНО. Данную работу принято считать одной из основополагающей работой, которая указывает на наличие ПНО, формирующихся в параэлектрической фазе ниже  $T_d$ . В модели, предложенной Смоленским и Исуповым [8], полярные области рассматривались как маленькие области сегнетоэлектрической фазы в параэлектрической матрице, размер которых был предсказан порядка 10 нм. Было предположено, что масштаб локальных полярных областей играет важную роль в формировании релаксорных свойств [30].

На сегодняшний день, локальные полярные области нанометрового масштаба, возникающие в параэлектрической фазе, являются основной микроскопической характеристикой релаксоров [3]. ПНО воспринимаются в качестве динамических флуктуаций дипольных моментов, которые при понижении температуры преобразуются в статические области [31].

Несмотря на множество экспериментальных и теоретических работ по наблюдению и изучению динамики, формы и размеров этих областей в различных релаксорных соединениях, регистрация данных областей в виду их малого размера и короткого времени жизни является сложной задачей. Поэтому большинство



экспериментальных работ акцентируют свое внимание на изучении влияния локальных полярных областей на различные свойства (диэлектрическую проницаемость, показатель преломления, упругие и оптические свойства, релаксацию и т.д.) релаксоров.

## **1.2. Исследования различных физических свойств в релаксорах**

Различные физические свойства релаксорных соединений были изучены с помощью микроскопических и электрооптических методов, диэлектрической, инфракрасной и акустической спектроскопии, методов комбинационного рассеяния света (КРС), рассеяния Мандельштамма-Бриллюэна (РМБ), генерации второй оптической гармоники (ГВГ).

### **1.2.1. Наблюдение ПНО с помощью микроскопических методов исследования**

Изучение структуры релаксоров и соединений на их основе с помощью микроскопических методов исследования, в частности, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и пьезоэлектрической силовой микроскопии (ПСМ) [11,12,62-70], показало, что полярная структура релаксоров состоит из относительно больших сегнетоэлектрических доменов с внедрёнными нанобластями (3 – 5 нм). С увеличением температуры размеры доменов уменьшаются, в то время как области остаются неизменными [61].

Однако, в процессе проведения эксперимента с помощью ПСМ и ПЭМ возможна деформация поверхности исследуемого материала. Помимо этого, дополнительный вклад в сигнал ПСМ может давать ток электрического поля смещения. Стоит также отметить, что обнаруженные области являются статическими и отличаются от динамических ПНО, о которых идет речь в [4], поскольку время накопления данных, полученных с помощью данных методов исследования, намного больше, чем время жизни полярных областей.

### **1.2.2. Отклонения различных физических свойств от их высокотемпературного поведения в параэлектрической фазе и их связь с ПНО**

До сих пор информация о свойствах локальных полярных областей в релаксорах основывается на интерпретациях результатов многочисленных экспериментов, демонстрирующих отклонения различных физических свойств от их высокотемпературного поведения ниже определенной температуры в параэлектрической фазе. Температура, ниже которой наблюдаются данные отклонения, обозначается как температура  $T_d$ . Как было отмечено во многих

литературных источниках, температура  $T_d$  выше температуры  $T_m$  на несколько сотен градусов [4-7, 32, 33].

Измерения температурной зависимости показателя преломления, проведенные в группе релаксоров (*PMN* [4], *PZN* [4], *PLZT* [5], *PLZT8/65/35*, *PMT* [32], *PZN* [32], *SBN-61* [33]) показали отклонения показателя преломления от его линейного монотонного высокотемпературного поведения ниже температуры  $T_d$ . Например, для кристалла *PMN* температура  $T_d$  составляла 600 - 650 К, что на 350 К выше температуры  $T_m$ . Данное поведение показателя преломления было связано с наличием локальных случайно ориентированных дипольных моментов (поляризации,  $P_d$ ), возникающих при температуре ниже  $T_d$ . Учитывая отсутствие линейной пьезоэлектрической связи, авторы связали изменение показателя преломления с  $P_d$  через квадратичный электрооптический эффект [4]:

$$\Delta n = \frac{n_0^3}{2} * g_{ij} * P_d^2, \quad (1.2.1)$$

где  $g_{ij}$ - квадратичный электрооптический коэффициент,  $n_0$  – показатель преломления.

Аномалии при температуре ниже  $T_d$  в параэлектрической фазе, подобные аномалиям показателя преломления в [4,5,32,33], были обнаружены также в поведении коэффициентов теплового расширения и линейных деформаций [6, 34-36], объема элементарной ячейки [37], упругих постоянных [38-42]. Отклонения линейных деформаций  $\frac{\Delta l}{l}$ , объема элементарной ячейки  $\Delta V$  и упругих постоянных  $\Delta C$  были связаны с квадратом величины дипольных моментов в ПНО через эффект электрострикции:

$$\frac{\Delta l}{l} = Q * P_d^2, \quad (1.2.2)$$

$$\Delta V \approx Q * P_d^2, \quad (1.2.3)$$

$$\Delta C \approx Q * \chi * \langle P_d^2 \rangle \quad (1.2.4)$$

где  $Q_{ij}$  - электрострикционный коэффициент,  $\chi$  - диэлектрическая восприимчивость. Сравнение зависимостей  $P_d(T)$ , полученных из отклонений показателя преломления  $\Delta n$  и линейных деформаций  $\frac{\Delta l}{l}$ , показало, что аномалии  $\Delta n$  и  $\frac{\Delta l}{l}$  описывают схожее поведение величин дипольных моментов в ПНО. Оценка масштаба, на котором действуют флуктуирующие дипольные моменты, локализованные в полярных областях, составила 3 нм [40], что согласуется с оценкой, полученной из диффузного рассеяния [43].

В [44, 45] была описана температурная зависимость обратной величины диэлектрической проницаемости  $\frac{1}{\varepsilon}$  в рамках модели ПНО:

$$\frac{1}{\varepsilon}(T) = \frac{T-T_c}{c} + 3 * b * \langle P_d \rangle^2, \quad (1.2.5)$$

где  $b$  – диэлектрическая нелинейность.

Несмотря на ряд экспериментальных работ по изучению аномалий различных физических свойств и установлении их связи с величинами дипольных моментов  $P_d$  в ПНО, комплексное сравнение температурных эволюций дипольных моментов  $P_d(T)$ , полученных разными экспериментальными методами исследования, не было проведено.

### 1.2.3. Поведение центрального пика в релаксорах

Как известно, для сегнетоэлектриков с ФП типа порядок – беспорядок характерен центральный пик (ЦП), который наблюдается в спектрах КРС [19, 46, 47]. Амплитуда и ширина ЦП зависят от динамических свойств релаксационных процессов. В частности, амплитуда ЦП в окрестности  $T_m$  связана с флуктуацией параметра порядка. В представлении спектральной плотности  $I_n = \frac{I(\omega)}{(n+1)\omega}$  (где  $n = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}$  – Бозе фактор,  $k_B$ ,  $\hbar$  и  $\omega$  – константа Больцмана и Планка, частотный сдвиг, соответственно) амплитуда ЦП  $A(T)$  описывается соотношением:

$$A(T) \propto \frac{1}{T-T_c} \quad (1.2.6)$$

Ширина ЦП подчиняется закону критического замедления:

$$\gamma_{CP}(T) = \gamma_0 \frac{T_c - T}{T_c} \quad (1.2.7)$$

где  $\gamma_0$  – параметр, который различается в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазе.

Несмотря на то, что наличие ЦП типично для сегнетоэлектриков с ФП типа порядок – беспорядок [19, 46, 47], в сегнетоэлектриках с ФП типа смещения амплитуда и ширина ЦП также описываются выражениями (1.2.6) и (1.2.7), соответственно [48-50].

В обычных сегнетоэлектриках ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ , KDP, DKDP) ЦП в представлении спектральной плотности описывается функцией Лоренца:

$$I_n \stackrel{\text{def}}{=} \frac{I(\omega)}{\omega(n+1)} \propto \frac{\gamma}{4\omega^2 + \gamma^2}, \quad (1.2.8)$$

где  $\gamma$  — полуширина на полувысоте, которая обратно пропорциональна времени релаксации.

ЦП в представлении восприимчивости описывается как:

$$I_r \stackrel{\text{def}}{=} \frac{I(\omega)}{(n+1)} \propto \frac{\omega\gamma}{4\omega^2 + \gamma^2}, \quad \lim_{\omega \rightarrow 0} I_r \rightarrow \omega \quad (1.2.9)$$

Такое поведение ЦП соответствует релаксации Дебая, что указывает на одно время релаксации [51].

В релаксорах (PMN, SBN-60 и др.) было обнаружено, что ЦП не описывается функцией Лоренца. При этом, в параэлектрической фазе в низкочастотном пределе спектральная форма ЦП в представлении восприимчивости подчиняется степенному закону  $\omega^\alpha$ , где  $\alpha < 1$  [52]. Это указывает на множество времен релаксации.

Согласно правилам отбора [19], в центросимметричной параэлектрической фазе ЦП должен отсутствовать. Авторы работ [4,2 48, 53-56], предположили, что возможным источником ЦП, обнаруженного в релаксорах в параэлектрической

фазе, может быть наличие ПНО. Вопрос, каким образом динамические свойства параметра порядка связаны с ПНО, возникающими в параэлектрической фазе ниже  $T_d$ , остается открытым.

#### **1.2.4. Наличие ГВГ в centrosymmetric параэлектрической фазе в релаксорах**

Как известно, сигнал ГВГ отсутствует при наличии центра симметрии [18]. Наличие ненулевого сигнала ГВГ в centrosymmetric параэлектрической фазе может указывать на области с нарушением локальной симметрии. В группе релаксоров в centrosymmetric параэлектрической фазе был зарегистрирован ненулевой сигнал ГВГ, который экспоненциально уменьшался с повышением температуры [57-59]. При этом, как показано на примере жидкости в [60], величина сигнала ГВГ может быть связана с количеством и размером локальных полярных областей, а спектральная ширина пика ГВГ – с временем жизни рассеивающих областей.

В настоящее время, спектральный анализ сигнала ГВГ, который может дать информацию о динамических свойствах локальных полярных неоднородностей в релаксорах, практически отсутствует.

### 1.3. Экспериментальные факты, указывающие на наличие локальных полярных областей в некоторых классических сегнетоэлектриках

Общепринято, что химический беспорядок является важным критерием для возникновения локальных электрических полей, приводящих к формированию локальных полярных областей нанометрового масштаба, а, следовательно, релаксорных свойств. Однако, описанные в п 1.2 некоторые особенности физических свойств, наблюдаемые в релаксорах, экспериментально наблюдались в нескольких классических сегнетоэлектриках ( $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ).

По аналогии с релаксорами, в ряде классических сегнетоэлектрических кристаллов были продемонстрированы отклонения от линейной температурной зависимости показателя преломления [16], упругих постоянных [13-15] в параэлектрической фазе, наличие сигнала ГВГ в параэлектрической фазе [57, 58]. При этом величина обратной диэлектрической проницаемости описывалась законом Кюри-Вейсса [61], а спектральная форма ЦП в представлении спектральной плотности – функцией Лоренца [48].

На основании совокупности данных экспериментальных результатов можно предположить, что в некоторых сегнетоэлектриках в параэлектрической фазе формируются локальные полярные области со своими характерными размерами и временами жизни. Однако, свойства данных областей могут отличаться от ПНО, характерных для релаксоров.

Таким образом, исследование температурной эволюции и времен жизни областей, возникающих в параэлектрической фазе в релаксорах и классических сегнетоэлектриках важно для понимания природы фазовых переходов во всем классе сегнетоэлектриков. Развитие комплекса экспериментальных подходов для изучения локальных полярных областей и установления их характеристик в сегнетоэлектриках и релаксорах является актуальной научной проблемой.

#### 1.4. Кристалл ниобат бария стронция различных химических составов. Роль химического беспорядка в формировании локальных электрических полей в параэлектрической фазе

Для изучения поведения локальных нецентросимметричных областей в параэлектрической фазе интерес представляет сегнетоэлектрический кристалл ниобат бария стронция  $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$  (*SBN-100x*). При изменении химического состава, то есть соотношения стронция к барию  $[Sr] / [Ba]$ , кристалл *SBN-100x* демонстрирует свойства либо релаксоров ( $x > 0.5$ ), либо сегнетоэлектриков ( $x \leq 0.5$ ) [20].

Данный кристалл является типичным представителем семейства кристаллов с тетрагональной вольфрам-бронзовой структурой [62-64], кристаллизация которого происходит при химическом составе в диапазоне от 0.26 до 0.87 [63, 64]. При этом образование более устойчивого соединения, плавящегося без разложения (конгруэнтно), происходит при отношении  $[Sr] / [Ba] = 0.61$ . Кристаллы с таким химическим составом, как правило, растут с высоким оптическим качеством.

Семейство кристаллов *SBN-100x* различного химического состава обладает неупорядоченной структурой [62]. На Рис. 2 (а) проиллюстрирована элементарная ячейка тетрагональной вольфрам - бронзовой структуры *SBN-100x*. Структура кристалла *SBN-100x* представляет собой сеть кислородных октаэдров с общими углами, которые образуют различные каналы вдоль главной оси «с» (треугольные С, квадратные А1 и пятиугольные А2). Треугольные каналы С пустые, в то время как квадратные каналы А1 могут быть частично заполнены только ионами  $Sr^{2+}$ , а пятиугольные каналы А2 могут быть заполнены как ионами  $Sr^{2+}$ , так и  $Ba^{2+}$ . Таким образом, каналы А1 и А2 заполнены на 66-72% и 90%, соответственно. Заполнение канала А1 ионами  $Sr^{2+}$  незначительно меняется с содержанием стронция *Sr*. В канале А2 при линейном увеличении концентрации *Sr*, концентрация *Ba* уменьшается [65, 66]. Из-за различных размеров ионов *Sr* и *Ba*, с увеличением *Sr* происходит перераспределение по различным предпочтительным позициям в незаполненной вольфрам-бронзовой структуре. Поскольку структура, в основном,



определяется статистическим заполнением каналов A1 и A2 атомами *Ba* и *Sr* [66], свойства кристаллов *SBN-100x* можно изменить, варьируя соотношение  $[Sr] / [Ba]$ .

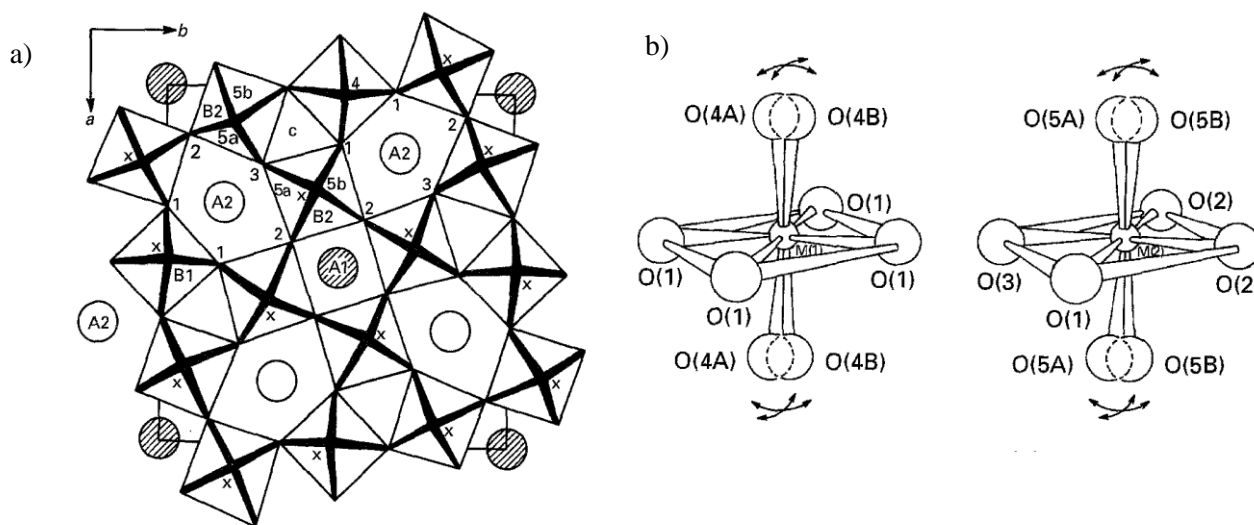


Рис.2 а) Проекция элементарной ячейки кристалла *SBN-100x* вдоль полярной оси «с»: б) Структура  $[Nb(1)O_6]$  и  $[Nb(2)O_6]$  – октаэдров [62].

Две позиции B1 и B2 обозначают разные кристаллографические позиции с разной симметрией, которые заняты ниобием *Nb* [62, 67]. Оптические свойства этих кристаллов определяются, в основном, структурой  $[NbO_6]$  – октаэдров (Рис. 2 (b)). Характерной особенностью  $[NbO_6]$  - октаэдров является расположение атомов кислорода в фиксированных экваториальных позициях (в одной плоскости с катионом *Nb*), тогда как апикальные атомы кислорода (выше и ниже катионов *Nb*), расположенные в плоскостях атомов *Sr* и *Ba*, статистически разупорядочены по двум позициям с равной вероятностью.

Химический беспорядок, наблюдаемый в семействе данных кристаллов, вызван комбинацией случайного катионного замещения и вакансий в каналах, а также дальним искажением сетки кислородных октаэдров [67]. В зависимости от химического состава твердого раствора оси  $[NbO_6]$ -октаэдров могут наклоняться на несколько градусов в различных направлениях от оси «с». При добавлении различных типов катионов наклон  $[NbO_6]$  – октаэдров, в свою очередь, приводит к смещению апикальных атомов кислорода. В результате октаэдры «колеблются» вокруг оси «с» кристалла и становятся более искаженными.

Семейство данных кристаллов характеризуется переходом из тетрагональной сегнетоэлектрической фазы группы симметрии  $P4bm$  в параэлектрическую centrosymmetric тетрагональную фазу группы симметрии  $P4/mbm$  (далее, ФП) [68-70]. При ФП происходит смещение атомов  $Nb$  от центра октаэдра вдоль оси «с», которое приводит к смещению экваториальных атомов кислорода от катионов  $Sr^{2+}$  и  $Ba^{2+}$ . В результате этого возникают диполи, ориентированные в вдоль оси «с» [71].

При изменении химического состава « $x$ » от 0,32 до 0,82 температура фазового перехода  $T_m$  может изменяться от 283 К до 443 К [20, 72]. На Рис. 3 представлены температурные зависимости диэлектрической восприимчивости на разных частотах приложенного электрического поля для кристаллов *SBN-42*, *SBN-51*, *SBN-59* и *SBN-72*, взятые из [20]. Продемонстрировано, что в кристаллах *SBN-42* и *SBN-51*, которые относятся к «обычным» сегнетоэлектрикам, наблюдается узкий пик диэлектрической восприимчивости, а температура его максимума не меняется с частотой и составляет 413 К и 377 К, соответственно. В этих случаях, полученные температуры отражают температуру ФП, что подтверждается другими экспериментальными методиками [73 - 76].

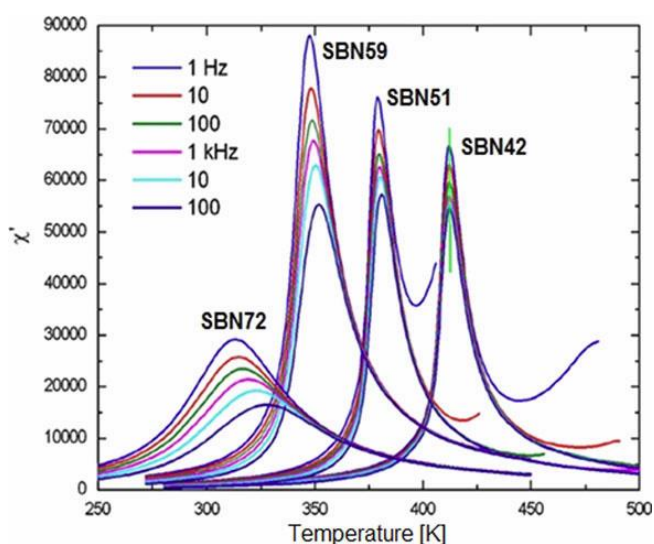


Рис.3 Температурные зависимости диэлектрической восприимчивости на разных частотах электрического поля для кристаллов *SBN-100x*, взятые из [20].

Кристаллы *SBN-59* и *SBN-72* демонстрируют размытие пика диэлектрической восприимчивости по температуре и сдвиг его максимального значения в зависимости от частоты приложенного электрического поля. Данное поведение характерно для релаксоров. В данном случае, температура  $T_m$  определяется из выражения (1.1.3). Помимо этого, ФП в кристаллах *SBN-100x* с  $x > 0.5$  отчетливо проявляется в экспериментах: по измерению коэффициентов теплового расширения [75], линейного двулучепреломления [76, 77], пьезоэлектрического коэффициента [73].

Помимо особенностей диэлектрической восприимчивости, в кристаллах *SBN-100x* с высоким содержанием стронция были обнаружены отклонения показателя преломления [6,76-78], упругих свойств [79], деформаций и коэффициента теплового расширения [6] и объема элементарной ячейки [80] от высокотемпературного линейного поведения в параэлектрической фазе ниже определенной температуре  $T_d$ . Для *SBN-61* температура  $T_d$  варьируется от 620 до 750 К, что на несколько сотен градусов выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода [6,76, 77]. В кристалле *SBN-75*  $T_d$  варьируется от 523 до 623 К [81, 82].

Считается, что источником релаксорных свойств в кристаллах *SBN-100x* при  $x > 0.5$ , как в случае с классическими релаксорами (например, *PMN*), являются случайным образом ориентированные электрические поля, которые приводят к формированию ПНО [24]. Результаты атомно-силовой микроскопии подтвердили, что с увеличением содержания *Sr* структура кристалла *SBN-100x* становится более разупорядоченной, что приводит к усилению этих локальных флуктуирующих полей [83]. Температурные микроскопические исследования кристаллов *SBN-100x* с большим содержанием *Sr* показали, что в определенном температурном диапазоне кристалл содержит как относительно маленькие динамические области, так и большие квазистатические области [84-88].

Таким образом, кристаллы *SBN-100x* различного химического состава могут быть использованы в качестве модельных объектов для изучения характеристик

локальных полярных областей в сегнетоэлектриках и релаксорах в пределах одного класса симметрии.

#### **1.4.1. Исследования кристаллов *SBN-100x* с помощью оптических методов**

В ряде работ кристаллы *SBN-100x* были исследованы с помощью методов ГВГ, КРС и РМБ. Исследования низкочастотных спектров КРС в кристаллах *SBN-61* и *SBN-75* в геометрии обратного рассеяния, когда падающее излучение направлено вдоль полярной оси «с», продемонстрировали наличие ЦП [52, 54, 89]. При этом, как было показано, спектральную форму ЦП в представлении спектральной плотности нельзя описать одной функцией Лоренца. При этом, спектральная форма ЦП в представлении восприимчивости подчиняется закону  $\omega^\alpha$ , где  $\alpha < 1$  [52]. Несмотря на это, изучение поведения ЦП в широком диапазоне температуры во всем семействе кристаллов *SBN-100x* в зависимости от химического состава ранее не было проведено.

Помимо этого, с помощью КРС было показано, что в кристалле *SBN-61* ЦП, отражающий релаксационный отклик в ТГц диапазоне частот, чувствителен к ФП [52]. Однако, согласно результатам, полученным ИК и диэлектрической спектроскопии [90 - 92], во всем семействе кристаллов разных химических составов основной вклад в диэлектрическую восприимчивость был обнаружен в диапазоне частот от  $10^8$  до  $10^{11}$  Гц [92]. Релаксационный отклик в диапазоне частот  $10^{11}$  до  $10^{12}$  Гц спектра был слабо выражен вблизи температуры ФП.

Таким образом, изучение температурного поведения ЦП в семействе кристаллов *SBN-100x* разных химических составов с помощью метода КРС позволит ответить на вопрос, как ЦП в спектрах КРС отражает свойства ФП в релаксорах и сегнетоэлектриках.

С помощью РМБ были проведены температурные измерения позиции и ширины продольной (LA) и поперечной (TA) акустических мод, которые соответствуют упругим постоянным и коэффициентам поглощения, соответственно [79, 93]. Было продемонстрировано отклонение упругой постоянной  $C_{33}$  от ее высокотемпературного поведения в параэлектрической фазе. При этом в кристалле

SBN-75 данные отклонения проявляли себя сильнее в широком диапазоне температур [79]. Было также показано, что упругая постоянная  $C_{33}$  существенно смягчается при приближении к  $T_m$ , в то время как  $C_{11}$  не показывает никаких существенных аномалий во всем температурном диапазоне [93]. Однако, все результаты были получены на кристаллах *SBN-100x* с высоким содержанием стронция, в то время как для кристаллов с низким содержанием стронция практически отсутствуют данные по измерению упругих постоянных.

Измерения сигнала ГВГ в кристаллах *SBN-100x* были проведены, в основном, в сегнетоэлектрической фазе [94-100]. Отмечается, что угловая и температурная зависимость сигнала ГВГ определяется размерами и концентрацией доменов. В параэлектрической фазе в кристаллах *SBN-100x* сигнал ГВГ пропадает [100]. Работы по измерению сигнала ГВГ с высоким спектральным разрешением в широком диапазоне температур в кристаллах *SBN-100x* различного химического состава ранее не проводились.

## 1.5. Порошок титаната бария $BaTiO_3$ , подвергнутый высокому негидростатическому давлению. Роль механических напряжений в формировании локальных электрических полей в параэлектрической фазе

Не только изменение химического состава может приводить к свойствам, характерным для релаксоров. Известно, что некоторые свойства, характерные для релаксоров, могут быть индуцированы изменением размером зерен в нанокристаллических сегнетоэлектрических пленках [101]. Как было показано, при уменьшении размера зерен и нарушении трансляционной симметрии из-за большой объемной доли границ зерен обычный объемный сегнетоэлектрический материал демонстрирует уширение ФП, и особенности в поведении диэлектрической проницаемости. Из-за легкости изменения размера зерен сегнетоэлектрических пленок по сравнению с изменением их химического состава данный способ получения свойств, характерных для релаксоров, выглядит перспективным.

Помимо этого, некоторые свойства, характерные для релаксоров, можно получить путем приложения высоких негидростатических механических напряжений к сегнетоэлектрическому порошку. На примере порошка сегнетоэлектрического кристалла  $BaTiO_3$  было показано, что негидростатическое давление приводит не только к уширению и сдвигу температуры ФП  $T_m$  в сторону высоких температур [102, 103], но и к отклонению обратной величины диэлектрической проницаемости от закона Кюри-Вейсса, описанию ЦП в представлении восприимчивости функцией  $\omega^\alpha$  [21]. Было предположено, что после прессования в образце остаются механические напряжения (остаточные механические напряжения или ОМН). После высокотемпературного отжига значительная доля ОМН уменьшается в прессованном порошке [104]. Кроме того, влияние негидростатического давления на ФП порошков  $BaTiO_3$  аналогично тому, как это происходит в тонких напряженных пленках  $BaTiO_3$ , выращенных на разных подложках из-за наличия больших деформаций [105, 106]. Стоит отметить, что случай негидростатического прессования порошков  $BaTiO_3$  существенно

отличается от гидростатического прессования. Гидростатические механические напряжения, приложенные к порошку  $BaTiO_3$ , приводят к сдвигу  $T_m$  в сторону низких температур [107, 108].

ОМН могут приводить к возникновению локальных статических электрических полей, из - за которых в свою очередь, могут формироваться статические локальные полярные области [109]. Их свойства отличаются от свойств ПНО в релаксорах. Таким образом, изучение свойств керамики  $BaTiO_3$  даст информацию о характеристиках локальных областей, возникающих под действием ОМН в параэлектрической фазе.

### **1.5.1. Исследования сегнетоэлектрической керамики $BaTiO_3$ с помощью оптических методов**

С помощью ГВГ на примере прессованных порошков  $BaTiO_3$  было продемонстрировано уширение ФП и сдвиг  $T_m$  в сторону высоких температур с увеличением величины приложенных негидростатических механических напряжений [110, 111]. Однако, спектральный анализ сигнала ГВГ не был проведен.

С помощью КРС были исследованы порошки  $BaTiO_3$ , в результате чего был продемонстрирован эффект размера гранул на характерные линии КРС [112, 113]. Особое внимание было акцентировано на узкой E(ТО) линии КРС вблизи  $307\text{ см}^{-1}$ . Данная линия КРС исчезала в параэлектрической тетрагональной фазе. При этом, под действием приложенных механических напряжений E(ТО) линия сдвигалась [113]. Зная сдвиг позиции данной линии, можно оценить величины механических напряжений в образце  $BaTiO_3$  после прессования, как это было показано в [111, 114].

В [111] для установления зависимости сдвига E(ТО) линии от приложенных давлений использовался аппарат с алмазными наковальнями. Исследуемый порошок помещался в ячейку алмазной наковальни вместе с кристаллом бората стронция с примесью самария  $SrB_4O_7:Sm^{2+}$ . Для определения давления в данном аппарате применялся стандартный подход, который заключался в измерении

сдвига линии люминесценции  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$  иона  $\text{Sm}^{2+}$  кристалла  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ . В случае гидростатических давлений данный подход хорошо работает [115, 116]. Однако, приложенные негидростатические давления приводили к уширению и расщеплению линии люминесценции. К тому же была наблюдаена пространственная неоднородность данной линии. Следовательно, в случае негидростатических давлений данный подход дает некорректное определение величины механических напряжений.

Остается открытым вопрос, каким образом высокие приложенные негидростатические механические напряжения влияют на ФП и интенсивность и ширину  $E(\text{TO})$  линии КРС в керамике  $\text{BaTiO}_3$ . Большой интерес представляет диапазон негидростатических механических напряжений до 10-15 ГПа.

Таким образом, целью настоящей квалификационной работы является развитие комплекса экспериментальных подходов на основе оптических методов (КРС, РМБ и ГВГ) для регистрации локальных полярных областей в параэлектрической фазе и определении их температурной эволюции в семействе кристаллов  $\text{SBN-100x}$  в зависимости от химического состава и керамике  $\text{BaTiO}_3$  в зависимости от механических напряжений.

Для достижения поставленной цели в ходе работы будут решаться следующие задачи:

- а) В кристаллах  $\text{SBN-100x}$  различного химического состава планируется провести:
  1. температурные измерения сигнала ГВГ с высоким спектральным разрешением. Из интегральной интенсивности пика ГВГ определить температурную эволюцию величин дипольных моментов  $P_d$  в локальных полярных областях в параэлектрической фазе.
  2. температурные измерения спектров РМБ. Из температурных зависимостей упругой постоянной определить температурную эволюцию величин дипольных моментов  $P_d$  в локальных полярных областях в параэлектрической фазе.



3. температурные измерения низкочастотных спектров КРС. Установить отличия или сходства в поведении ЦП в реласорах и сегнетоэлектриках.
  4. анализ и сравнение данных, полученных с помощью ГВГ, РМБ и КРС, с данными, полученными с помощью традиционных методов, в частности, дилатометрического метода, диэлектрической спектроскопии, пьезоэлектрических измерений. Провести сравнение температурного поведения величины дипольных моментов  $P_d$ , полученных с помощью методов КРС, РМБ и ГВГ и дилатометрического метода.
- б) В порошках  $\text{BaTiO}_3$ , подвергнутых негидростатическому прессованию и температурному отжигу, планируется провести:
1. температурные измерения ГВГ с высоким спектральным разрешением.
  2. температурные измерения спектров КРС. Провести сравнение температурных зависимостей интегральной интенсивности  $E(\text{TO})$  линии КРС и сигнала ГВГ.

## Глава 2. Оптические методы исследования

В данной главе описываются принципы методов оптической спектроскопии, применяемых для решения задач, поставленных в рамках настоящей работы. Приводится обоснование их применимости.

### 2.1. Метод генерации второй оптической гармоники (ГВГ)

Метод ГВГ основывается на генерации излучения на удвоенной частоте световой волны в результате взаимодействия излучения с высокой мощностью со средой [117]:

$$\vec{P} = \chi_L * \vec{E} + \chi_{NL} * \vec{E} * \vec{E}, \quad (2.1.1)$$

где  $\chi_L$  – линейная поляризуемость,  $\chi_{NL}$  – нелинейная квадратичная поляризуемость среды. В данном выражении, сигнал ГВГ определяется параметром  $\chi_{NL}$ , пространственная или временная модуляция которого приводит к ГВГ [118].

В кристаллах в сегнетоэлектрической фазе температурная зависимость сигнала ГВГ характеризует поведение спонтанной поляризации:

$$I_{2\omega} \propto \langle P_s \rangle^2 \propto \langle P_{NL} \rangle^2 \propto \langle \chi_{ijk}^{NL} * E_j * E_k \rangle^2 \quad (2.1.2)$$

Связь сигнала ГВГ в сегнетоэлектрической фазе с поведением спонтанной поляризации основана на том, что для многих сегнетоэлектриков ( $LiNbO_3$ ,  $DKDP$ ,  $BaTiO_3$  и др.) в сегнетоэлектрической фазе нелинейный отклик связан с линейной поляризуемостью:  $\chi_{ijk}^{NL} \sim \chi_{ij}^L$ ,  $P_s \propto \langle \chi_{ij}^L * E_j \rangle$  [118].

При наличии центра инверсии  $\chi_{NL} = 0$ , то есть генерация второй оптической гармоники не происходит. При наличии локальных полярных областей с нарушением центра инверсии в centrosymmetric параэлектрической фазе, может наблюдаться ненулевой сигнал ГВГ. Однако, стоит учитывать, что локального нарушения симметрии в каждой элементарной ячейке недостаточно для ГВГ. Ненулевой сигнал возможен не только при наличии локального нарушения симметрии, но и при отсутствии интерференционного гашения ГВГ. В

случае, когда случайным образом ориентированные диполи не имеют границ, то средний сигнал ГВГ равен  $\langle I_{2\omega} \rangle \propto (\sum P_{NL})^2$ . В свою очередь,  $P_{NL} = (\sum E_i)^2 = 0$ , поскольку  $\sum E_i = 0$ . Если локальная полярная область каким-то образом выделена, например, величиной показателя преломления, что приводит к нарушению условия  $\sum E_i = 0$ , то интерференционного гашения не будет. В этом случае, суммарный сигнал ГВГ будет равен сумме сигналов ГВГ с каждой локальной полярной области:  $\langle I_{2\omega} \rangle = (\sum I_{2\omega}) \propto \sum P_{NL}^2$ . Отсюда следует, что сигнал ГВГ в параэлектрической фазе может описывать температурное поведение величины дипольных моментов  $P_d$  в локальных полярных областях:

$$I_{2\omega}(T) \propto P_d^2 \quad (2.1.3)$$

Известно, что сигнал ГВГ максимален при фазовом синхронизме [117]. При отклонении от фазового синхронизма интенсивность ГВГ определяется характерной длиной когерентности:

$$l_{coh} = \frac{2\pi}{\Delta k} = \frac{2\pi}{k^{2\omega} - 2k^\omega} = \frac{\pi c}{\omega(n^{2\omega} - n^\omega)} = \frac{\lambda_0}{2(n^{2\omega} - n^\omega)}, \quad (2.1.4)$$

где  $\lambda_0$  - длина падающей волны,  $n$  – показатель преломления.

Однако, температурные измерения сигнала ГВГ в условиях фазового синхронизма затруднительны, поскольку фазовый синхронизм зависит от температуры [117].

В настоящей работе измерения сигнала ГВГ проводятся на образце *SBN-100x*, который представляет собой совокупность случайным образом ориентированных и не взаимодействующих друг с другом кристаллов. Размер кристалликов составляет от 100 до 300 мкм. Выбор данного размера обоснован тем, что результаты измерений сигнала ГВГ в кристалле вдали от фазового синхронизма повторяют измерения сигнала ГВГ, проведенные в образце с размерами гранул 300 мкм. Измельчение кристаллов до размеров менее 100 мкм приводит к уширению фазового перехода из-за влияния поверхности в гранулированном образце [119,120].

Исследование сегнетоэлектрических материалов с помощью метода ГВГ с высоким пространственным разрешением позволит не только изучить характеристики ФП и установить наличие локальных полярных областей в параэлектрической centrosymmetric фазе, но и определить температурную эволюцию локальных полярных областей и оценить времена их жизни. Если в параэлектрической centrosymmetric фазе присутствуют короткоживущие неcentrosymmetric области, то спектральная линия, отражающая ГВГ, может ушириться, согласно  $\gamma = \frac{1}{2\pi\tau}$  [60].

Включая вышеперечисленное, метод ГВГ является неразрушающим и бесконтактным методом исследования, позволяющим регистрировать сигнал на фоне нуля.

## 2.2. Метод комбинационного рассеяния света (КРС)

КРС сопровождается изменением частоты рассеянного излучения относительно частоты падающего излучения за счет поглощения или испускания колебательных возбуждений. Вследствие этого, спектры КРС характеризуются дополнительными спектральными линиями, которые отсутствуют в спектре возбуждающего излучения [121,122].

На Рис.4 (а) схематически проиллюстрированы процессы, сопровождающие КРС. Падающее на вещество излучение можно представить в виде совокупности фотонов с энергией  $h\nu_0$ . Стоксовое рассеяние происходит, если первоначально молекула находилась в основном состоянии  $V_0$ , то после столкновения с фотоном молекула переходит в возбужденное состояние за счет полученной энергии от падающего фотона. Его энергия будет определяться соотношением:  $h\nu' = h\nu_0 - h\nu_1$ , где  $h\nu_1$  - энергия молекулы в возбужденном колебательном состоянии. Антистоксовое рассеяние происходит, когда молекула, первоначально находившаяся в возбужденном состоянии, в результате столкновения отдает часть своей энергии падающему фотону. В этом случае энергия рассеянного фотона определяется соотношением:  $h\nu'' = h\nu_0 + h\nu_1$ .

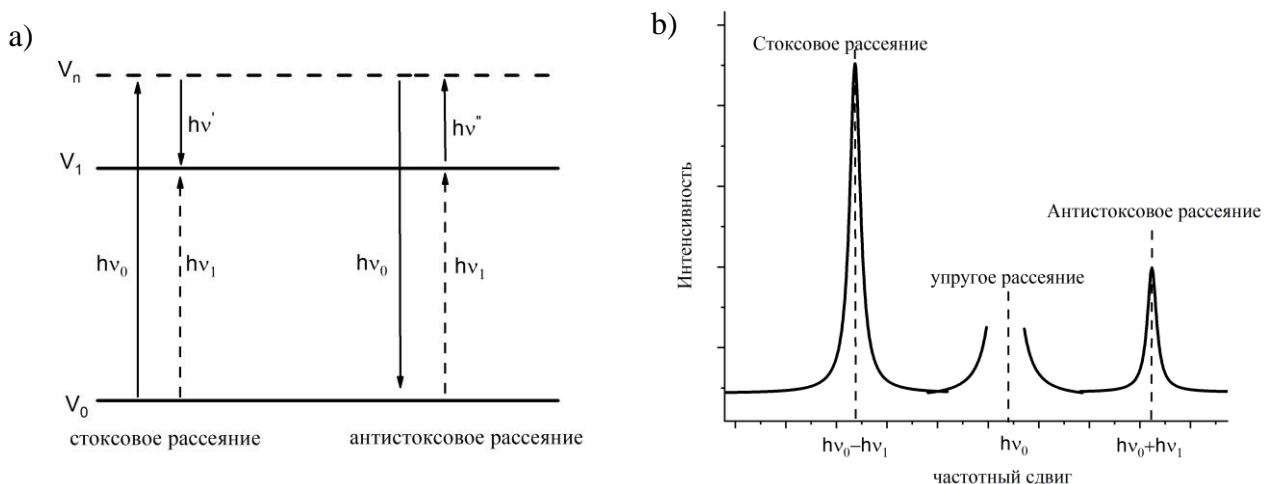


Рис.4; а) Иллюстрация процессов неупругого рассеяния; б) схематическое представление спектра КРС.

На Рис. 4 (б) схематически представлен спектр КРС, демонстрирующий компоненты стоксового и антистоксового рассеяний света. Поскольку при комнатной температуре вероятность нахождения молекулы в возбужденном колебательном состоянии мала, то интенсивность стоксовой компоненты больше антистоксовой. При этом, с изменением температуры соотношение интенсивности стоксового и антистоксового процессов меняется, согласно:  $\frac{I_{\text{антистокс}}}{I_{\text{стокс}}} \propto e^{-\frac{h\nu}{kT}}$  [121].

Спектр КРС принято представлять в виде зависимости интенсивности рассеяния от сдвига частоты, задаваемого в волновых числах  $[\text{см}^{-1}]$ :

$\omega = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ , где  $\lambda_0$  - длина волны падающего излучения,  $\lambda_1$  - длина волны рассеянного излучения  $[\text{см}]$ ,  $c$  - скорость света  $[\text{см}/\text{сек.}]$ ,  $\nu$  - частота колебания  $[\text{сек}^{-1}]$ .

Также, в литературных источниках спектры КРС обычно приводят в представлении спектральной плотности или восприимчивости:

$$I_n \stackrel{\text{def}}{=} \frac{I(\omega)}{(n+1)\omega} \quad (2.2.1)$$

$$I_r \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\omega I(\omega)}{n+1} \quad (2.2.2)$$

Для учета тривиальной температурной зависимости используется фактор Бозе -Эйнштейна  $(n + 1)$ , где  $n = \frac{1}{e^{-\hbar\omega/k_B T} - 1}$ ,  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $\hbar$  - постоянная Планка.

### 2.2.1. Спектральные линии КРС

По спектру КРС можно определить состав вещества и изучить внутримолекулярные взаимодействия, наблюдая за позицией и интенсивностью линий КРС. В работах [81, 123] было показано, что по позиции линии вблизи  $630 \text{ см}^{-1}$ ,  $200$  и  $280 \text{ см}^{-1}$  в спектре *SBN-100x* можно определить температуру ФП. В прессованных порошках *BaTiO<sub>3</sub>* было продемонстрировано, что сдвиг частоты E(ГО) линии вблизи  $307 \text{ см}^{-1}$  в спектре КРС характеризует величины механических

напряжений [121]. Эти механические напряжения или другие дефекты могут также влиять на ширину линии КРС.

В идеальном кристалле, как правило, спектр представляется в виде узких линий КРС, которые относятся к колебательным возбуждениям. В реальном кристалле спектральные линии могут быть уширены за счет тепловых колебаний кристаллической решетки, наличия дефектов и в зависимости от внешних условий (температуры, давления). Линия КРС, соответствующая определенному колебательному возбуждению, может одинаково уширяться для каждой молекулы. Данное уширение называется однородным. Однородное уширение связано с конечным временем жизни колебательного возбуждения. Поскольку с уменьшением температуры время жизни колебания увеличивается, то ширина линии КРС будет зависеть от температуры. В данном случае, спектральный контур линии КРС описывается функцией Лоренца. Неоднородное уширение означает, что для каждой молекулы определенное колебательное возбуждение присутствует на разных частотах. В этом случае, спектральная форма линии описывается функцией Гаусса.

Уширение линии КРС может возникнуть из-за эффектов ангармонизма. При условии, что линия КРС узкая и однородно уширенная, температурная зависимость ширины линии  $\Gamma(T)$  в кубическом ангармонизме может быть описана выражением Клеменса [124]:

$$\Gamma(T) = \gamma_0 * (2 * n\left(\frac{\omega_0}{2}, T\right) + 1) \quad (2.2.3)$$

где  $\omega_0$  – позиции линии,  $n$  – распределение Бозе-Эйнштейна,  $\gamma_0$  – параметр, пропорциональный ангармонизму эффективного фононного потенциала. В отсутствие неоднородного уширения уравнение (2.2.3) хорошо описывает температурную зависимость ширины линии КРС. Наличие дефектов либо механических напряжений даст не зависящий от температуры аддитивный вклад в уравнение (2.2.3) [125]. Таким образом, изучение температурной зависимости ширины линии КРС может дать полезную информацию о механизме ее уширения.

### 2.2.2. Центральный пик

В сегнетоэлектриках в спектрах КРС может наблюдаться центральный пик (ЦП), который в представлении спектральной плотности представляет собой уширенный пик с максимумом на нулевой частоте [19]. Как было описано в разделе 1.2.2, в сегнетоэлектриках амплитуда и ширина ЦП зависят от динамических свойств релаксационных процессов и описываются выражениями (1.2.5) и (1.2.6), соответственно.

На Рис. 5 (а, б) проиллюстрирован ЦП в представлении спектральной плотности  $I_n(\omega)$  и восприимчивости  $I_r(\omega)$ . В случае сегнетоэлектрика, функция Лоренца описывает ЦП в представлении  $I_n(\omega)$ , как показано на рис.5 (а). Степенная функция  $\omega^\alpha$  описывает ЦП в представлении  $I_r(\omega)$  ниже частоты  $\omega^*$ . Если одно время релаксации, то показатель степени  $\alpha = 1$  как в сегнетоэлектрической, так и параэлектрической фазах. Если множество времен релаксации, то  $\alpha \leq 1$ .

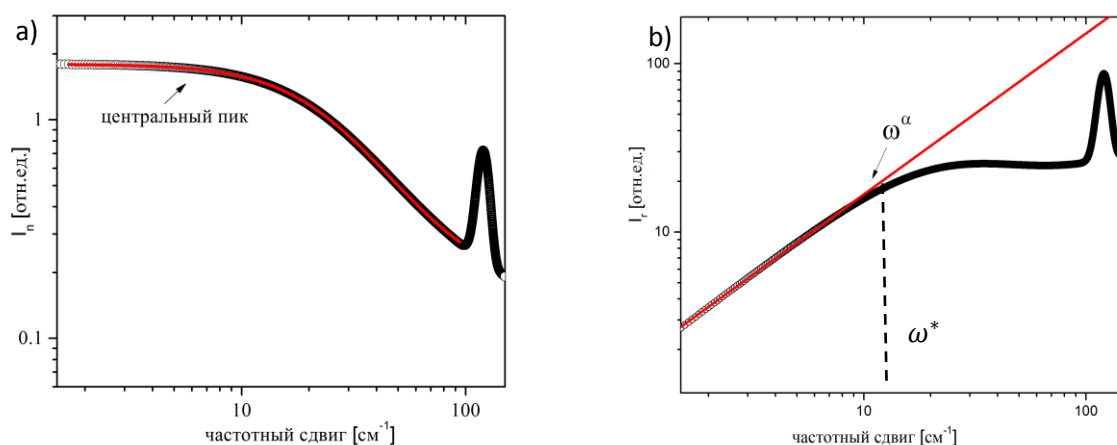


Рис.5 Иллюстрация ЦП в представлении спектральной плотности  $I_n(\omega)$ (а) и восприимчивости  $I_r(\omega)$  (б). На рис.5 (а) сплошная линия показывает подгонку ЦП с помощью функции Лоренца. На рис.5 (б) сплошная линия показывает подгонку ЦП с помощью степенной функции.

Таким образом, изучая спектральную форму, амплитуду и ширину ЦП, можно получить информацию о релаксационном отклике в сегнетоэлектрических материалах.



### 2.3. Метод рассеяния Мандельштама-Бриллюэна (РМБ)

РМБ происходит в результате взаимодействия оптического излучения с собственными упругими колебаниями среды. С классической точки зрения, РМБ происходит на флуктуациях плотности, которая возникает в результате интерференции упругих волн различных частот, разных фаз и амплитуд, распространяющихся по всем возможным направлениям [126]. Данный процесс можно рассматривать как рассеяние плоской световой волны с частотой  $\omega$  и волновым вектором  $\vec{k}_0$  на дифракционной решетке под углом  $\theta$  к падающей волне (Рис.6).

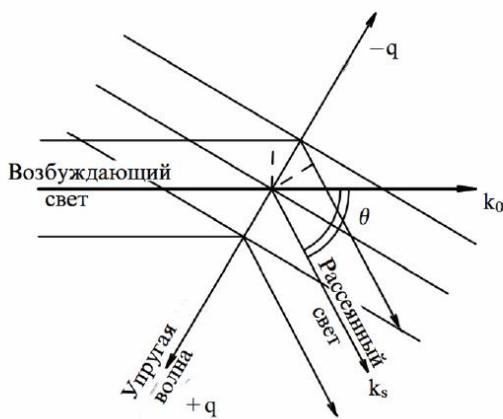


Рис.6 Иллюстрация дифракции световой волны на упругой волне.  $\vec{q}$  – волновой вектор упругой волны,  $\vec{k}_0$  и  $\vec{k}_s$  – волновые вектора возбуждающего и рассеянного света, соответственно [126].

Дифракция световой волны на тепловой упругой волне  $\Lambda$  под углом  $\theta$  определяется брэгговским условием:

$$\lambda = 2n\Lambda \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.3.1)$$

где  $\lambda$  – длина волны падающего света в вакууме,  $n$  – показатель преломления среды. При этом, модуль волнового вектора и частота звуковой волны определяются выражениями:

$$|q| = \frac{2\pi}{\Lambda} = \frac{2\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.3.2)$$

$$\Omega = 2n\omega_0 \frac{V}{c} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.3.3)$$

где  $V$  – скорость звука,  $c$  – скорость света в вакууме.

Согласно выражениям (2.3.2) и (2.3.3), отношение скорости звука и скорости света в вакууме, показатель преломления и угол рассеяния определяют частотный сдвиг:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = 2n\frac{V}{c}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.3.4)$$

Таким образом, спектры РМБ характеризуются дискретными линиями, симметрично расположенными относительно частоты возбуждающего света. Наблюдаемые спектральные компоненты называются дублетом Манделъштама-Бриллюэна (Рис.7).

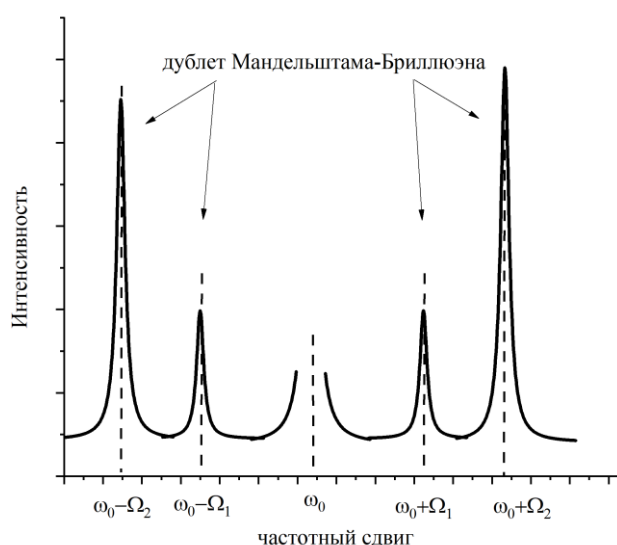


Рис. 7 Схематическое представление спектра РМБ.

Спектры РМБ измеряются в виде зависимости интенсивности рассеяния от сдвига частоты, задаваемого в ГГц. Единицы ГГц, в свою очередь, могут быть пересчитаны в единицы  $\text{см}^{-1}$ :  $1 \text{ ГГц} = 30 \text{ см}^{-1}$ .

Как правило, в кристаллах РМБ используется в качестве методики для изучения звуковых волн. Позиция линии РМБ, соответствующей определенной акустической моде в среде,  $v_B$  определяется скоростью звука  $V$  и волновым вектором фонона  $\vec{q}$ :

$$v_B = \frac{q*V}{2\pi} = \frac{2n\sin(\frac{\theta}{2})}{\lambda} V \quad (2.3.5)$$

Скорость звука, в свою очередь, связана с упругим модулем  $C_{ij}$  соотношением:

$$C_{ij} = \rho * V^2, \quad (2.3.6)$$

где  $\rho$  – плотность среды. Скорость распространяющейся в среде акустической моды может быть рассчитана на основе измеренного значения  $v_B$  и показателя преломления для исследуемой геометрии рассеяния. Спектральная ширина линии РМБ отражает затухание упругих волн:  $\alpha = \frac{\pi * FWHM}{v}$ .

### 2.3.1. Изменение упругого модуля в зависимости от температуры

В сегнетоэлектриках, упругий модуль вблизи ФП может изменяться в результате взаимодействия упругой волны с параметром порядка [127]. В случае линейной пьезоэлектрической связи упругий модуль в области ФП изменяется как  $\frac{h^2}{T-T_c}$  (Рис. 8 (а)). В результате нелинейной пьезоэлектрической связи изменение упругого модуля определяется как  $\Delta c = \delta P$  (Рис.8 (с)). При наличии квадратичной электрострикционной связи изменение упругого модуля определяется как  $q\chi^u P^2$  (Рис.8 (b)). В данном случае,  $h$ ,  $\delta$  и  $q$  – коэффициенты из термодинамического потенциала взаимодействия упругой волны с параметром порядка [127]:

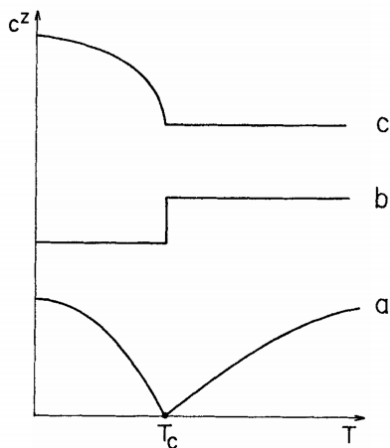


Рис.8 Температурное поведение упругой постоянной при ФП при типе связи [127]: а) линейной, пьезоэлектрической; б) квадратичной электрострикционной и с) нелинейной, пьезоэлектрической.

Как было описано в разделе 1.2.1, в релаксорах отклонение упругой постоянной наблюдается вдали от ФП на несколько сотен градусов в параэлектрической фазе, что во многих работах связывают с ПНО. В отсутствие пьезоэлектрического эффекта в параэлектрической фазе, то есть  $h, \delta = 0$ , отклонение упругой постоянной может возникнуть из-за взаимодействия звуковой волны с дипольными

моментами в ПНО за счет электрострикционной связи. Таким образом, с помощью РМБ можно исследовать температурное поведение упругого модуля и описать его связь с величиной дипольных моментов в релаксорах и сегнетоэлектриках.

### Глава 3. Описание экспериментов по исследованию локальных полярных областей в сегнетоэлектрических кристаллах *SBN-100x* различного химического состава

В данной главе описаны исследуемые образцы, принципы работы и характеристики используемых в ходе исследования приборов, приведены оптические и общие схемы экспериментальных установок для изучения локальных полярных областей в параэлектрической фазе методом КРС, РМБ и ГВГ.

#### 3.1 Исследуемые образцы.

Во всех экспериментах использовались сегнетоэлектрические кристаллы *SBN-100x* с химическими составами  $x = 0.33, 0.5, 0.61, 0.75$  высокого оптического качества, выращенные модифицированным методом Степанова в Институте общей физики [128]. Во всех образцах предварительно была определена ось, вдоль которой направлена поляризация (полярная ось). Кристаллы были вырезаны вдоль кристаллографических осей в форме параллелепипедов. Размеры каждого кристалла составляли  $5*5*2$  мм<sup>3</sup> (Рис.9).

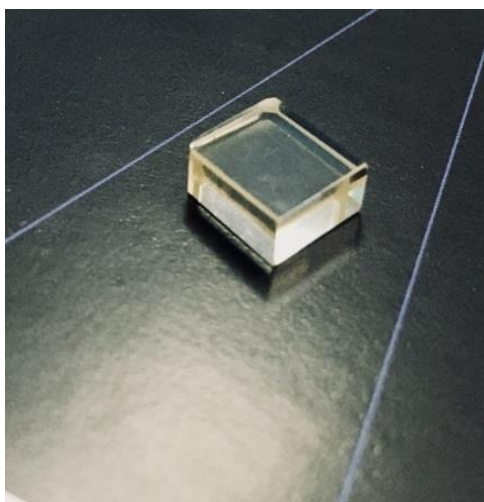


Рис. 9 Фотография сегнетоэлектрического кристалла *SBN-100x*, используемого в настоящем эксперименте;

## **3.2 Описание эксперимента по исследованию температурных зависимостей сигнала ГВГ с высоким спектральным разрешением.**

Предварительно была проведена подготовка исследуемых образцов для измерения сигнала ГВГ. Чтобы минимизировать эффект когерентного взаимодействия световых волн, были приготовлены образцы *SBN-100x*, которые представляли собой совокупность кристаллов с размерами от 100 до 300 мкм (см. раздел 2.1). Измерения в разных точках образца не отличались друг от друга в пределах экспериментальной ошибки.

### **3.2.1. Общая схема экспериментальной установки**

На Рис. 10 представлена общая схема экспериментальной установки по измерению сигнала ГВГ в широком диапазоне температур в геометрии обратного рассеяния света. В качестве источника излучения использовался твердотельный импульсный лазер (laser) производства “Standa” с длиной волны  $\lambda_1=1064$  нм, мощностью  $P=70$  мВт, частотой повторения импульса  $\nu=1$  кГц, длительностью импульса  $\tau=0,6$  нс. Параллельный лазерный пучок, проходящий через линзу 1 и дихроичное зеркало 2, фокусировался на исследуемом образце с помощью линзы 3 ( $F=75$  мм). Дихроичное зеркало, отражающее излучение на длине волны  $\lambda_1=1064$  нм и пропускающее излучение на  $\lambda_1=532$  нм, было расположено приблизительно под углом  $45^\circ$  по отношению к направлению падающего излучения. Рассеянный свет от образца собирался той же линзой 3 и с помощью зеркала 5 фокусировался на щель регистрирующего прибора.

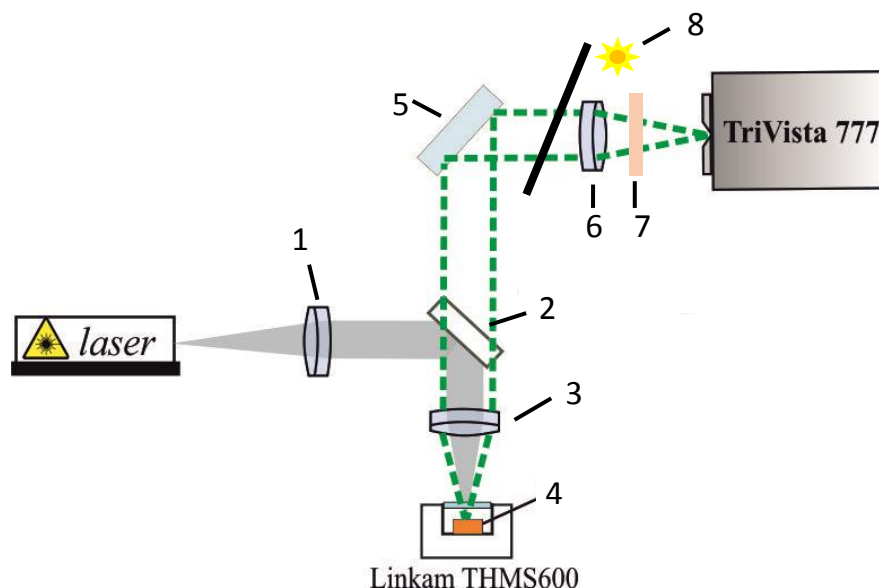


Рис. 10 Схема экспериментальной установки по измерению сигнала рассеяния на удвоенной частоте возбуждающего излучения: 1, 3, 6 - линзы, 2 - дихроичное зеркало, 4 –образец, помещенный в криостат, 5 - зеркало, 7- краевой фильтр, 8 - неоновая лампа.

Как правило, для регистрации сигнала ГВГ используют фотоэлектронные умножители (ФЭУ). Для учета двухфотонной люминесценции в измеряемый сигнал между ФЭУ и исследуемым образцом помещают фильтр, который пропускает излучение на длинах волн, отличных от 532.1 нм. Когда полезный сигнал намного превышает по амплитуде фоновый шум, то вклад двухфотонной люминесценции незначителен (Рис. 11 (а)). Когда мы измеряем сигнал, сравнимый с сигналом фонового шума, то вместе с полезным сигналом мы регистрируем двухфотонную люминесценцию (Рис. 11 (b)).

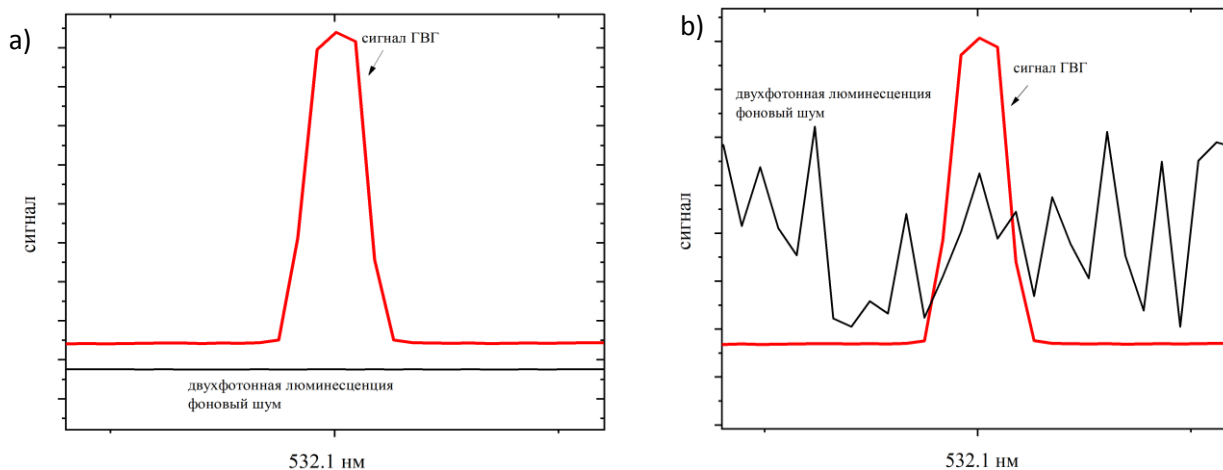


Рис. 11 Иллюстрация регистрации сигнала ГВГ, когда: а) значительный сигнал ГВГ; б) сигнал ГВГ, сравнимый с сигналом фонового шума.

Чтобы этого избежать, в качестве регистрирующего прибора необходимо использовать прибор, обеспечивающий спектральное разрешение.

В настоящей работе для регистрации сигнала ГВГ с высоким спектральным разрешением использовался спектрометр TriVista (Princeton Instruments). Данный спектрометр включает в себя три монохроматора с конструкцией Черни-Тернера. В эксперименте по измерению сигнала ГВГ спектрометр использовался в режиме одиночного монохроматора, что позволило получить выигрыш в сигнале. Использовалась дифракционная решетка на 1800 шт/мм, щель монохроматора была открыта на 50 мкм. Краевой фильтр 7 позволил подавить частоту лазерной накачки, на 4 порядка (рис.10).

Неоновая газоразрядная лампа 8, частоты линий излучения которой известны в литературе [129], использовалась для получения калибровочного спектра и определения спектрального разрешения. Для этого одна из интенсивной линии в спектре КСР неоновой лампы была подогнана функцией Гаусса. Из подгонки было получено, что ширина линии составляет  $1 \text{ см}^{-1}$ .

Криостат Linkam THMS600 использовался для проведения измерений сигнала ГВГ в широком диапазоне температур. Температурные измерения



проводились при охлаждении от 900 К до 100 К со скоростью 10 К/мин. Для того, чтобы избежать образования инея в криостате, перед началом эксперимента проводилась продувка криостата сухим азотом. При достижении более высоких температур корпус криостата охлаждался с помощью системы водяного охлаждения. Каждая температурная зависимость сигнала ГВГ измерялась несколько раз и усреднялась.

### 3.3. Описание эксперимента по исследованию температурного поведения центрального пика методом КРС

Перед проведением эксперимента по измерению центрального пика была определена ориентация исследуемых кристаллов относительно направления падающего луча лазерного излучения. Согласно правилам отбора [19], в спектрах КРС кристаллов *SBN-100x* в геометрии обратного рассеяния, когда падающее излучение направлено поперек полярной оси «с» (в эксперименте - ось Z), разрешен центральный пик (ЦП). Спектры КРС кристаллов *SBN-100x* были измерены в геометрии рассеяния  $X(ZZ)\bar{X}$ .

Для того, чтобы избежать неравномерного нагрева при температурных измерениях спектров КРС, исследуемый кристалл помещался в металлическую подставку (Рис. 12). Помимо образца в металлическую подставку также был помещен кристалл германата висмута  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (или ВГО), как показано на рис. 12.

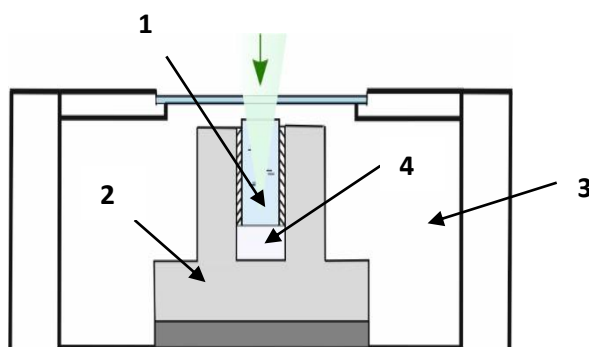


Рис.12 Конфигурация исследуемого образца, помещенного в криостат Linkam THMS600: 1 – кристалл *SBN-100x*, 2 - металлическая подставка для обеспечения теплопроводности, 3 – криостат, 4 – кристалл германата висмута  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .

Кристалл ВГО имеет узкий пик КРС вблизи  $92\text{ см}^{-1}$  [130], который не зависит от температуры. Поэтому интегральную интенсивность данного пика можно использовать для нормировки амплитуды ЦП при различных температурах.

#### 3.3.1. Общая схема экспериментальной установки

Для изучения центрального пика в кристаллах *SBN-100x*, было проведено два эксперимента. На Рис. 13 представлена схема экспериментальной установки для

измерения спектров КРС кристаллов *SBN-100x* в диапазоне частот от 7 до 200 см<sup>-1</sup> в геометрии обратного рассеяния света. В качестве возбуждающего излучения использовался твердотельный лазер с длиной волны 532.1 нм и мощностью 50 мВт (Millenia; Spectra Physics). В качестве регистрирующего прибора использовался трехрешеточный спектрометр Tri Vista 777, ранее используемый в эксперименте по измерению сигнала ГВГ (см. пункт 3.2.1 в разделе 3.1, Рис. 10). Для того, чтобы измерить спектры КРС при низких частотах, измерения были проведены в режиме тройного монохроматора (использовались дифракционные решетки с 1800шт/мм, 1800шт/мм, 1800шт/мм; ширина входной щели составляла 50 мкм).

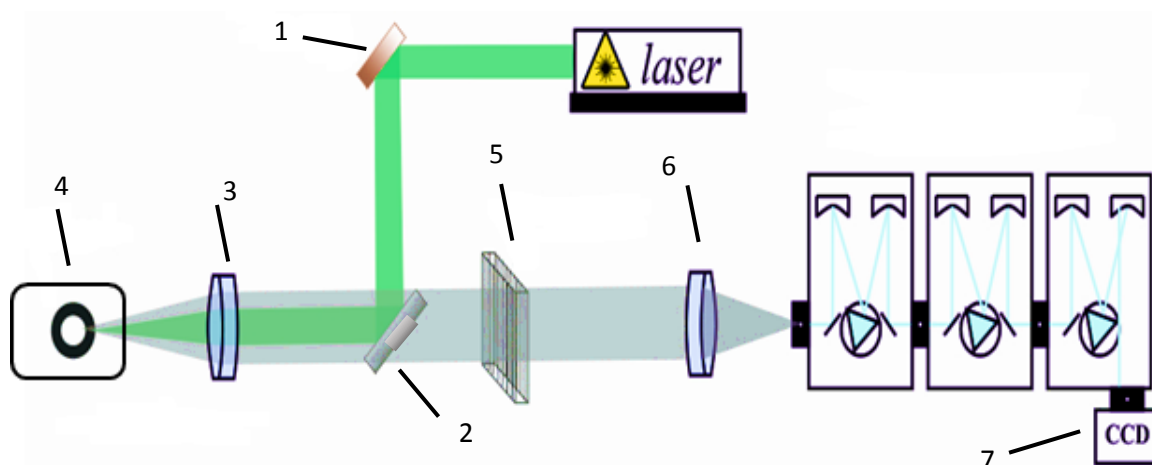


Рис.13 Оптическая схема экспериментальной установки по измерению низкочастотных спектров КРС: 1 - зеркало, 2 – светоделительный элемент, 3 и 6 – линзы, 4 - исследуемый образец, 5-поляризатор, 7- спектрометр TriVista.

Лазерное излучение, направленное на линзу 3 с помощью зеркала 1 и светоделительного элемента 2, фокусировалось на исследуемый образец, помещенный в криостат Linkam THMS600. Фокус линзы 3 составлял 60 мм. Светоделительный элемент представлял собой маленькое алюминиевое зеркало, напыленное на стеклянную подложку.

Затем рассеянное излучение от образца собиралось этой же линзой и с помощью линзы 6 фокусировалось на щель спектрометра. После чего разложенный по длинам волн свет регистрировался с помощью многоканального детектора. Для

изучения поляризационных свойств центрального пика в коллиматор, состоящий из двух линз 3 и 6, был помещен поляризатор. Низкочастотные спектры КРС были измерены в VV и VH поляризациях. В результате было показано, что ЦП сильнее проявляется при VV поляризации, то есть в геометрии рассеяния  $X(ZZ)\bar{X}$ . Поэтому, в дальнейшем будут представлены и проанализированы только данные, измеренные в геометрии рассеяния  $X(ZZ)\bar{X}$ . Измерения низкочастотных спектров КРС были проведены при охлаждении от 900 К до 100 К.

Для регистрации спектров рассеяния света в диапазоне низких частот от 0.7 до  $10\text{ см}^{-1}$  спектры КРС были измерены на экспериментальной установке, представленной в следующем разделе 3.4 на Рис. 14.

### 3.4. Описание эксперимента по исследованию температурных зависимостей упругих модулей методом РМБ

Согласно правилам отбора [19], в спектрах РМБ кристаллов *SBN-100x* в геометрии рассеяния, когда падающее излучение направлено поперек полярной оси *Z*, должна наблюдаться акустическая продольная (LA) мода, которой соответствует упругая постоянная  $C_{11}$  [54]:

$$C_{11} = \rho \left[ \frac{v_{LA}(q||100)*\lambda_0}{2*n_e} \right] \quad (3.4.1)$$

Когда падающее излучение направлено поперек полярной оси *Z*, должна наблюдаться акустическая продольная (LA) мода, которой соответствует упругая постоянная  $C_{33}$ :

$$C_{33} = \rho \left[ \frac{v_{LA}(q||001)*\lambda_0}{2*n_o} \right] \quad (3.4.2)$$

Измерения спектров РМБ были проведены в геометриях рассеяния  $X(ZZ)\bar{X}$  и  $Z(XX)\bar{Z}$ , соответствующих наблюдению  $C_{11}$  и  $C_{33}$ .

#### 3.4.1. Общая схема экспериментальной установки

Измерения спектров РМБ были проведены в геометрии обратного рассеяния света на экспериментальной установке, представленной на Нис.14. В качестве возбуждающего излучения использовался одночастотный лазер Excelsior фирмы “Spectra Physics с длиной волны  $\lambda=532$  нм.

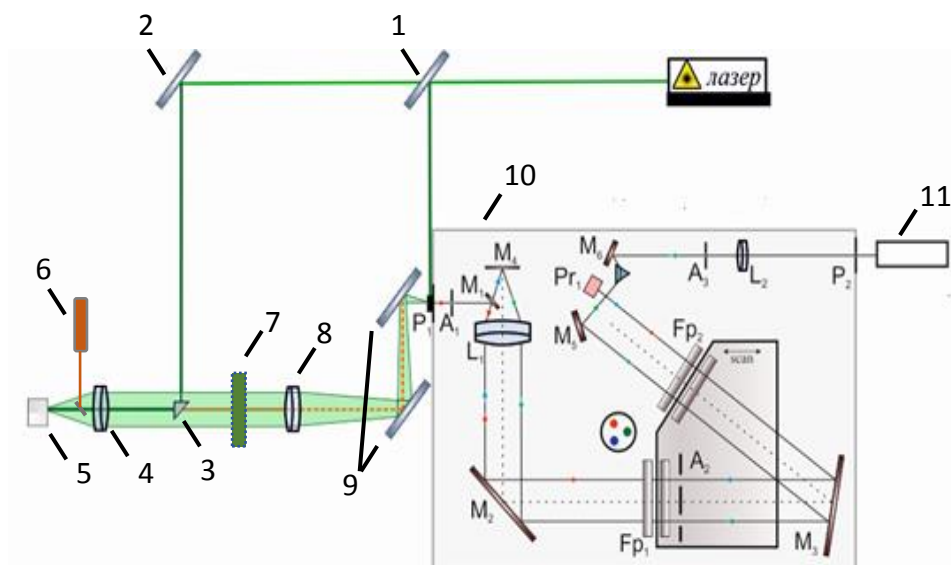


Рис.14 Схема экспериментальной установки по измерению спектров РМБ: 1- тонкая стеклянная пластинка, 2 - зеркало, 3 – призма, 4 - ахроматическая линза (25 мм x 150 мм), 5 – исследуемый образец, 6 – ампула с родамином, 7 – интерференционный фильтр, 8 - ахроматическая линза (25 мм x 400 мм), 9 – два перископных зеркала, 10 –тандем Фабри-Перо, 11- детектор.

Лазерное излучение, проходящее через тонкую стеклянную пластинку 1, делилось на интенсивный и слабый лазерные лучи, как показано на Рис. 14. Интенсивный лазерный луч с помощью зеркала 2 направлялся на призму 3, после чего отраженный свет от призмы фокусировался линзой (Edmund optics 25 мм x 150 мм) на исследуемый образец. Попадая на исследуемый образец, интенсивное лазерное излучение рассеивалось в обратном направлении. После чего линзой 4 рассеянный свет от образца формировался в параллельный пучок. Затем сфокусированный с помощью линзы 8 (Edmund optics 25 мм x 400 мм) пучок заводился в спектральный прибор, используя два перископных зеркала 9. Это позволило завести исследуемое излучение в спектрометр под правильным углом, который задавался апертурой  $A_1$ .

Слабый лазерный луч, направляемый на щель тандема через отдельный канал, использовался для настройки и обеспечения стабильной работы в процессе сканирования прибора. После каждого цикла сканирования текущее значение интенсивности опорного сигнала автоматизировано сравнивалось с его значением

в начальный момент измерений. В результате чего делался вывод о необходимости дополнительной автоматической юстировки

Для регистрации спектров РМБ использовался шестипроходной тандем интерферометров Фабри-Перо TFP-1, разработанный Джоном Сандеркоком (фирма JRS Scientific Instruments). Основу шестипроходного тандема интерферометров Фабри-Перо составляли два последовательно установленных на пути светового пучка интерферометра Фабри – Перо.

Сфокусированный пучок света заводился в тандем Фабри – Перо через диафрагму  $P_1$ , размер которой изменялся от 150 до 1000 микрометров в зависимости от расстояний между зеркалами используемых интерферометров  $Fp_1$  и  $Fp_2$ . Проходя через апертуру  $A_1$ , которая определяет необходимый угол захода света в спектрометр, пучок света отражался от зеркала  $M_1$  и с помощью линзы  $L_1$  формировался в параллельный пучок. С помощью зеркала  $M_2$  параллельный пучок направлялся на первый интерферометр  $Fp_1$ . После прохождения  $Fp_1$  и первого из трех отверстий маски  $A_2$  (на рис. 14 обозначен красным цветом) с помощью зеркала  $M_3$  излучение направлялось на второй интерферометр  $Fp_2$ . Затем сколлимированный пучок света падал под прямым углом на уголкового отражателя  $Pr_1$  и отражался в обратном направлении. При этом происходило смещение пучка по вертикали относительно своей первоначальной траектории.

Отраженный от  $Pr_1$  пучок света возвращался на  $Fp_2$  и проходил через второе отверстие маски  $A_2$  (на рис. 14 обозначен синим цветом), в результате чего попадал на  $Fp_1$ . Затем, пройдя через  $Fp_1$ , пучок света фокусировался с помощью линзы  $L_1$  на зеркало  $M_4$ . Использование линзы  $L_1$  и зеркала  $M_4$  в такой конфигурации позволило отсеять пучки, отраженные от задних частей интерферометров. После отражения от зеркала  $M_4$ , пройдя через  $Fp_1$  и  $Fp_2$  и третье отверстие маски  $A_2$  (на рис. 14 обозначен зеленым цветом), свет отражался с помощью зеркала  $M_5$  на призму  $Pr_2$ . Проходя через зеркало  $M_6$ , излучение направлялось на выходную диафрагму  $P_2$  и регистрировалось фотозлектронным умножителем (ФЭУ), сигнал с которого отправлялся на компьютер. Таким образом, изучаемый рассеянный свет от образца

трижды проходил через каждый из двух интерферометров, что позволило достичь высокого контраста получаемой интерференционной картины.

Для того, чтобы избежать попадания интенсивного упруго рассеянного сигнала на детектор в ходе сканирования, входная диафрагма  $P_1$  автоматически перекрывалась в момент прохождения упругой компоненты спектра. Сканирование осуществлялось в направлении перпендикулярном первому интерферометру  $Fp_1$ . Юстировка каждого из неподвижных зеркал интерферометров проводилась с использованием пьезо-подвижек, регулирующих наклон зеркала в двух направлениях.

Область свободной дисперсии (FSR) тандема интерферометров определялась величиной расстояния между зеркалами интерферометров  $L_1$ . Для изучения LA моды, соответствующей упругому модулю  $C_{33}$ , измерения спектров РМБ были проведены в диапазоне частот от 7 до 100 ГГц, что соответствовало  $L_1 = 1.5$  мм и  $FSR = 100$  ГГц. При разрешающей способности прибора равной 100, спектральное разрешение составляло 1 ГГц.

Для изучения LA моды, соответствующей упругому модулю  $C_{11}$ , измерения спектров РМБ проводились в диапазоне частот от 18 до 250 ГГц ( $0.7-10$  см<sup>-1</sup>), что соответствовало  $L_1 = 0.5$  мм и  $FSR = 300$  ГГц. Данный диапазон был выбран из – за того, что в геометрии рассеяния, в которой наблюдается LA мода, соответствующая  $C_{11}$  также разрешен центральный пик (ЦП). В данном случае, спектральное разрешение получается 3 ГГц. При измерениях широких спектров РМБ рассеяние интерференции двадцатого порядка пропускания интерферометра и более высоких порядков интерференции может давать вклад в регистрируемый спектр. Для того, чтобы этого избежать, использовался интерференционный фильтр 7 шириной 1 нм.

Каждый широкий спектр был скорректирован на собственную функцию пропускания спектрометра, которая определялась спектром рассеяния от красителя родамина 6G, разведенного в этаноле и помещенного в кювету. Для корректного учета собственной функции пропускания прибора при анализе полученных



спектров, была обеспечена эквивалентность путей световых пучков, рассеянных на изучаемом образце и на кювете с родамином. Для этого в экспериментальную установку было установлено откидное зеркало между исследуемым образцом и линзой 4. В этом случае лазерный луч попадал на ампулу с красителем и рассеивалось в обратном направлении.

Спектры РМБ были измерены в режимах нагревания (в литературе, zero field heating или ZFH) и охлаждения (в литературе, zero field cooling или ZFC) без электрического поля. Для каждого образца было проведено несколько циклов измерения в режимах ZFH и ZFC.

### 3.5. Эксперимент по измерению температурных зависимостей коэффициентов теплового расширения

Для сравнения, помимо методов оптической спектроскопии, представленных выше, было проведено исследование кристаллов *SBN-100x* с помощью дилатометрического метода. Данные измерения были проведены М.В.Горевым в институте физики им. Л. В. Киренского СО РАН. Тепловое расширение исследовалось вдоль полярной оси в диапазоне температур 100 – 750 К на индукционном дилатометре *NETZSCH DIL - 402C* в динамическом режиме со скоростями нагрева и охлаждения 2–3 К/мин. Принцип работы индукционного дилатометра основан на измерении изменения индуктивности катушки, вызванного малыми смещениями из-за изменения линейных размеров исследуемого образца.

Измерения проводились при продувке (~50 ml/min) сухим гелием (объемная концентрация O<sub>2</sub> не более 0.05%). Нагрузка штока на образец составляла приблизительно 30 сN. Для калибровки и учета теплового расширения измерительной системы использовались эталоны из плавленного кварца. Для каждого из образцов проводилось 3 серии измерений.

## Глава 4. Описание экспериментов по исследованию прессованных порошков $BaTiO_3$

Как было описано в разделе 1.5, некоторые свойства, присущие релаксорам, могут быть индуцированы в порошках  $BaTiO_3$  путем приложения высоких негидростатических механических напряжений. В данной главе приведены и описаны оптические и общие схемы экспериментальных установок для изучения порошков  $BaTiO_3$ , подвергнутых негидростатическому прессованию, методами КРС и ГВГ.

### 4.1. Исследуемые образцы

В качестве эталонного образца использовался монокристалл  $BaTiO_3$  в виде пластины с ориентацией (001), которая была отполирована до оптического качества (образец S1).

В качестве объектов для исследования были взяты сегнетоэлектрические порошки на основе кристалла  $BaTiO_3$  с размерами гранул менее 2 мкм (производство Aldrich) (образец S2). Часть порошка использовалась для приготовления образца, прессованного при высоких негидростатических давлениях (10 ГПа) (образец S3). Данный образец был приготовлен А.С. Крыловым в институте физики им. Л. В. Киренского СО РАН. Для этого использовался аппарат с алмазными наковальнями (EasyLabScope DAC-HT (G)). В этом эксперименте отверстие диаметром 200 мкм заполнялось порошком  $BaTiO_3$ . Для того, чтобы обеспечить условия негидростатического прессования напорная жидкость (смесь метанол-этанол) не использовалась.

После чего образец S3 был оттожен в течение 10 часов при температуре 1200 К для уменьшения величин остаточных механических напряжений (образец S4).

В качестве исследуемого образца также использовался порошок  $BaTiO_3$ , непосредственно находящийся под негидростатическим высоким давлением (5 ГПа) в аппарате алмазной наковальни (образец S5).

## 4.2. Эксперимент по исследованию температурных зависимостей сигнала ГВГ с высоким спектральным разрешением

Измерения сигнала ГВГ в диапазоне температур от 300 до 700 К были проведены на экспериментальной установке, представленной ранее в пункте 3.2.1 на Рис. 10.

## 4.3. Эксперимент по исследованию спектров КРС в зависимости от температуры

Измерения спектров КРС в диапазоне частот от 80 до 550 см<sup>-1</sup> в образцах S1-S4 были проведены в геометрии обратного рассеяния света на экспериментальной установке, описанной ранее в пункте 3.3.1 (см.Рис.13). Измерения спектров КРС были проведены в диапазоне температур от 300 К до 700 К.

В случае монокристалла *BaTiO<sub>3</sub>*, спектры КРС были измерены в геометрии рассеяния  $X(ZY)\bar{X}$ , поскольку в этой геометрии рассеяния E(ТO) линия более выражена в спектре КРС монокристалла. Для этого, в экспериментальную схему (см. Рис. 13) в рассеивающий канал была помещена призма Глана.

Спектры КРС в зависимости от температуры в образце S5 были непосредственно измерены в аппарате с алмазными наковальнями (EasyLabuScore DAC-НТ (G))) совместно с А.С.Крыловым в институте физики им. Л. В. Киренского СО РАН. На Рис.15 схематично представлена схема установки для измерения спектров КРС в аппарате с алмазными наковальнями. Лазерное излучение на длине волны 532,1 нм и с мощностью 5 мВт, проходящее алмазную наковальню, фокусировалось на образце S5 с помощью линзы. Рассеянный свет от образца собирался той же линзой. Спектры КРС в диапазоне частот от 80 до 550 см<sup>-1</sup> были измерены при фиксированном приложенном давлении ( $\sigma \approx 5$  ГПа). В качестве регистрирующего прибора использовался спектрометр с тройной решеткой Jobin Yvon T64000 (Horiba), сопряженный с ячейкой аппарата с алмазными наковальнями.

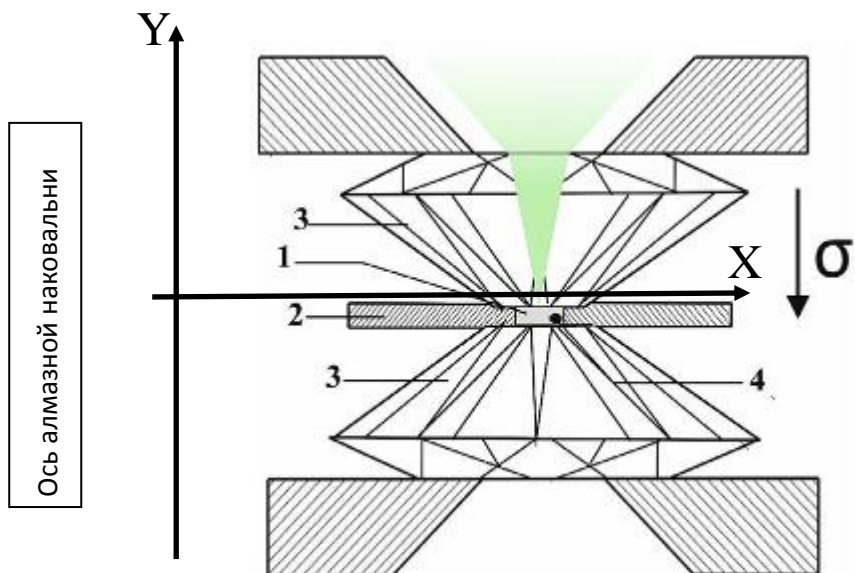


Рис. 15 Схема установки для измерения спектров КРС в аппарате с алмазными наковальнями: 1 - порошок  $BaTiO_3$ , 2 - прокладка из стали, 3 - алмазные наковальни, 4- кристалл  $SrB_4O_7:Sm^{2+}$ .

## Глава 5. Результаты по исследованию кристаллов *SBN-100x* с различным химическим составом с помощью оптической спектроскопии

В настоящей главе представлены и обсуждены результаты исследования сигнала ГВГ, упругих модулей  $C_{33}$  и  $C_{11}$  и центрального пика в широком диапазоне температур в кристаллах *SBN-33*, *SBN-50*, *SBN-61* и *SBN-75*.

### 5.1. Результаты по изучению сигнала ГВГ в широком диапазоне температур

#### 5.1.1. Спектральная форма сигнала ГВГ

Сигнал ГВГ был измерен в диапазоне температур от 100 – 900 К в кристаллах *SBN-33*, *SBN-50*, *SBN-61* и *SBN-75*. Для наглядности, на Рис. 16 представлена спектральная форма сигнала ГВГ, измеренного в кристалле *SBN-50* при комнатной температуре (в сегнетоэлектрической нецентросимметричной фазе).

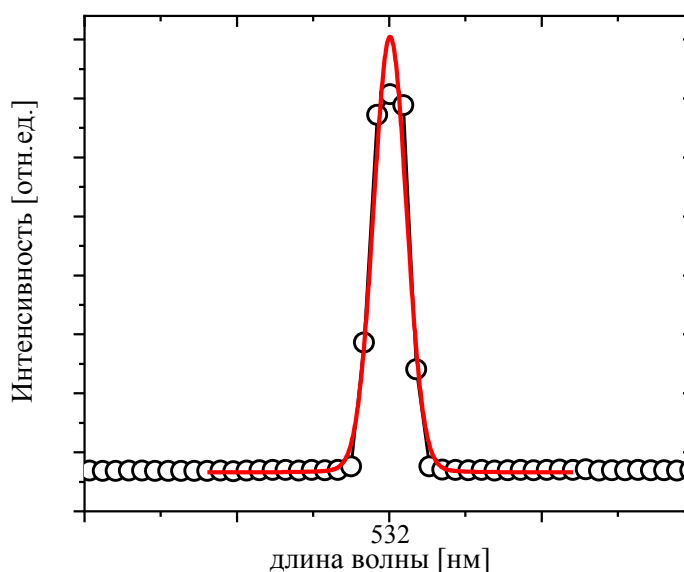


Рис. 16 Спектральная форма сигнала ГВГ, измеренного при комнатной температуре в кристалле *SBN-50*. Сплошная линия соответствует контуру функции Voigt.

Спектральная форма сигнала ГВГ зависит от спектрального разрешения прибора и спектральной ширины лазерного импульса. Спектральное разрешение прибора было определено из подгонки ширины одного из характерных пиков

неоновой лампы с помощью функции Гаусса и составляло  $1 \text{ см}^{-1}$ . Для определения спектральной ширины лазерного импульса был измерен спектр лазерного излучения. Спектральная форма импульса была подогнана функцией Фойгта (Voigt), которая представляет собой свертку функции Лоренца и Гаусса. Было получено, что спектральная ширина лазерного импульса равна  $0.01 \text{ нм}$ , что соответствует  $0.3 \text{ см}^{-1}$ .

Из подгонки функцией Voigt спектральной формы сигнала ГВГ, измеренного во всех исследуемых образцах, было получено, что спектральная ширина сигнала ГВГ не превышает спектральную ширину лазерного импульса.

### 5.1.2. Температурные зависимости интегральной интенсивности пика ГВГ.

На Рис. 17 представлены температурные зависимости интегральной интенсивности пика ГВГ, нормированные на максимальное значение интенсивности пика ГВГ в сегнетоэлектрической фазе, в логарифмическом масштабе для *SBN-33*, *SBN-50*, *SBN-61* и *SBN-75*.

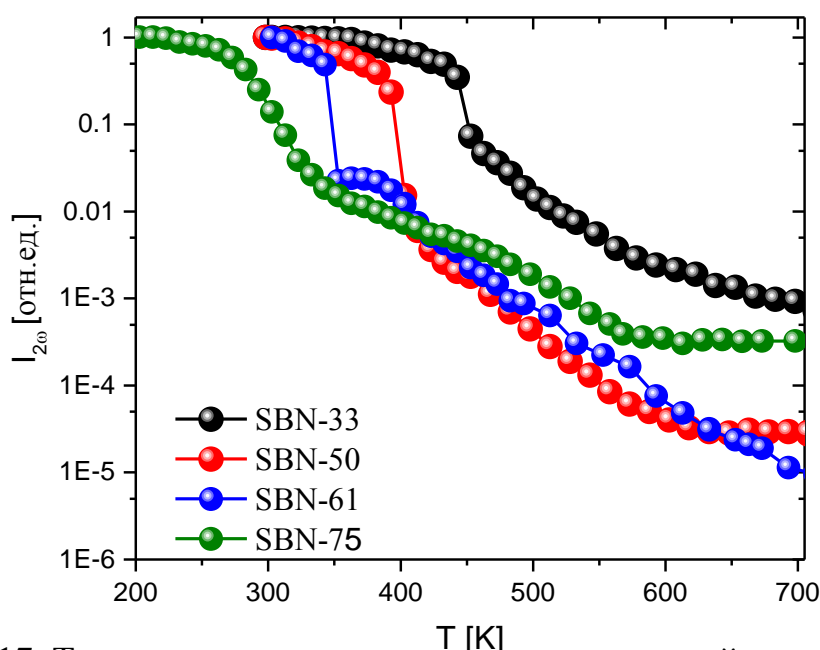


Рис. 17. Температурные зависимости интегральной интенсивности пика ГВГ, нормированные на максимальное значение интенсивности ГВГ в сегнетоэлектрической фазе, для *SBN-33*, *SBN-50*, *SBN-61*, *SBN-75*.

Из данных, представленных на Рис. 17, следует, что во всех исследуемых кристаллах сигнал ГВГ уменьшается при увеличении температуры. Как известно,

в сегнетоэлектрической фазе сигнал ГВГ описывает поведение спонтанной поляризации в то время как в параэлектрической centrosymmetric фазе сигнал ГВГ отсутствует (см. раздел 2.1.1). Уменьшение сигнала ГВГ с ростом температуры указывает на приближение к ФП.

Для определения температуры ФП использовался деривативный анализ. Производная зависимости сигнала ГВГ по температуре характеризует скорость изменения сигнала ГВГ при изменении температуры  $T$  на малую величину  $\Delta T$ :  $\frac{d\sqrt{I_{2\omega}}}{dT} \sim \frac{\partial P}{\partial T} \Delta T$ . Известно, что пирозлектрический коэффициент, который определяет изменение поляризации с температурой  $\frac{\partial P}{\partial T}$ , имеет наибольшее значение вблизи температуры ФП. Отсюда, можно ожидать, что максимальное значение  $\frac{d\sqrt{I_{2\omega}}}{dT}$  будет наблюдаться вблизи температуры ФП.

Зависимости  $\frac{d\sqrt{I_{2\omega}}}{dT}$ , представленные на Рис. 18, для всех исследуемых кристаллов *SBN-100x*, демонстрируют пик, максимум которого сдвигается в сторону низких температур при увеличении химического состава. При этом для *SBN-75* наблюдается уширенный пик по сравнению с кристаллами других составов.

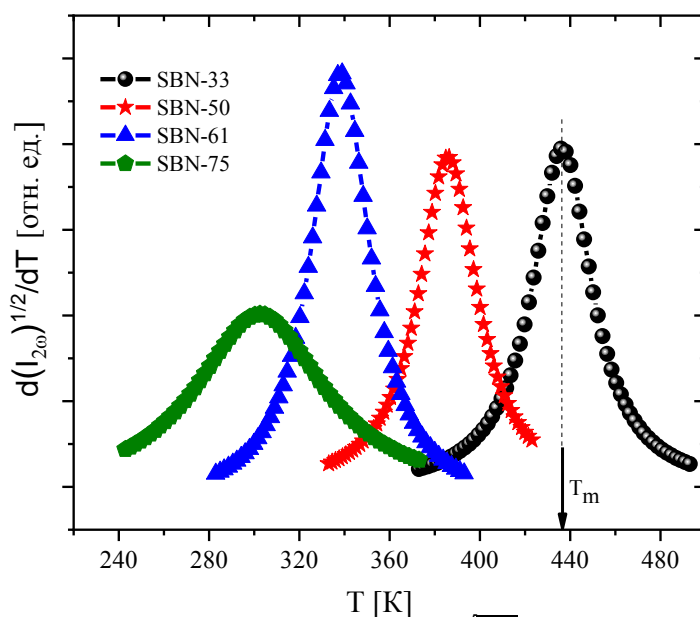


Рис. 18. Температурные зависимости  $\frac{d\sqrt{I_{2\omega}}}{dT}(T)$  для *SBN-33*, *SBN-50*, *SBN-61*, *SBN-75*.



Согласно экспериментальным данным, представленным на Рис.18, температуры ФП равны: для *SBN-33*  $T_m = 443$  К, для *SBN-50*  $T_m = 406$  К, для *SBN-61*  $T_m = 352$  К, для *SBN-75*  $T_m = 293$  К.

Сравнение температур, при которых наблюдаются максимальное значение  $\frac{d\sqrt{I_{2\omega}}}{dT}$ , с температурами ФП, полученными из измерений пироэлектрического тока [131] и диэлектрической проницаемости при 1 кГц [20], показывает, что для всех исследуемых кристаллов температуры  $T_m$  хорошо согласуются (Рис. 19).

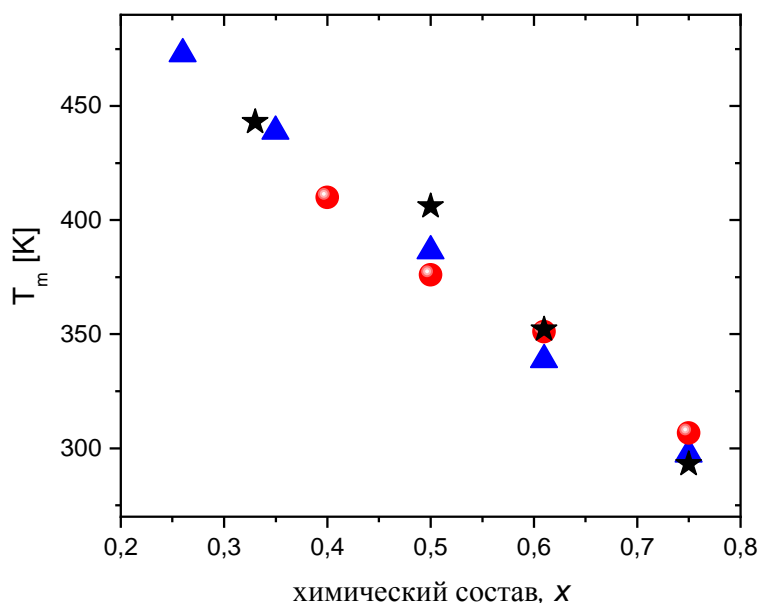


Рис. 19 Сравнение температур ФП, полученных из данных по диэлектрической спектроскопии [20] (кружки) и измерений пироэлектрического тока [131]

(треугольники), и максимальных значений  $\frac{d\sqrt{I_{2\omega}(T)}}{dT}$  (звездочки).

Стоит отметить, что во всех исследуемых кристаллах *SBN-100x* выше  $T_m$  наблюдается ненулевой сигнал ГВГ (Рис. 17). Сигнал ГВГ в параэлектрической centrosymmetric фазе может быть связан с величиной дипольных моментов в ПНО (см. раздел 2.1, выражение 2.1.3).

На основе эмпирических данных, представленных в [57], сигнал ГВГ, детектируемый в centrosymmetric параэлектрической фазе, как в сегнетоэлектриках, так и в релаксорах, может быть описан с помощью закона Аррениуса:

$$I_{2\omega} \propto \exp\left(\frac{\Delta\varphi}{kT}\right) \quad (5.1.1)$$

где  $\Delta\varphi$  - это энергия активации областей, на которых происходит рассеивание ГВГ,  $k$  - это константа Больцмана и  $T$  - температура.

Рис. 20 демонстрирует зависимости  $\ln(I_{2\omega})$ , построенные от обратной температуры, для всех исследуемых образцов. Выше температуры ФП зависимости описываются линейными функциями, которые на Рис. 20 представлена в виде пунктирных линий.

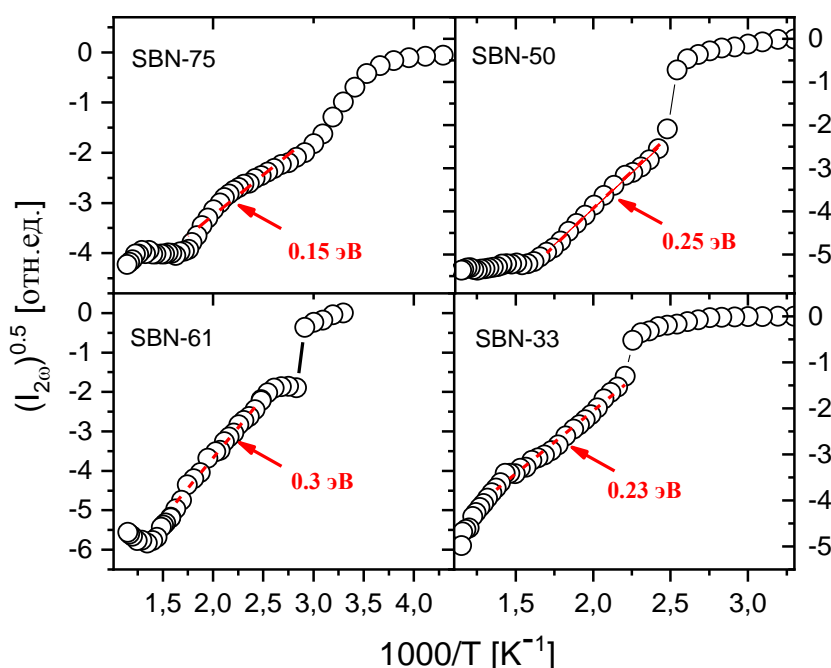


Рис. 20 Зависимости  $\ln(I_{2\omega})$  от обратной температуры для *SBN-33*, *SBN-50*, *SBN-61* и *SBN-75*.

В случае *SBN-33*, *SBN-50* и *SBN-61* поведение сигнала ГВГ в параэлектрической фазе описывается выражением (2.5.1) с параметрами  $\Delta\varphi \approx 0.23 \div 0.3$  эВ, в то время как для *SBN-75*:  $\Delta\varphi \approx 0.15$  эВ.

## 5.2. Температурные зависимости параметров центрального пика в кристаллах *SBN-100x*

Во всех исследуемых кристаллах были измерены спектры КРС в диапазоне частот  $0.7 \div 220 \text{ см}^{-1}$  в температурном диапазоне от 100 до 900 К. На Рис. 22 и 23 продемонстрированы низкочастотные спектры КРС, измеренные при различных температурах, в представлении спектральной плотности  $I_n$  и восприимчивости  $I_r$ .

Для того, чтобы визуализировать изменения формы спектров в низкочастотной области, данные спектры представлены в двойном логарифмическом масштабе и смещены по вертикали. Пунктирная вертикальная линия указывает на позицию линии КРС кристалла ВГО, на интенсивность которой были нормированы спектры.

Штрихованная область соответствует спектральному частотному диапазону менее  $0.7 \text{ см}^{-1}$ , в котором спектральная форма центрального пика неизвестна. Как видно на Рис. 21 и 22, данный спектральный частотный диапазон находится близко к упругой (Релеевской) линии рассеяния. В соответствии с [90-92], в спектральном диапазоне частот ниже  $0.7 \text{ см}^{-1}$  наблюдается основной вклад в релаксационный отклик. Однако, в рамках настоящей работы, основное внимание было сфокусировано на релаксации в ТГц диапазоне частот.

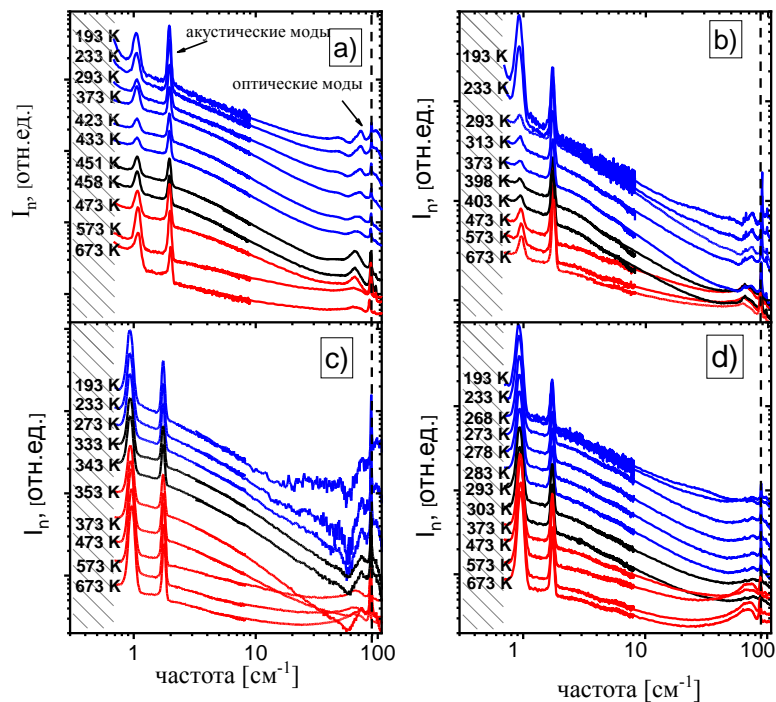


Рис.21 Низкочастотные спектры рассеяния света в представлении спектральной плотности в зависимости от температуры в кристалле: а) *SBN-33*, б) *SBN-50*, в) *SBN-61*, д) *SBN-75*.

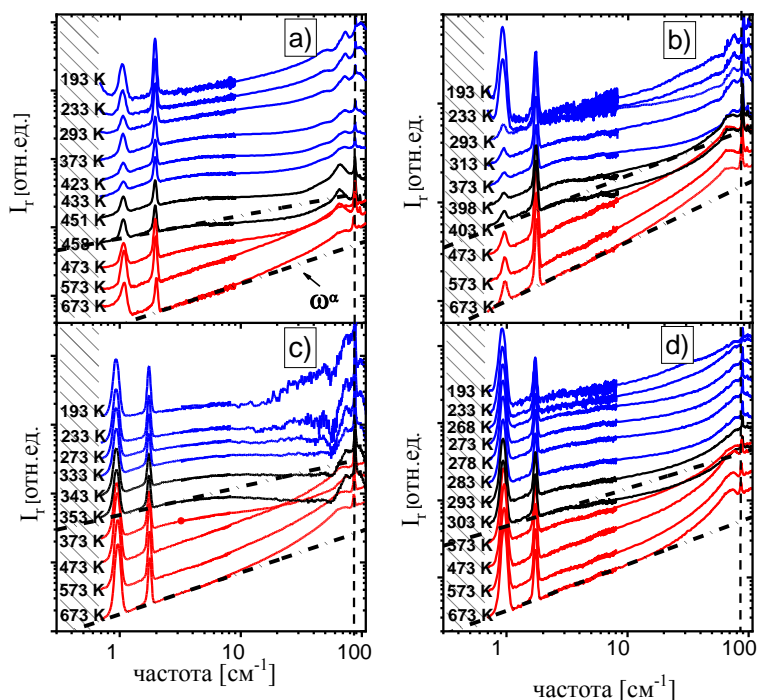


Рис.22 Низкочастотные спектры рассеяния света в представлении восприимчивости в зависимости от температуры в кристалле: а) *SBN-33*, б) *SBN-50*, в) *SBN-61*, д) *SBN-75*.

Представленные на Рис. 21 и 22 низкочастотные спектры КРС кристаллов *SBN-100x* характеризуются колебательными и акустическими модами на фоне ЦП.

Как было описано в пункте 1.2.2, если релаксационный процесс подчиняется закону Дебая, то спектральная форма ЦП в представлении спектральной плотности может быть описана функцией Лоренца. Согласно экспериментальным данным, представленным на Рис.21, для всех исследуемых кристаллов *SBN-100x* функция Лоренца не описывает спектральную форму ЦП.

Экспериментальные данные, представленные на Рис. 22, демонстрируют, что во всех исследуемых кристаллах *SBN-100x* выше температуры ФП спектральный отклик в диапазоне частот ниже  $\omega^* = 8 \text{ см}^{-1}$  может быть описан функцией  $I_r \sim \omega^\alpha$ . В сегнетоэлектрической фазе ниже температуры ФП частотный диапазон, в котором можно описать спектральную форму ЦП функцией  $\omega^\alpha$ , смещается в область низких частот. Это означает, что в сегнетоэлектрической фазе показатель степени  $\alpha$  нельзя корректно определить.

### 5.2.1. Определение интегральной интенсивности ЦП в спектрах КРС

Важными параметрами центрального пика являются его амплитуда и ширина, характеризующая время релаксации параметра порядка. Поскольку в исследуемых кристаллах спектральная форма ЦП не описывается с помощью функции Лоренца, то в данном случае ширину ЦП нельзя однозначно определить.

Амплитуда ( $A$ ) ЦП была посчитана как сумма двух вкладов:  $A = A_1 + \delta A$  [52].  $A_1$  была посчитана путем численного интегрирования интенсивности рассеяния в представлении спектральной плотности в пределах интегрирования от  $\omega_0$  до  $\omega_{max}$ :  $A_1 = \int_{\omega_0}^{\omega_{max}} I_n d\omega$ . В данном случае,  $\omega_0$  – нижняя граница частоты, при которой можно было регистрировать сигнал рассеяния. Низкочастотный вклад  $\delta A$  от нуля до  $\omega_0$  рассчитывался с учетом того, что спектральная форма сигнала  $\omega^\alpha$  оставалась неизменной ниже  $\omega_0$ .

### 5.2.2. Температурные зависимости амплитуды ЦП в кристаллах *SBN-100x*

В результате были получены температурные зависимости амплитуды ЦП и параметра  $\alpha$  для кристаллов *SBN-33*, *SBN-50*, *SBN-61* и *SBN-75*. На Рис. 23 представлены температурные зависимости амплитуды ЦП и параметра  $\alpha$  в

параэлектрической фазе для всех исследуемых кристаллов. Пунктирными вертикальными линиями указаны температуры ФП ( $T_m$ ). В случае *SBN-33*, *SBN-50*  $T_m$  соответствует температуре ФП. Для *SBN-61*, *SBN-75*  $T_m$  является параметром подгонки температурной зависимости диэлектрической восприимчивости в соответствии с формулой (1.1.3).

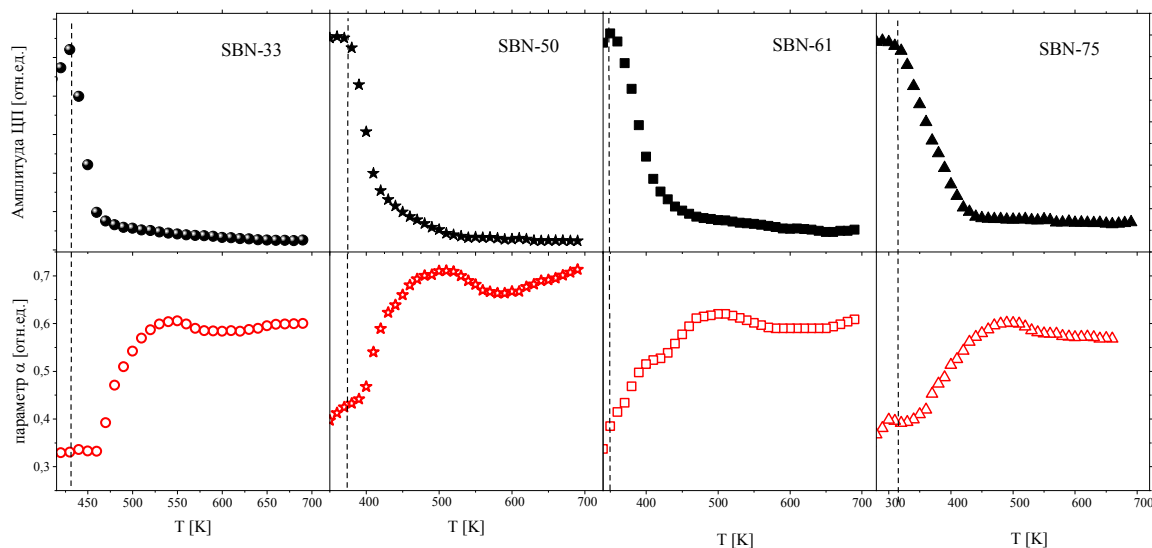


Рис.23 Температурные зависимости амплитуды ЦП и параметра  $\alpha$  в параэлектрической фазе в кристаллах *SBN-33*, *SBN-50*, *SBN-61* и *SBN-75*.

Согласно экспериментальным данным, представленным на Рис. 23, для всех исследуемых кристаллов характерно схожее поведение амплитуды ЦП и параметра  $\alpha$  в параэлектрической фазе. В то время как в параэлектрической фазе при приближении к температуре ФП амплитуда ЦП увеличивается, показатель степени  $\alpha$  уменьшается. При этом, значение показателя степени варьируется от 0.3 до 0.7 в зависимости от температуры.

### 5.3. Результаты по изучению температурных зависимостей упругих модулей в *SBN-100x*

Для изучения температурных зависимостей  $C_{11}(T)$  и  $C_{33}(T)$ , были измерены спектры РМБ в геометриях рассеяния  $Z(XX)\bar{Z}$  и  $X(ZZ)\bar{X}$ . На Рис. 24 представлены спектры РМБ, измеренные в кристалле *SBN-61* при температуре 296 К в геометриях рассеяния  $Z(XX)\bar{Z}$  и  $X(ZZ)\bar{X}$ . Вблизи нулевой частоты в спектре РМБ была вырезана рэлеевская компонента спектра.

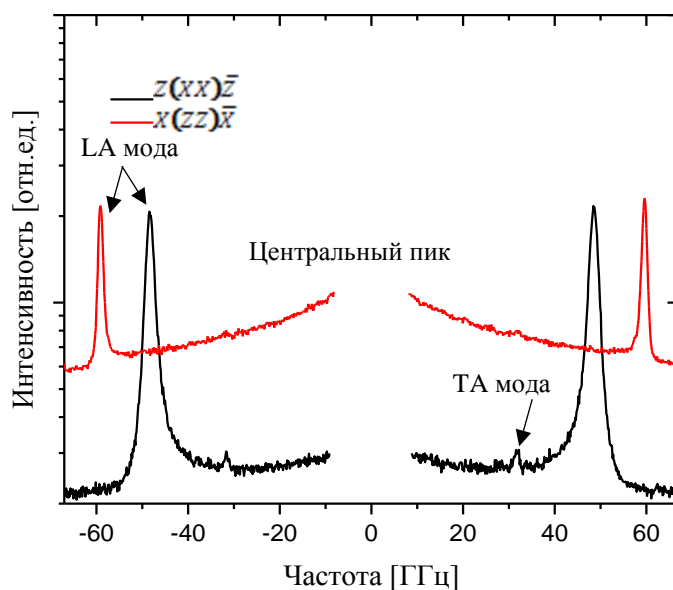


Рис. 24 Спектры РМБ кристалла *SBN-61* в геометриях рассеяния при 296 К.

Согласно правилам отбора [19], в данных геометриях рассеяния разрешены только продольные акустические (LA) моды, соответствующие упругим модулям. Как видно на Рис. 24, в геометрии рассеяния помимо LA моды также присутствует слабая линия, соответствующая поперечной акустической (ТА) моде. Регистрация ТА моды в спектре РМБ кристаллов *SBN-100x* в данной геометрии рассеяния означает нарушение ориентации кристалла от заявленной геометрии рассеяния. Стоит также отметить, что в геометрии рассеяния в спектре РМБ LA мода расположена на фоне широкого пика, максимум которого находится на нулевой частоте (центрального пика).

Линии РМБ, соответствующие LA модам, были подогнаны функцией Voigt. Из параметров подгонки (из параметров функции Лоренца) были определены

позиции и ширины данных линий РМБ. Величины упругих модулей  $C_{ij}$  были определены по формуле (2.3.6). Скорость распространения звуковой волны была определена, согласно выражению (2.3.5), при условии обратного рассеяния света. В формулу (2.3.5) входят плотность  $\rho$  и показатель преломления  $n$ :  $\rho$  были взяты из [65],  $n$  – из [132]. Под шириной пика РМБ подразумевается полная ширина на полувысоте (FWHM).

### 5.3.1. Температурные зависимости позиций и ширины линий РМБ, относящихся к LA модам

Температурные зависимости позиций и ширин линий РМБ для кристаллов *SBN-33*, *SBN-50*, *SBN-61* и *SBN-75* представлены на Рис. 25. Вертикальной пунктирной линией отмечены температуры ФП, определенные из данных по диэлектрической спектроскопии [20], измерений пироэлектрического тока [131] и ГВГ. Сплошная линия показывает аппроксимацию температурной зависимости позиций LA линии при высоких температурах линейной функцией.

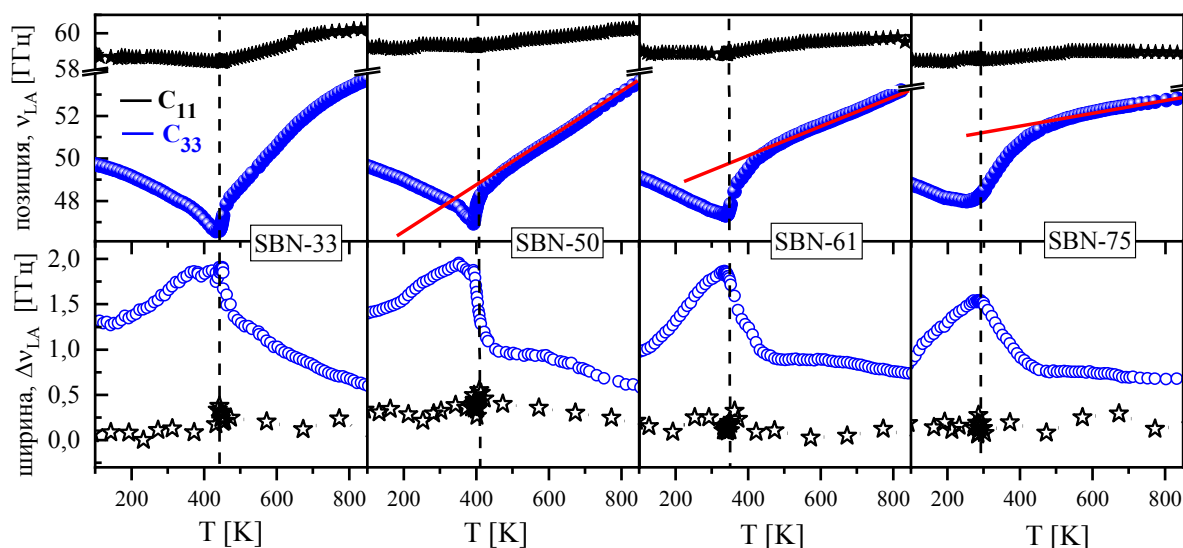


Рис. 25 Температурные зависимости позиций и FWHM LA мод в кристаллах *SBN-33*, *SBN-50*, *SBN-61* и *SBN-75*.

Экспериментальные данные, представленные на Рис. 25, демонстрируют анизотропию упругих свойств во всех исследуемых кристаллах. В отличие от позиции и ширины LA моды, соответствующей упругому модулю  $C_{11}$ , позиция и ширина LA моды, соответствующей упругому модулю  $C_{33}$ , демонстрирует более



существенные изменения при приближении к температуре ФП. Этот результат согласуется с ранними исследованиями, проведенными в кристалле *SBN-61* [54].

Для всех исследуемых кристаллов в окрестности температуры ФП позиция LA моды, соответствующей упругому модулю  $C_{33}$ , достигает минимального значения, в то время как ее ширина – максимального значения. При этом, стоит отметить, что в кристаллах *SBN-61* и *SBN-75* наблюдается явное отклонение поведения позиции данной линии от ее высокотемпературного монотонного поведения в параэлектрической фазе.

Для изучения локальных полярных областей, возникающих в параэлектрической фазе, в дальнейшем анализировались температурные зависимости позиций (значений упругих модулей  $C_{33}$ ) фазе выше температуры ФП (Рис.26).

Значения упругого модуля  $C_{33}$  были получены согласно выражению (2.3.6). Пунктирные линии соответствуют аппроксимациям линейной функцией поведения упругой постоянной  $C_{33}$  при высоких температурах в параэлектрической фазе ( $C_{\infty}$ ).

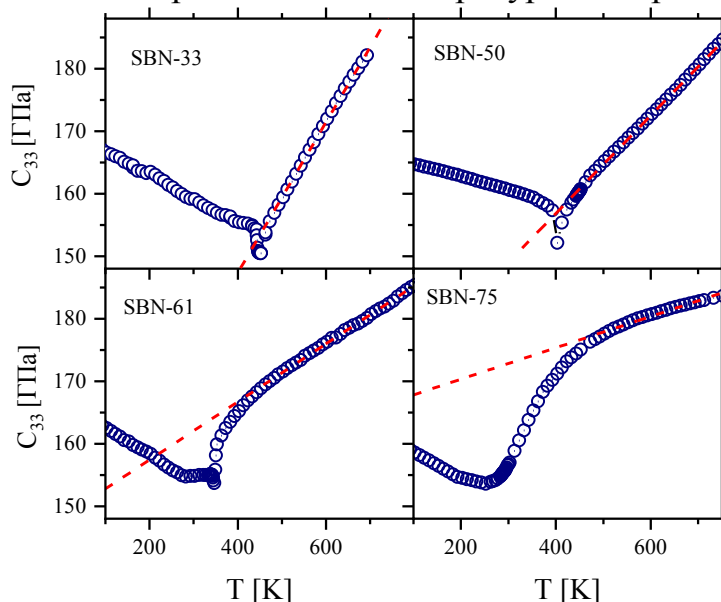


Рис. 26 Температурные зависимости упругих постоянных  $C_{33}$  для кристаллов *SBN-33*, *SBN-50*, *SBN-61* и *SBN-75*.

Стоит отметить, что данные, представленные на Рис. 26, не противоречат результатам, полученным ранее в [79] на кристаллах *SBN-61*, *SBN-70*, *SBN-75*.

#### 5.4. Температурные зависимости линейных деформаций в кристаллах *SBN-100x*

В серии кристаллов *SBN-100x* с химическими составами  $x = 0.33, 0.5, 0.61, 0.75$  были измерены температурные зависимости коэффициентов теплового расширения и линейной деформации вдоль кристаллографической оси *Z* (Рис. 27). Температуры ФП  $T_m$ , которые согласуются с данными по пьезоэлектрическим измерениям [131], диэлектрической спектроскопии [20] и ГВГ (см. пункт 5.1.1), указаны вертикальными линиями на Рис.27.

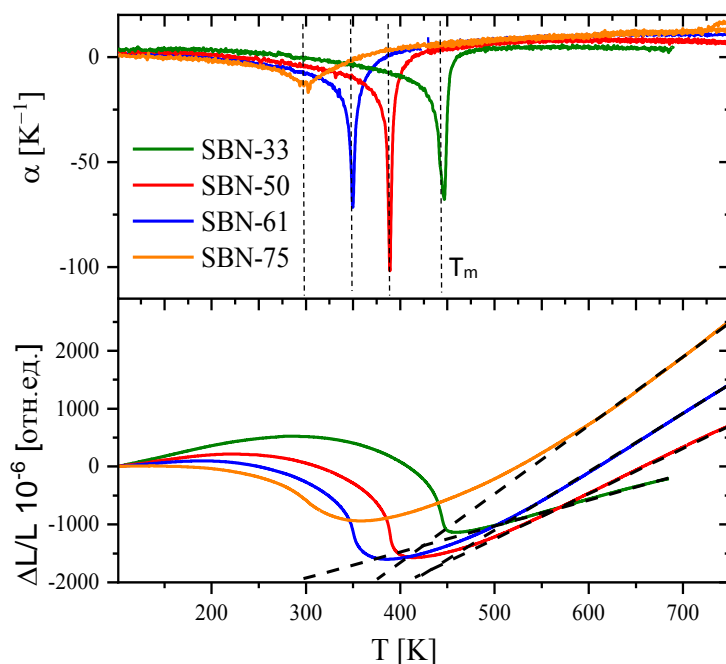


Рис. 27 Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения  $\alpha(T)$  и линейной деформации  $\frac{\Delta L}{L}(T)$  вдоль кристаллографической оси *Z*.

На Рис. 27 продемонстрировано, что во всех исследуемых кристаллах существенное изменение коэффициента теплового расширения и линейной деформации происходит вблизи температуры ФП. Стоит также отметить, что для всех исследуемых кристаллов в параэлектрической фазе линейная деформация вдоль кристаллографической оси *Z* начинает отклоняться от высокотемпературного поведения ниже определенной температуры. Поведение линейных деформаций схоже с поведением упругих модулей  $C_{33}$ .

## 5.5. Обсуждение результатов

В рамках настоящей диссертационной работы в серии кристаллов *SBN-100x* различного химического состава были изучены температурные зависимости сигнала ГВГ, упругих модулей  $C_{11}$  и  $C_{33}$ , центрального пика. Во всех исследуемых кристаллах в параэлектрической centrosymmetric фазе был обнаружен ненулевой сигнал ГВГ, который на два порядка меньше сигнала ГВГ в сегнетоэлектрической фазе (рис.17). Данный экспериментальный факт указывает на наличие локальных полярных областей. При этом в кристаллах *SBN-33*, *SBN-50* и *SBN-61* поведение локальных полярных областей подчиняется закону Аррениуса в широком диапазоне температур, а энергии активации составляют 0.23-0.3 эВ (рис. 20). Эти значения намного ниже чем значения энергии активации, полученные в ряде обычных сегнетоэлектриков, и намного выше, чем значения энергии активации, полученные в ряде релаксорных сегнетоэлектриков [57]. Значения, измеренные в *SBN-33*, *SBN-50* и *SBN-61*, близки к значениям для кристалла *BaTiO<sub>3</sub>* [57]. В кристалле *SBN-75* было продемонстрировано, что энергия активации равна 0.15 эВ, которая ближе к значению энергии активации для группы релаксоров (*PMN*, *PLZT*).

По ширине спектральной формы сигнала ГВГ была проведена оценка времен жизни локальных полярных областей, на которых происходит генерация второй оптической гармоники (Рис. 16). Было получено, что ширина спектральной формы сигнала ГВГ не превышает спектральную ширину лазерного импульса и не изменяется с температурой. Используя выражение  $\gamma = \frac{1}{2\pi\tau}$  [60], было получено, что сигнал второй оптической гармоники генерируется в областях с временами жизни, превышающими 15 ps.

Во всех исследуемых кристаллах *SBN-100x* в низкочастотных спектрах КРС был обнаружен ЦП как в сегнетоэлектрической, так и параэлектрической фазах (см. раздел 5.2 на Рис. 21 и 22). Согласно литературным данным [53], на примере кристалла *SBN-6*. наличие в параэлектрической фазе центрального пика с шириной, зависящей от температуры и превышающей  $10 \text{ см}^{-1}$ , указывает на

флуктуации параметра порядка в субпикосекундном диапазоне. Из этого следует, что эти относительно быстрые флуктуации параметра порядка, вероятно, происходят в более крупных локальных областях, которые были определены из ГВГ. Данные крупные локальные области остаются асимметричными в течение длительного времени ( $> 15$  ps).

Было показано, что спектральная форма ЦП в представлении спектральной плотности не описывается функцией Лоренца, а в представлении восприимчивости описывается степенным законом  $\omega^\alpha$ , где показатель степени  $\alpha$  варьируется от 0 до 1 в зависимости от температуры. Данный экспериментальный факт указывает на множество времен релаксации, что характерно для релаксоров. При этом, как было показано на Рис. 23, во всех исследуемых кристаллах при приближении к температуре ФП показатель степени  $\alpha$  значительно уменьшается. Это означает, что в окрестности ФП наблюдается более широкое распределение времен релаксации. Для *SBN-50*, *SBN-61* и *SBN-75* ЦП, отражающий релаксационный отклик в ТГц диапазоне частот, ведет себя схожим образом с релаксацией в диапазоне частот от Гц до МГц. Из литературных данных по диэлектрической спектроскопии [20] следует, что для кристаллов *SBN-100x* с  $x > 0.5$  в окрестности ФП значения диэлектрической восприимчивости существенно отличаются на разных частотах, что указывает на множество времен релаксации. С ростом температуры в параэлектрической фазе различие в значениях диэлектрической восприимчивости уменьшается.

Следует также отметить отличие в поведении амплитуды ЦП и параметра  $\alpha$  для исследуемых кристаллов. В кристаллах *SBN-61* и *SBN-75* в параэлектрической фазе при приближении к ФП наблюдается более монотонное изменение амплитуды ЦП и параметра  $\alpha$ , чем в кристаллах *SBN-33* и *SBN-50*. Более того, в данных кристаллах амплитуда ЦП и параметр  $\alpha$  начинают изменяться вдали от температуры ФП ( $T_m + 100$  K).

Как было показано в разделе 5.3.1 на рис.25, во всех исследуемых кристаллах в параэлектрической фазе были обнаружены отклонения позиции LA моды,

соответствующей упругому модулю  $C_{33}$ , от монотонного высокотемпературного поведения в параэлектрической фазе ниже определённой температуры. С увеличением содержания стронция, данные аномалии сильнее проявляются вдали от температуры ФП. Подобные аномалии не были обнаружены в температурной зависимости позиции LA моды, соответствующей упругому модулю  $C_{11}$ .

Схожее поведение было обнаружено в температурных зависимостях линейных деформаций, измеренных вдоль оси Z (Рис.27).

### 5.5.1. Анизотропия упругих модулей в кристаллах *SBN-100x*

Во многих литературных источниках, в ряде сегнетоэлектриков аномальное поведение упругого модуля  $C_{ij}$  в параэлектрической фазе вдали от температуры ФП связывают со взаимодействием акустических мод с локальными полярными областями, возникающими в параэлектрической фазе [38-42].

С другой стороны, согласно теории связанных гармонических осцилляторов [133], отклонение упругого модуля от его монотонного высокотемпературного поведения может возникнуть в результате взаимодействия мягкой оптической моды с акустической модой. При этом, частота акустической моды определяется как:

$$\omega_s^2 = \omega_a^2 - \left( \frac{q^2 * a^2}{\rho * m * \omega_1^2} \right) \quad (5.5.1)$$

$\omega_a^2$ ,  $\omega_s^2$  – частоты акустической моды при учете и без учета связи соответственно,  $a^2$  – константа пьезоэлектрической связи,  $m * \omega_1^2$  – эффективная масса и частота оптической мягкой моды. При наличии линейной пьезоэлектрической связи (см. 2.3.1) аномальная часть дает вклад как  $C(T) = C_0 - \Delta C / (T - T_c)$  [134].

Однако, исследуемые кристаллы *SBN-100x* выше температуры ФП находятся в центросимметричной параэлектрической фазе, что означает отсутствие пьезоэлектрической связи. Следовательно, можно предположить, что изменение упругой постоянной  $C_{33}$  в параэлектрической фазе, наблюдаемое в кристаллах *SBN-50*, *SBN-61* и *SBN-75*, обусловлено другим типом взаимодействия. Это может

быть вызвано взаимодействием упругой волны с дипольными моментами, флуктуирующими в локальных полярных областях, через эффект электрострикции. При этом изменение упругого модуля может определять дипольным моментом:

$$\Delta C_{33}(T) \propto Q(T) * \chi(T) * P_d^2(T) \quad (5.5.2)$$

В данном выражении,  $Q(T)$  – коэффициент электрострикции,  $\chi(T)$  – диэлектрическая восприимчивость,  $P_d^2(T)$  – квадрат величины дипольных моментов в локальных областях в параэлектрической фазе.

На основании выражения (5.5.2) и измеренных температурных зависимостей упругих модулей  $C_{11}$  и  $C_{33}$  можно сделать следующий вывод. Поскольку во всех исследуемых кристаллах температурная зависимость  $C_{11}$  не демонстрирует аномальное поведение в параэлектрической фазе, то величина дипольных моментов  $P_d$ , флуктуирующих в параэлектрической фазе в направлении, перпендикулярном оси  $Z$ , незначительна. Наблюдение проявляющегося отклонения упругого модуля в параэлектрической фазе от линейного температурного поведения может указывать на взаимодействие между акустическими продольными волнами распространяющемся вдоль оси  $Z$  и флуктуациями дипольных моментов вдоль этого направления.

### 5.5. 2. Температура $T_d$ в кристаллах SBN-100х

Во многих литературных источниках [92, 15] было отмечено, что температуры  $T_d$ , ниже которых были наблюдаемы отклонения различных физических свойств, исследуемых разными экспериментальными методиками, могут отличаться. Согласно литературным данным, в кристалле *SBN-61* температура  $T_d$  варьируется от 600 до 750 К [76, 77], в кристалле *SBN-75* - от 523 до 623 К [81, 82]. Авторы описывали высокотемпературное поведение исследуемых свойств линейной функцией и по их отклонению от линейного поведения определяли температуру  $T_d$ .

Предполагая, что локальные полярные области возникают при температуре  $T_d$ , вызывая отклонение упругого модуля и коэффициента линейного расширения от линейного высокотемпературного поведения, можно оценить отклонения упругого

модуля и коэффициента линейного расширения от высокотемпературного поведения. Для этого необходимо однозначно аппроксимировать поведение исследуемых свойств в пределе высоких температур. На Рис. 28 представлена иллюстрация аппроксимации высокотемпературного поведения упругого модуля  $C_{33}$  для кристалла *SBN-75*.

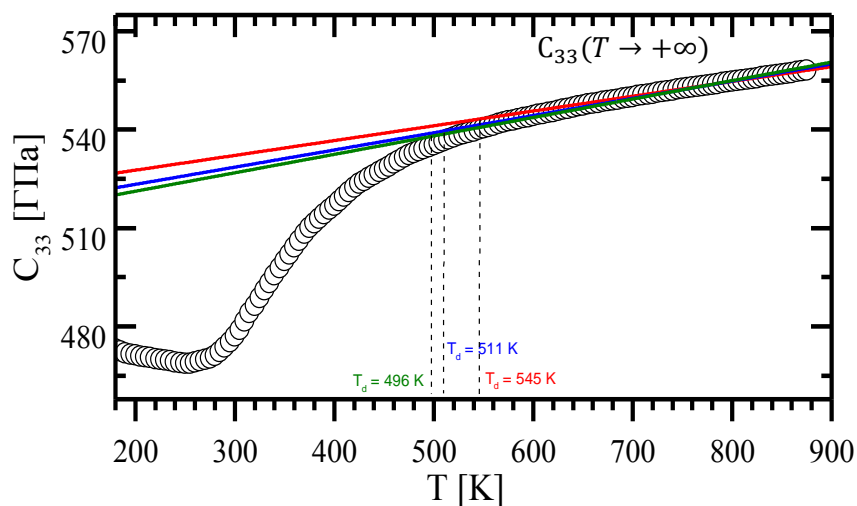


Рис. 28 Иллюстрация аппроксимации разными линейными функциями (сплошными линиями) зависимости упругого модуля  $C_{33}$  в пределе высоких температур.

Рис. 28 демонстрирует, что высокотемпературное поведение  $C_{33}$  может быть аппроксимировано разными линейными функциями. Следовательно, температура  $T_d$  может отличаться в пределе одной экспериментальной методики. Аналогичный результат был получен для температурных зависимостей амплитуды ЦП, ширины LA моды и линейных деформаций. Таким образом, с помощью аппроксимации высокотемпературного поведения исследуемых параметров нельзя однозначно определить температуру  $T_d$ .

Для того, чтобы точно и однотипно определить температуры  $T_d$ , был проведен деривативный анализ, который заключается в дифференцировании экспериментальных данных, представленных на Рис. 26, 27. Для проведения деривативного анализа сглаживание экспериментальных данных не потребовалось. Для всех температурных зависимостей интервал между соседними

экспериментальными точками составлял 10 К. Результаты анализа представлены на Рис. 29.

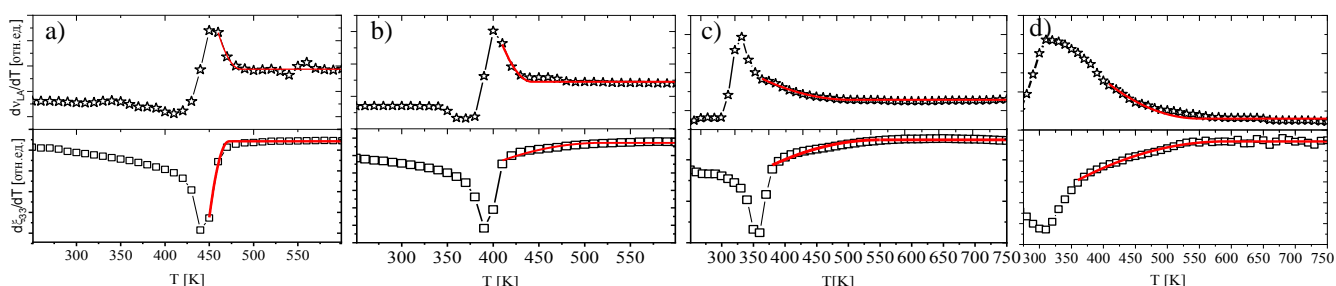


Рис. 29 Первые производные температурных зависимостей упругого модуля  $dC_{33}/dT$  и линейных деформаций  $d\xi_{33}/dT$  для кристаллов *SBN-100x*: а) *SBN-33*; б) *SBN-50*; в) *SBN-61*; д) *SBN-75*

Температуры, при которых наблюдаются точки экстремума, хорошо согласуются с температурами ФП, полученными из ГВГ, пьезоэлектрических [131] и диэлектрических измерений [20]. Полученные кривые выше температуры ФП были подогнаны кусочно-линейной функцией, которая задается выражением:

$$Y = \begin{cases} Y_0 & T \geq T_d \\ A + B * T + C * T^2 & T \leq T_d \end{cases} \quad (5.5.3)$$

В данном выражении  $T$  – температура,  $A, B, C$  и  $Y_0$  – параметры подгонки. На рис. 29 аппроксимация кривых выражением (5.5.3) представлена сплошной ломаной линией. Температура, при которой наблюдается перегиб линии, соответствует температуре  $T_d$ .

### 5.5.3. Сравнение величин дипольных моментов, полученных из ГВГ, аномалий упругих модулей и линейных деформаций в параэлектрической фазе

Как было упомянуто в разделе 2.1, сигнал ГВГ в параэлектрической фазе может быть связан с наличием локальной поляризации, согласно выражению (2.1.3). На наличие локальной поляризации  $P_d$  в параэлектрической centrosymmetric фазе могут также указывать отклонения упругого модуля  $C_{33}$ , согласно выражению (5.5.2). В разделе 5.4 на Рис.27 было продемонстрировано, что для всех



исследуемых кристаллов характерны отклонения линейных деформаций от высокотемпературного поведения ниже определенной температуры  $T_d$ . Как и в случае упругих модулей  $C_{33}$ , отклонения линейных деформаций начинают проявлять себя сильнее с увеличением содержания стронция.

Согласно [135, 136], линейная деформация определяется как:

$$\xi_{33}(T) = \frac{\Delta L}{L(T)} = \int \alpha(T) dT + \Delta\xi \quad (5.5.4)$$

В данном выражении  $\Delta\xi$  отражает аномальный вклад в линейную деформацию. Аномальный вклад в линейную деформацию, в свою очередь, обусловлен влиянием случайным образом ориентированных локальных электрических полей через эффект электрострикции [6]:

$$\Delta\xi \propto Q(T) * \langle P_d^2 \rangle \quad (5.5.5)$$

где  $Q(T)$  – коэффициент электрострикции.

Следовательно, температурные зависимости сигнала ГВГ, упругого модуля  $C_{33}$  и линейных деформаций в параэлектрической фазе могут быть выражены через величины дипольных моментов  $P_d$  и сравнены между собой.

При вычислении величин дипольных моментов из температурных зависимостей упругих модулей  $C_{33}$  и линейных деформаций было предположено, что коэффициент электрострикции слабо зависит от температуры, как в случае релаксора PMN [137]. Отклонения упругого модуля  $\Delta C_{33}$  и линейных деформаций  $\Delta\xi$  от их высокотемпературного поведения  $C_{33}(T \rightarrow +\infty)$  и  $\xi_{33}(T \rightarrow +\infty)$  были определены как:

$$\Delta C_{33}(T) = C_{33}(T) - C_{33}(T \rightarrow +\infty) \quad (5.5.6)$$

$$\Delta\xi_{33}(T) = \xi_{33}(T) - \xi_{33}(T \rightarrow +\infty) \quad (5.5.7)$$

В выражениях (5.5.6), (5.5.7)  $C_{33}(T \rightarrow +\infty)$  и  $\xi_{33}(T \rightarrow +\infty)$  являются аппроксимациями высокотемпературного поведения линейными функциями.

Данные аппроксимации были проведены с учетом температур  $T_d$ , определенных в разделе 5.5.2, как показано на Рис. 30 сплошными линиями.

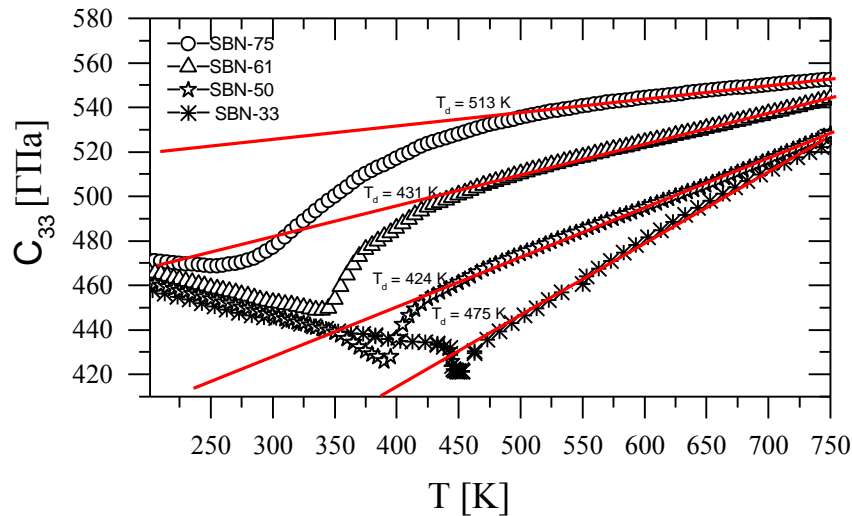


Рис. 30 Аппроксимация зависимостей упругих модулей  $C_{33}$  в пределе высоких температур с учетом температур  $T_d$ .

На Рис. 31 представлены температурные зависимости  $P_d(T)$ , полученные из сигнала ГВГ, аномалий упругого модуля  $\Delta C_{33}$  и  $\Delta \xi_{33}$  в логарифмическом масштабе. Для качественного сравнения, зависимости величин дипольного момента  $P_d(T)$ , полученные из аномалий упругого модуля  $\Delta C_{33}$  и  $\Delta \xi_{33}$ , были умножены на постоянные величины  $p_d^0$  так, чтобы в параэлектрической фазе они были совмещены с зависимостью  $P_d(T)$ , полученной из сигнала ГВГ. На Рис. 31 также приведены оцифрованные температурные зависимости спонтанной поляризации  $P_s(T)$ , взятые из [131]. Зависимости  $P_s(T)$  были нормированы на независимую от температуры величину  $p_s^0$ , так чтобы в сегнетоэлектрической фазе значения  $P_s(T)/p_s^0$  совпадали с зависимостью  $P_s(T)$ , полученной из сигнала ГВГ.

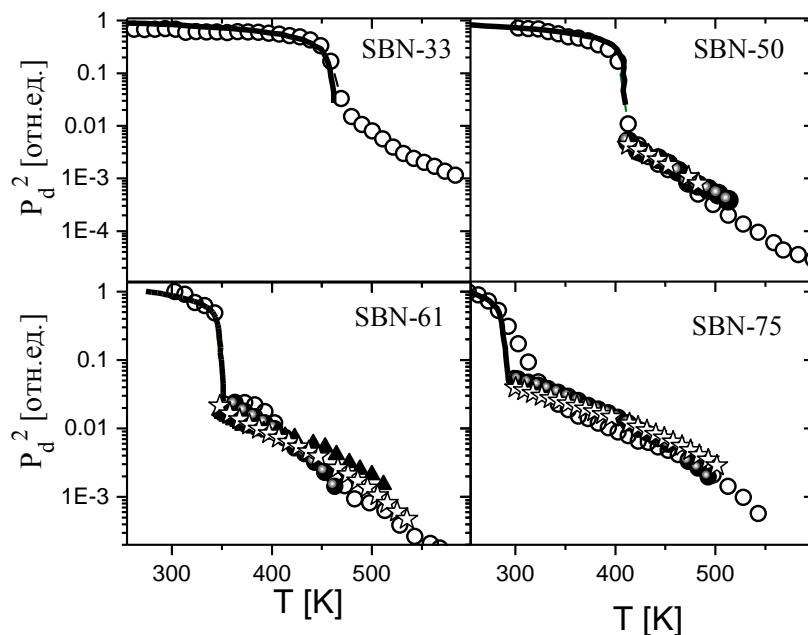


Рис. 31 Нормированные температурные зависимости величин  $P_d(T)$ , полученные из сигнала ГВГ (пустые кружки), аномалий  $\Delta C_{33}$  (закрашенные кружки), аномалий  $\Delta \xi_{33}$  (открытые звездочки), в параэлектрической фазе в кристаллах *SBN-33*, *SBN-50*, *SBN-61* и *SBN-75*. Сплошными линиями указаны нормированные зависимости спонтанной поляризации  $P_s(T)$  [131]. Закрашенными треугольниками указана зависимость  $P_d(T)$ , полученная из аномалий показателя преломления [6].

Рис. 31 демонстрирует, что во всех исследуемых кристаллах в сегнетоэлектрической фазе сигнал ГВГ ведет себя аналогично спонтанной поляризации. В параэлектрической фазе наблюдается хорошее согласование в поведении величин дипольных моментов, полученных из сигнала ГВГ, аномалий упругого модуля и линейных деформаций. Поскольку для кристалла *SBN-33* аномалии упругого модуля и линейных деформаций проявляются в узком температурном диапазоне вблизи температуры ФП, то для качественного сравнения величин  $P_d$  экспериментальных данных недостаточно.

Согласно [5,6], в релаксорах отклонение показателя преломления от высокотемпературного поведения в параэлектрической фазе указывает на наличие

ПНО. Для сравнения с величинами  $P_d$ , полученными в рамках настоящей работы, была оцифрована и построена температурная зависимость  $P_d$ , полученная для кристалла *SBN-61* из аномалий показателя преломления в [6]. Согласно данным на рис. 32, для кристалла *SBN-61* литературные данные хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными в настоящей работе.

Помимо этого, в случае кристаллов *SBN-61* и *SBN-75* можно выделить промежуточный температурный диапазон вблизи температуры ФП, как показано на Рис. 31. В этом диапазоне, в отсутствие макроскопической спонтанной поляризации величины локального дипольного момента  $P_d$ , полученные из сигнала ГВГ, наиболее вероятно, вызваны наличием относительно больших и долгоживущих полярных областей.

Таким образом, сравнение величин дипольных моментов  $P_d$ , извлеченных из сигнала ГВГ, и спонтанной поляризации из [131], показало, что сигнал ГВГ в сегнетоэлектрической фазе качественно описывает поведение макроскопической спонтанной поляризации. При этом, в параэлектрической фазе температурные зависимости величин локальных дипольных моментов  $P_d$ , полученных из сигнала ГВГ, аномалий упругого модуля  $\Delta C_{33}$  и линейных деформаций, хорошо согласуются между собой и описывают поведение дипольных моментов в локальных полярных областях, время жизни которых превышает 15 ps. Вблизи ФП в релаксорах *SBN-61* и *SBN-75* присутствуют короткоживущие относительно большие области.

В результате сравнения данных, полученных в настоящей работе методами ГВГ, РМБ, КРС, дилатометрии, и данных, полученных из диэлектрической спектроскопии [20] и измерений пирозлектрического коэффициента [131], был сделан вывод, что данные методы исследования позволяют описать температурную зависимость величин дипольных моментов в локальных полярных областях параэлектрической фазе.

## Глава 6. Результаты по исследованию порошков $BaTiO_3$ , подвергнутых негидростатическому прессованию и температурному отжигу при 1200 К

В настоящей главе представлены и обсуждены результаты исследования сигнала ГВГ и спектров КРС в широком диапазоне температур в кристалле  $BaTiO_3$ , непрессованном порошке и порошках  $BaTiO_3$ , подвергнутых негидростатическому прессованию, а также температурному отжигу при 1200 К. Приведена методика определения величин негидростатических механических напряжений, приложенных к порошку в аппарате с алмазными наковальнями. Описан метод определения ОМН в исследуемых образцах.

### 6.1. Определение величины приложенных негидростатических механических напряжений в аппарате с алмазными наковальнями

В работе [21] были проведены исследования порошков  $BaTiO_3$ , подвергнутых негидростатическому прессованию до 4 ГПа, в результате чего было продемонстрировано уширение ФП. Наибольший интерес представляет влияние высоких негидростатических механических напряжений на ФП. В настоящей работе для прессования порошков  $BaTiO_3$  под высокими негидростатическими механическими напряжениями (10 ГПа) использовался аппарат с алмазными наковальнями.

Как было описано в пункте 1.5.1, для определения величин приложенных давлений в аппарате с алмазными наковальнями, как правило, используется кристалл  $SrB_4O_7: Sm^{2+}$ , который помещается в ячейку аппарата вместе с исследуемым образцом. Известно, что линия люминесценции данного кристалла смещается под действием приложенных механических напряжений. По изменению позиции данной линии определяются величины приложенных механических напряжений, согласно выражению:

$$\sigma = A * \Delta\lambda_{0-0} * \frac{1+B*\Delta\lambda_{0-0}}{1+C*\Delta\lambda_{0-0}} \quad (6.1.1)$$

где  $\Delta\lambda_{0-0}$  – сдвиг линии люминесценции (нм),  $A$ ,  $B$ ,  $C$  – параметры, определяемые по шкале давления, полученной на рубине (ГПа / нм) [139].

Этот подход хорошо работает при гидростатических механических напряжениях. Однако, в случае негидростатического давления наблюдается изменение позиции линии люминесценции кристалла  $SrB_4O_7: Sm^{2+}$  в зависимости от точки вдоль оси X (см. рис.) [111]. Это означает, что величины приложенных механических напряжений в аппарате с алмазными наковальнями нельзя однозначно определить по сдвигу линии люминесценции кристалла  $SrB_4O_7: Sm^{2+}$ .

Для определения приложенных негидростатических механических напряжений использовалась линия КРС в алмазной наковальне. Возможность измерения приложенных механических напряжений по сдвигу линии КРС в алмазной наковальне было продемонстрировано ранее [138-140]. Известно, под нагрузкой алмазной наковальни механические напряжения распределяются вдоль оси Y (см. рис.) [141]. В связи с этим, в настоящей работе спектры КРС в алмазной наковальне были измерены в конфокальном режиме вблизи точки  $Y = 0$ . Эксперимент показал, что положение пика алмаза не зависит от положения точки вдоль оси X.

Для того, чтобы связать позицию линии КРС в алмазной наковальне и величину приложенных механических напряжений, был проведен эксперимент с гидростатическим давлением. Для этого, в ячейку с водой поместили кристалл  $SrB_4O_7: Sm^{2+}$ . Были измерены позиции линии КРС в алмазной наковальне и линии люминесценции кристалла  $SrB_4O_7: Sm^{2+}$  в зависимости от гидростатических механических напряжений. Согласно (6.6.1), по позиции линии люминесценции кристалла  $SrB_4O_7: Sm^{2+}$  были определены величины приложенных гидростатических механических напряжений.

На Рис. 32 представлен спектр КРС, измеренный в алмазной наковальне вблизи точки  $Y = 0$ , при 6 ГПа в диапазоне частот от 1320 до 1370  $cm^{-1}$  при комнатной температуре.

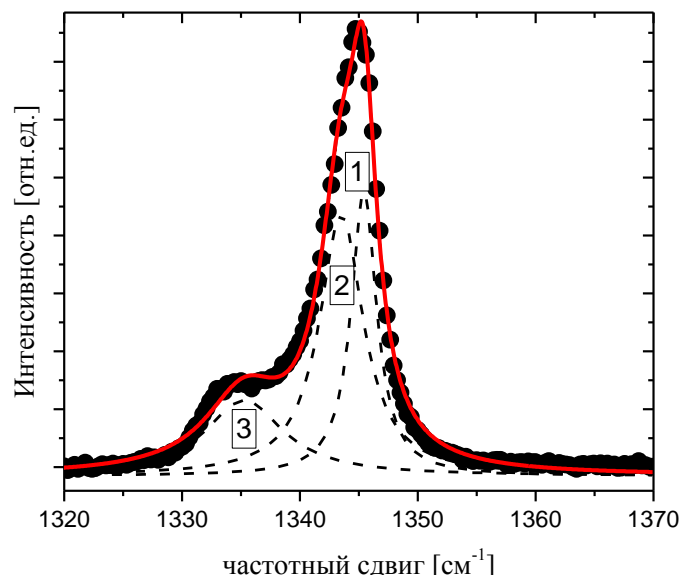


Рис. 32 Пик КРС, измеренный в алмазной наковальне вблизи точки  $Y = 0$  при давлении 6 ГПа при комнатной температуре. Сплошной линией указана подгонка пика КРС суммой трех контуров функции Лоренца. Пунктиры соответствуют контурам функции Лоренца №1, № 2 и № 3.

Известно, что в ненапряженном состоянии в спектре КРС алмаза наблюдается пик на частоте  $1332 \text{ см}^{-1}$  [141]. Он является трижды вырожденным и под действием высоких давлений может расщепиться на три линии [142], как это показано на рис. 32 пунктирами. В результате разложения пика КРС, измеренного в алмазной наковальне под давлением, на три контура функции Лоренца, были получены позиции линий № 1, № 2 и № 3. Полученные позиции относительно позиции пика КРС в ненапряженном алмазе ( $1332 \text{ см}^{-1}$ ) в зависимости от приложенных гидростатических механических напряжений показаны на Рис.33.

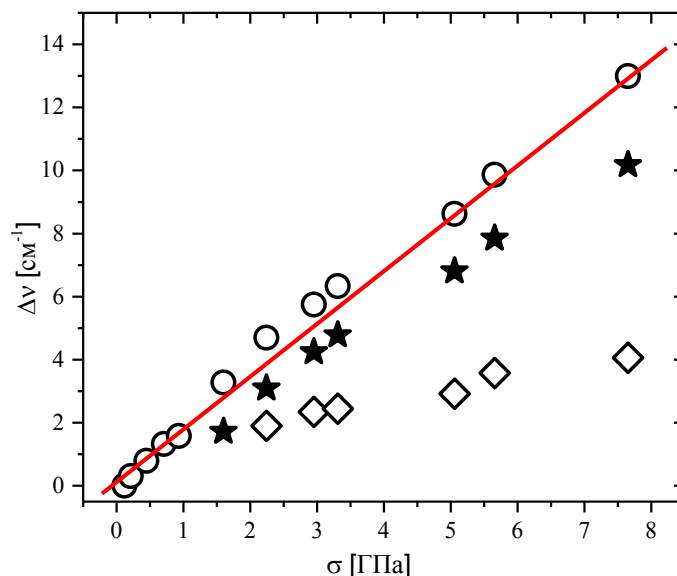


Рис. 33 Позиции трех линий КРС, полученные в результате подгонки суммой трех контуров функции Лоренца, относительно позиции линии КРС в ненапряженном алмазе, в зависимости от приложенных гидростатических механических напряжений: кружки – линия № 1, звездочки – линия № 2, ромбы – линия № 3.

На Рис. 33 показано, что позиции линий № 1, № 2 и № 3 линейно увеличиваются с увеличением приложенных гидростатических механических напряжений.

Схожее поведение пика КРС в алмазной наковальне, как показано на Рис. 33, также наблюдалось в негидростатическом эксперименте. Для этого в ячейку помещался исследуемый образец без добавления напорной жидкости. Была также получена линейная зависимость позиций линий № 1, № 2 и № 3, на которые можно разложить пик КРС в алмазной наковальне.

Поскольку линия № 1 наблюдается в широком диапазоне температур, то зависимость ее позиции использовалась для калибровки величин приложенных механических напряжений. Данная зависимость была подогнана линейной функцией:

$$\Delta\nu \approx \xi * \sigma, \quad (6.1.2)$$

где  $\xi = 1.7 \text{ [cm}^{-1}\text{/ГПа]}$ .



Таким образом, величины приложенных негидростатических напряжений были определены по сдвигу линии КРС в алмазной наковальне, согласно (6.1.2).

## 6.2. Результаты по исследованию температурных зависимостей сигнала ГВГ, измеренного с высоким спектральным разрешением

Сигнал ГВГ с высоким спектральным разрешением был измерен в диапазоне температур от 200 – 700 К в образцах:

S1- кристалле  $BaTiO_3$

S2-непрессованном порошке  $BaTiO_3$

S3- порошке  $BaTiO_3$ , прессованном под негидростатическим давлением 10 ГПа в аппарате с алмазными наковальнями

S4 – образец S3, оттоженный при 1200 К.

На Рис. 34 представлены температурные зависимости интенсивности сигнала ГВГ в логарифмическом масштабе для исследуемых образцов  $BaTiO_3$ . Каждая зависимость была нормирована на максимальное значение интенсивности сигнала ГВГ в сегнетоэлектрической фазе.

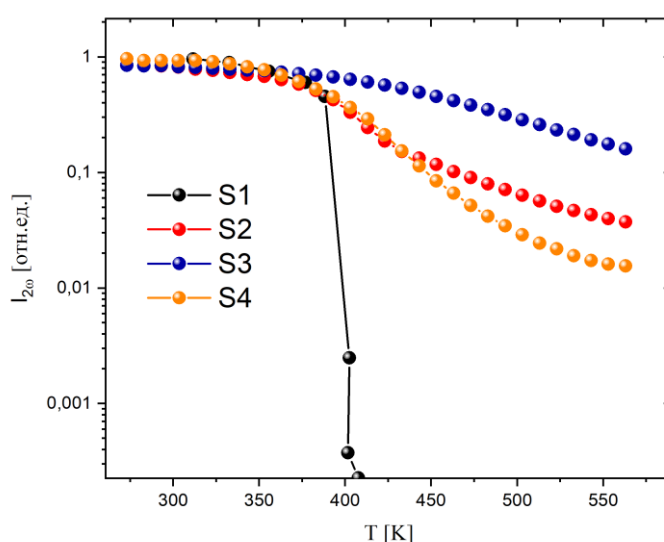


Рис. 34. Температурные зависимости интегральной интенсивности сигнала ГВГ, нормированные на максимальное значение интенсивности ГВГ в сегнетоэлектрической фазе, для образцов S1, S2, S3, S4.

Согласно [143], в кристалле  $BaTiO_3$  при  $T = 393$  К происходит переход из тетрагональной сегнетоэлектрической в кубическую параэлектрическую фазу первого рода. Как видно на рис.34, в кристалле  $BaTiO_3$  (S1) сигнал ГВГ отражает типичное поведение для ФП первого рода. В образцах S2, S3 и S4 при увеличении температуры наблюдается монотонное уменьшение сигнала ГВГ, что указывает на приближение к ФП. При этом в образце S3 существенное изменение сигнала ГВГ не наблюдается, что означает, что ФП не происходит вплоть до 600 К.

Согласно [110], после негидростатического прессования в образце могут оставаться механические напряжения, которые могут привести к возникновению статических локальных электрических полей.

### 6.2.1. Определение величины ОМН

Как было описано в пункте 4.1.1, при комнатной температуре для спектра КРС  $BaTiO_3$  характерна узкая  $E(TO)$  линия вблизи  $307$   $cm^{-1}$ . Данная линия сдвигается под действием механических напряжений.

В порошке  $BaTiO_3$ , помещенном в аппарат с алмазными наковальнями, были измерены спектры КРС одновременно при приложении негидростатических механических напряжений. Была получена зависимость сдвига позиции  $E(TO)$  линии в напряжённом порошке  $\nu_\sigma$  относительно позиции линии в ненапряжённом порошке  $\nu_0$  от величины приложенных негидростатических механических напряжений (Рис. 35).

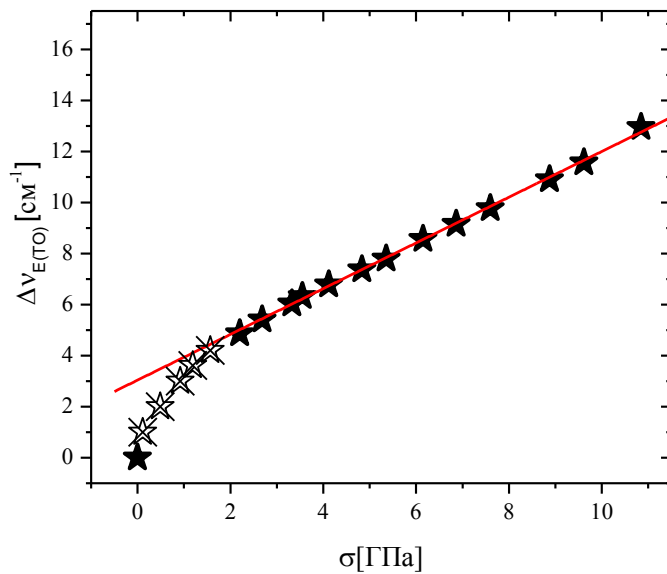


Рис. 35. Зависимость сдвига позиции E(TO) линии  $\Delta\nu_{307} = \nu_{\sigma} - \nu_0$  от величины приложенных негидростатических механических напряжений, определенной согласно (6.1.2). Пустыми символами указаны предполагаемые значения сдвига позиции E(TO) линии.

Сдвиг позиции E(TO) линии КРС был однозначно определен при приложенных негидростатических механических напряжениях выше 2 ГПа. Согласно данным, представленным на Рис. 35, данная зависимость может быть описана линейной функцией:

$$\Delta\nu_{E(TO)} \approx 0.9 * \sigma \quad (6.1.3)$$

Выражение (6.1.3) описывает связь позиции E(TO) линии с величиной механических напряжений. Зная позицию E(TO) линии готового образца  $BaTiO_3$ , с помощью выражения (6.1.2) можно оценить величины ОМН.

В порошке  $BaTiO_3$ , прессованном при 10 ГПа (S3), при комнатной температуре  $\Delta\nu_{E(TO)} = 1.67 \text{ см}^{-1}$ . Следовательно, в данном образце величина ОМН составляет 1.85 ГПа. В отожжённом образце S3,  $\Delta\nu_{E(TO)} = 0$ . Это указывает на то, что температурный отжиг при 1200 К порошка  $BaTiO_3$ , прессованного под давлением 10 ГПа, полностью снимает ОМН.

### 6.3. Результаты по исследованию спектров КРС в зависимости от температуры и ОМН

Были измерены спектры КРС в диапазоне частот от 80 до 550  $\text{см}^{-1}$  в образцах S1, S2, S3, S4 в диапазоне температур от 220 до 900 $^{\circ}\text{C}$ . Также был измерен порошок  $\text{BaTiO}_3$ , непосредственно находящийся под давлением выше 5 ГПа в аппарате с алмазными наковальнями (S5).

На рис. 36 представлены спектры КРС в представлении спектральной плотности  $I_n = \frac{I(\omega)}{\omega(n+1)}$  в зависимости от температуры для образцов S1, S2, S3, и S5. В образце S4 спектры КРС в зависимости от температуры аналогичны спектрам КРС в образце S2 и не представлены на Рис.36. Для наглядности для каждого исследуемого образца спектры КРС были смещены по вертикали относительно друг друга. Вертикальные пунктирные линии указывают на позиции E(TO) линии в спектрах КРС.

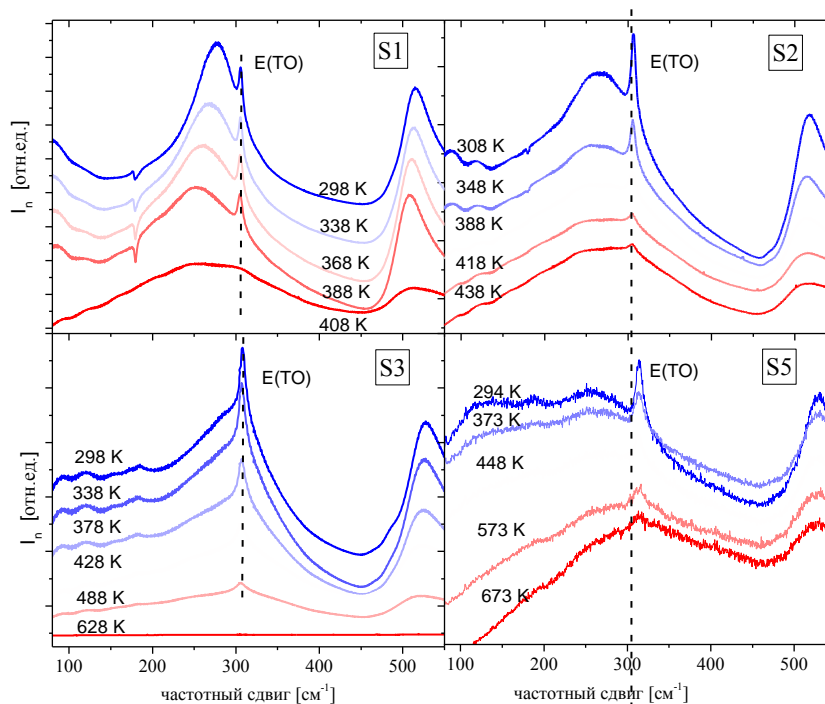


Рис. 36 Спектры КРС при различных температурах для образцов S1, S2, S3 и S5.

Пик КРС около 307  $\text{см}^{-1}$  соответствует рассеянию на E (TO) фононах. Широкие линии КРС около 270  $\text{см}^{-1}$  и 510  $\text{см}^{-1}$  относятся к  $A_1$  фононам [145]. Узкая

однородно уширенная E(TO) линия около  $307 \text{ см}^{-1}$  является наиболее перспективной для изучения локальных свойств образцов  $BaTiO_3$ . К тому же, E(TO) линия в спектре КРС является «индикатором» тетрагональной фазы, поскольку она запрещена в кубической фазе, согласно правилам отбора.

Рис.37 демонстрирует, что в кристалле  $BaTiO_3$  E(TO) линия отсутствует в спектрах КРС при температуре 408 К. Это соответствует тому, что при данной температуре происходит переход из тетрагональной в кубическую фазу. В непresseованном порошке и порошках  $BaTiO_3$ , подвергнутых негидростатическому прессованию, а также температурному отжигу при 1200 К, E(TO) линия наблюдается при температурах выше 400 К. Это указывает на нарушение локальной симметрии образцов.

Можно ожидать, что интегральная амплитуда E(TO) линии КРС  $I_{E(TO)}$  отражает нарушение средней локальной симметрии образца. Для определения интенсивности  $I_{E(TO)}$  каждый спектр КРС при фиксированной температуре был нормирован на интеграл в диапазоне частот от  $80$  до  $550 \text{ см}^{-1}$ . Из спектров КРС был вычтен сигнал, аппроксимированный данным полиномом, как показано на Рис.37 (a). Пики в скорректированных таким образом спектрах КРС (Рис. 37 (b)) были подогнаны функцией Фойгта. Ширина функции Гаусса была фиксирована и составляла  $1 \text{ см}^{-1}$ . В результате данной подгонки были получены позиция  $\Delta\nu_{E(TO)}$  и FWHM E(TO) линии

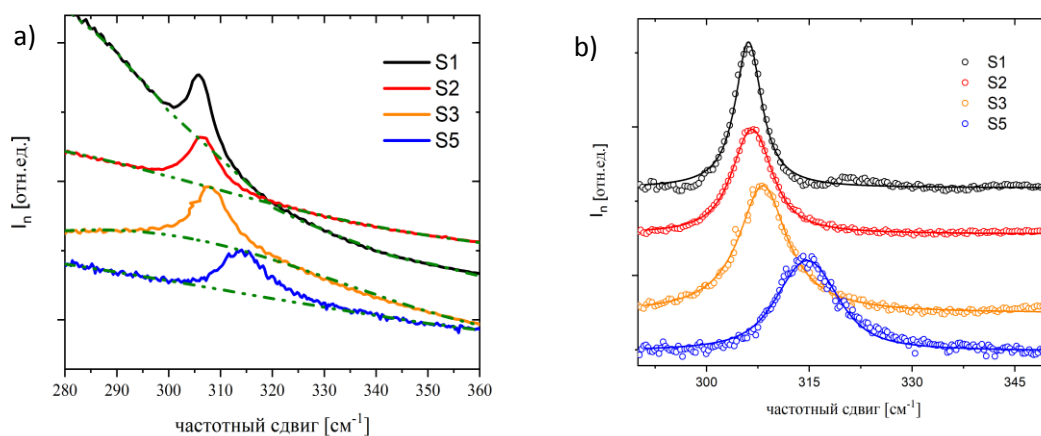


Рис. 37 а) Спектры КРС при комнатной температуре вблизи E(TO) линии для образцов S1, S2, S3 и S5.

### 6.3.1. Температурные зависимости позиции и FWHM E(TO) линии КРС в зависимости от механических напряжений

Температурные зависимости  $\Delta\nu_{E(TO)}$  и его во всех исследуемых образцах показаны на Рис. 38.

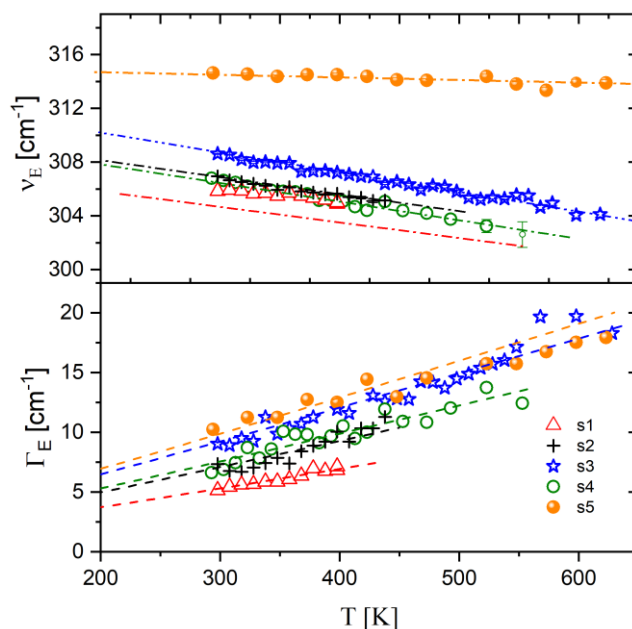


Рис.38 Температурные зависимости позиции и ширины E(TO) линии при атмосферном давлении для образцов S1, S2, S3, S4 и S5.

Как видно на Рис.38, для всех исследуемых образцов позиция E(TO) линии КРС уменьшается с ростом температуры, в то время как ее ширина увеличивается. При этом, образец S5 показывает практически не зависящее от температуры поведение  $\Delta\nu_{E(TO)}$ .

### 6.3.2. Температурные зависимости интенсивности E(TO) линии КРС

На Рис.39 представлены температурные зависимости  $I_{E(TO)}$ , нормированные на значение  $I_{E(TO)}$  при низкой температуре.

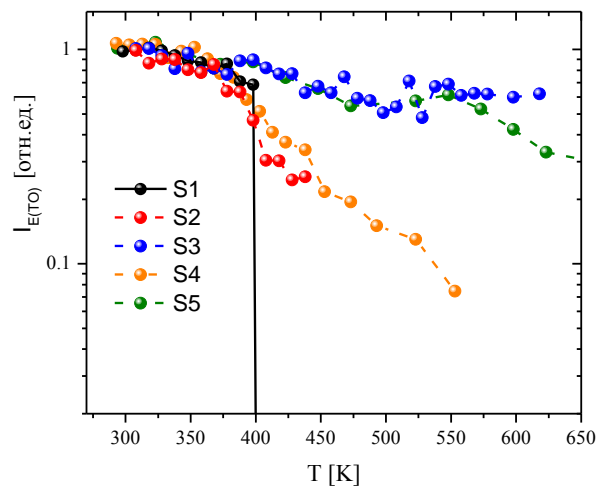


Рис. 39 Температурные зависимости  $I_{E(TO)}$  для образцов S1, S2, S3, S4 и S5.

В кристалле (S1) показано, что интенсивность E(TO) линии резко падает при  $T_m = 400$  К, то есть E(TO) линия исчезает. Это соответствует переходу из тетрагональной в кубическую фазу. В образцах S2, S3, S4, S5 E(TO) линия наблюдается при температурах, значительно превышающих  $T_m$  в кристалле. Стоит отметить, что интенсивности E(TO) линии в порошке после прессования под давлением 10 ГПа, и порошке, находящегося под давлением 10 ГПа в аппарате с алмазными наковальнями, в зависимости от температуры ведут себя одинаково.

#### 6.4. Обсуждение результатов

В результате исследования сигнала ГВГ в непрессованном порошке и порошках, подвергнутых негидростатическому прессованию при высоких механических напряжениях, а также температурному отжигу при 1200 К, было показано, что с увеличением температуры сигнал ГВГ уменьшается. При этом, как было показано на Рис. 34, в кристалле наблюдается резкий скачок сигнала ГВГ. Данный экспериментальный факт указывает на ФП. В порошке, прессованном при негидростатических механических напряжениях 10 ГПа, ФП не происходит вплоть до 600 К. Это обусловлено наличием ОМН, которые приводят к возникновению локальных электрических полей. Данный экспериментальный факт отличается от результатов, полученных в порошках  $BaTiO_3$ , подвергнутых гидростатическому прессованию. Согласно [145-148], при гидростатическом давлении фазовый переход сдвигается в сторону кубической (параэлектрической) фазы.

Было показано, что температурный отжиг при 1200 К в течение 10 часов порошка, прессованного при негидростатических механических напряжениях 10 ГПа, полностью снимает ОМН. Это согласуется с данными по зависимости сдвига позиции E(TO) линии от длительности отжига при температуре 1200 К [111].

В результате изучения спектров КРС в зависимости от температуры и механических напряжений было получено, что для образцов S1-S4 E(TO) линия уширяется, и ее частота уменьшается с увеличением температуры. При этом, в порошке, находящемся под давлением в аппарате с алмазными наковальнями в момент проведения измерений, позиция E(TO) линия не изменяется, в то время как ее ширина увеличивается с увеличением температуры (Рис.38).

Уширение E(TO) линии может быть обусловлено как дефектами так и ангармонизмом. Трехфононное ангармоническое взаимодействие предсказывает поведение, описываемое уравнение Клеменса (2.2.5). В случае достаточно высоких температур, когда  $T \gg \frac{h\nu_{E(TO)}}{2ck_B} \gg 1$  уравнение (2.2.5) соответствует линейному температурному поведению:

$$\Gamma_E(T) = \frac{2\gamma_0ck_B}{\nu_{E(TO)}h}T + \gamma_0 \quad (6.1.4)$$

Стоит также отметить, что уравнение (6.1.4) применимо к любому материалу с однородно уширенной линией КРС: оно использовалось для описания температурной зависимости ширины узкой линии КРС в алмазе с примесями азота [149].

Для всех образцов  $BaTiO_3$  температурные зависимости  $\nu_{E(TO)}(T)$  и его  $\Gamma_E(T)$ , представленные на Рис. 38, можно описать с помощью линейной функции:  $A \cdot x + B$ . На Рис. 38 описание линейной функцией отображено пунктирными линиями. Видно, что рассмотренный температурный интервал соответствует случаю уравнения (6.1.4). Это подтверждает, что трехфононный ангармонизм ответственен за температурную зависимость  $\Gamma_E(T)$  для всех исследуемых образцов  $BaTiO_3$ . Параметры подгонки представлены в таблице 1.



№	Образец	$\nu_{E(TO)}$ , ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\gamma_0$ , ( $\text{cm}^{-1}$ )
S1	Кристалл	309.5	1.9
S2	Непрессованный порошок	311	2.5
S3	Прессованный порошок под давлением 10 ГПа	313	3.3
S4	Порошок S3, отожженный при 1200 К	310.5	2.7
S5	Порошок в алмазной давилке под давлением выше ГПа	317.5	3.6

Таблица 1

Хорошее описание  $\Gamma_E(T)$  формулой Клеменса указывает на то, что причиной уширения линии является ангармонизм E (TO) фононов. Уширение линии зависит от механических напряжений, как это видно на примере образцов S3 и S5.

Согласно данным представленным на Рис.38 и в таблице 1, во всех исследуемых образцов меняется не только параметр ангармонизма (константа), но и наклон. Изменение параметра ангармонизма может быть связано с электрон-фононным взаимодействием, которое, в частности, приводит к появлению асимметрии линии КРС [150, 151]. Однако, в случае образцов  $BaTiO_3$  E(TO) линия симметрична. В [152] было показано, что изменение параметра ангармонизма при одинаковом наклоне обусловлено наличием дефектов. Уширение E(TO) линии возможно из-за дефектов, создаваемых в результате негидростатического прессования. Данные дефекты изменяют параметр ангармоничности. Возможное влияние этих дефектов на неоднородное уширение в духе [152] или на пространственное распределение фононных частот не проявляется в  $\Gamma_E(T)$ , так как в этом случае должен появиться еще не зависящий от температуры член уравнению (1). Таким образом, основной эффект для уширения E(TO) линии связан с изменением ангармонизма.

Изучение интенсивности  $E(ТО)$  линии в зависимости от температуры показало, что с увеличением температуры интенсивность данной линии уменьшается. В кристалле  $E(ТО)$  линия резко исчезает при ФП. Стоит отметить, что температурное поведение интенсивности  $E(ТО)$  линии схоже с поведением сигнала ГВГ. Для наглядности, на рис. 40 представлены нормированные температурные зависимости  $I_{E(ТО)}(T)$  и  $I_{2\omega}(T)$  для всех исследуемых образцов. Сплошными линиями указаны температурные зависимости  $I_{2\omega}(T)$ , пустыми кружками -  $I_{E(ТО)}(T)$ .

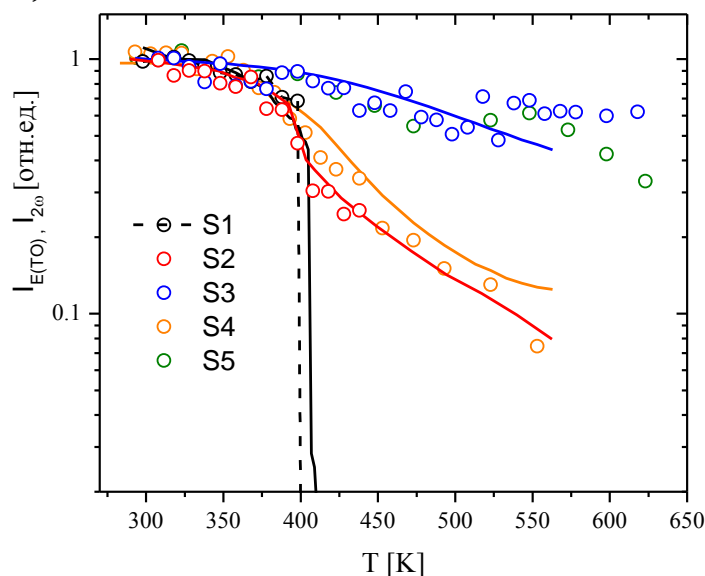


Рис.40 Температурные зависимости  $I_{E(ТО)}(T)$  (пустые кружки) и  $I_{2\omega}(T)$  (сплошные линии) для исследуемых образцов S1, S2, S3, S4, S5.

Сравнение экспериментальных данных  $I_{E(ТО)}(T)$  и  $I_{2\omega}(T)$  демонстрирует хорошее соответствие между ними для всех исследуемых образцов. Поскольку сигнал ГВГ в centrosymmetric параэлектрической фазе отражает локальные неcentrosymmetric области, то поведение  $I_{E(ТО)}(T)$  описывает температурную зависимость среднего дипольного момента, флуктуирующего в локальных областях с нарушением симметрии.

## Закключение

На основе данных, полученных в результате исследования кристаллов *SBN-100x* различного химического состава и прессованных порошков  $BaTiO_3$  с помощью методов КРС, РМБ, ГВГ, в том числе дилатометрического метода, были сделаны следующие выводы:

1. Температурные зависимости сигнала генерации второй оптической гармоники, упругого модуля, измеренного в геометрии рассеяния  $Z(XX)\bar{Z}$ , и линейных деформаций в кристаллах *SBN-100x* одинаково описываются температурно-зависимым дипольным моментом в локальных нецентросимметричных областях.
2. В семействе кристаллах *SBN-100x* показано, что центральный пик в спектрах КРС характеризует релаксационный процесс со множеством времен релаксации.
3. В порошках  $BaTiO_3$  показано, что негидростатические механические напряжения приводят к сдвигу температуры ФП в область высоких температур. Величины ОМН, ответственных за изменение свойств порошка, оценены по сдвигу E(TO) линии КРС.
4. Интегральная интенсивность E(TO) линии в спектрах КРС  $BaTiO_3$  описывается температурно-зависимым дипольным моментом в локальных статических областях, аналогично сигналу ГВГ.

## Список цитируемой литературы.

1. Лайнс М.Е..Сегнетоэлектрики и родственные им материалы/ Лайнс М.Е, Гласс А.М. - Мир.: Москва, 1981.-21с.
2. Исупов В.А. Природа физических явлений в сегнеторелаксорах/ Исупов В.А.// ФТТ – 2003. – V. 45 (№6).- p.1056.
3. Bokov A. A. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure/ Bokov A. A , Ye, Z.-G.// J. Mater. Science – 2006.- V. 41.- pp. 31–52.
4. Burns G.L. Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ /Burns G.L., Dacol F.H.// Solid State Communications- 1983. – V. 48. - pp.853-856.
5. Burns G.L. Index of refraction in ‘dirty’ displacive ferroelectrics/ Burns G.L., Scott B.A. //Solid State Comm. - 1973. –V. 43 - pp. 423-426.
6. Bhalla A. S. Measurements of strain and the optical indices in the ferroelectric  $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$ : Polarization effects/ Bhalla A. S., Guo R., Cross L. E., Burns G.L., Dacol F.H., Neurgaonkar R. R.// Phys. Rev. B – 1987. – V. 36. - p. 2030.
7. Lushnikov S. G. Anomalous dispersion of the elastic constants at the phase transformation of the  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  relaxor ferroelectric/ Lushnikov S. G., Fedoseev A. I., Gvasaliya S. N., Kojima S. // Phys. Rev. B.- 2008.- V. 77. - p. 104122.
8. Smolenskii G.A. Physical phenomena in ferroelectrics with diffused phase transition/ Smolenskii G.A. //J. Phys. Soc. Jpn. – 1970. – V. 28.- p. 26.
9. Glinchuk M. D. A random field theory based model for ferroelectric relaxors/ Glinchuk M. D., Farhi R.// J. Phys.: Condens Matter.- 1996.- V.8,- p. 6985.
10. Yoshida M., Tem observation of polar domains in relaxor ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ / Yoshida M., Mori S., Yamamoto N., Uesu Y., Kiat J. M.// Ferroelectrics.- 1998.- V. 217.- pp. 327-333.
11. Shvartsman V. V. Domain structure of  $0.8\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.2\text{PbTiO}_3$  studied by piezoresponse force microscopy/ Shvartsman V. V., Kholkin A. L.//Phys. Rev. B. - 2003. – V. 69. - p. 4102.

12. Vakhrushev S. B., Naberezhnov A. A., Dkhil B., Kiat J.-M., Shwartsman V.V., Kholkin A. L., Dorner B., Ivanov A. in *Fundamental Physics of Ferroelectrics*, 2003, edited by Peter K. Davies and David J. Singh, AIP Conf. Proc. (AIP, New York), 2003 – V. 677. - p. 740.
13. Dulkan E. BaTiO<sub>3</sub> crystals from acoustic emission study/Dulkan E., Petzelt J., Kamba S., Mojaev E., Roth V.// *Appl. Phys. Lett.*- 2010.- V. 97. -p. 032903.
14. Ko J.-H. Precursor dynamics in the ferroelectric phase transition of barium titanate single crystals studied by Brillouin light scattering/ Ko J.-H., Kim T. H., Roleder K., Rytz D., Kojima S.// *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 84.- p. 094123.
15. KO J.-H. Comparison of Acoustic Properties between Ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub> Single Crystals/ KO J.-H., KIM T. H., TSUKADA S., KOJIMA S., KOO T.-Y.// *Ferroelectrics.* – 2011. – V. 420. - pp. 66–70.
16. Takagi M. Anomalous birefringence of cubic BaTiO<sub>3</sub>./Takagi M., Ishidate T.//*Solid State Commun.*- 2000. –V. 113. – p.423.
17. Lines M. E. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*/ Lines M. E., Glass A. M.- Clarendon: Oxford. -1977.
18. Shen Y. R.. *The Principles of Nonlinear Optics*/ Shen Y. R.. - New York: Wiley, 1984.
19. Cummins H. Z. *Light Scattering Near Phase Transitions*/ Cummins H. Z., Levanyuk A. P.. - Amsterdam: North-Holland, 1983.
20. Lukasiewicz T. Strontium–barium niobate single crystals, growth and ferroelectric properties/ Lukasiewicz T., Swirkowicz M.A., Dec J., Hofman W., Szyrski W.// *J. Cryst. Growth.* – 2008.- V. 310 (№7-9). - p.1464.
21. Pugachev A. M. Relaxor-like features in pressure-treated barium titanate powder/ Pugachev A. M., Kovalevsky V. I., Malinovsky V. K., Borzdov Yu. M., Surovtsev N. V.// *Appl. Phys. Lett.*- 2015. –V. **107** (№10). - p.102902.
22. Блистанов А.А. «Акустические кристаллы»/ Блистанов А.А., Брондаренко В.С., Переломова Н.В., Стрижевская Ф.Н., Чкалова В.В., Шаскольская М.П.. -Наука ,1982 - стр. 310.329,452.

23. Tagantsev A. K.. Vogel-Fulcher Relationship for the Dielectric Permittivity of Relaxor Ferroelectrics/ Tagantsev A. K.// Phys.Rev.Let. – 1994. – V. 72 (№7). -pp. 1100-1103.
24. Kleemann W.. The relaxor enigma – charge disorder and random field in ferroelectrics/ Kleemann W.// J. Mater. Sci. – 2006. – V. 41 (№1). - p.129.
25. Fu D. Relaxor  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ : A Ferroelectric with Multiple Inhomogeneities./ Fu D., Taniguchi H., Itoh M., Koshihara S., Yamamoto N., Mori S.// Phys. Rev. Lett. – 2009. – V. 103. - p. 207601.
26. Westphal V. Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the "relaxor" ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ // Westphal V. Kleemann W., Glinchuk M. D.. Phys. Rev. Lett.- 1992. –V. 68. - p.847.
27. Imry Y. Random-Field Instability of the Ordered State of Continuous Symmetry./ Imry Y., Ma S. //Phys. Rev. Lett. – 1975. – V. 35 - p. 1399.
28. Viehland D. The glassy behavior of relaxor ferroelectrics/ Viehland D., Wuttig M., and Cross L. E.//Ferroelectrics. – 1991.-V. 120. - pp.71-77.
29. Isupov V.A.. Nature of physical phenomena in ferroelectric relaxors./ Isupov V.A.// Phys.Sol.State. - 2003. – V. 45. - pp. 1107-1111.
30. Randall C A. Classification and Consequences of Complex Lead Perovskite Ferroelectrics with Regard to B–Site Cation Order./ Randall C A., Bhalla A. S., Shrout T. R.,Cross L. E.// Journal of Materials Research. -1990.- V 5(№ 04). -pp.829 – 834.
31. Toulouse J.. The Three Characteristic Temperatures of Relaxor Dynamics and Their Meaning/ Toulouse J.// Ferroelectrics. – 2008. –V. 369. -pp. 203–213.
32. Korshunov O. Yu. Thermooptical study of precursor polarization in ferroelectrics with diffuse phase transitions./ Korshunov O. Yu., Markovin P. A., and Pisarev R. V.// Ferroelect. Lett. Sect. – 1992. – V.13. - p.137.
33. Lehnen P. Phase transitions in  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$ : II. Linear birefringence studies of spontaneous and precursor polarization/ Lehnen P., Kleemann W., Woike Th., Pankrath R.// Eur. Phys. J. B. – 2000. –V. 14. –p. 637.

34. Cross L.E. Relaxor ferroelectrics/ Cross L.E.// *Ferroelectric*. – 1987. –V. 76. -pp. 241-267.
35. Bhalla A. S. Study of the glassy polarization phase in the tungsten bronze family by measurements of strain, optical indices, and polarization./ Bhalla A. S., Guo R., Cross L. E., Burns G., Dacol F. H., Neurgaonkar R. R.// *Ferroelectric*. – 1990. –V.106. - pp. 161-162.
36. Wongsanenmai S. Thermal expansion measurements in the relaxor ferroelectric PIN–PT system/Wongsanenmai S., Yimmirun R., Ananta S., Guo R., Bhalla A. S.// *Materials Letters*. – 2008. – V. **62** - pp. 352-356.
37. Zhao J. Neutron diffraction study of electrostrictive coefficients of prototype cubic phase of relaxor ferroelectric/ Zhao J., Glazounov A.E., Zhang Q.M., Toby B.// *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V. 72. - p.1048.
38. Smolenskii G.A. Brillouin scattering in ferroelectrical  $\text{Pb}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$ ./ Smolenskii G.A., Prokhorova S.D., Siny I.G., Chernysheva E.O.// *Ferroelectrics*. – 1976. –V.12- p. 137.
39. Kojima S. Micro-Brillouin Scattering of Relaxor Ferroelectrics with Perovskite Structure./ Kojima S., Tsukada S.// *Ferroelectrics*. – 2010 –V. 405.- pp. 32–38.
40. Kojima S. Broadband gigahertz dynamics of relaxor ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$  single crystal probed by Brillouin scattering./ Kojima S., Tsukada S., Hidaka Y., Bokov A. A., Ye Z.-G. // *J. Appl. Phys.* – 2011 –V. **109**.- p.084114.
41. Shabbir G. Acoustic properties of  $(\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$  relaxor ferroelectric ceramics studied by Brillouin scattering./ Shabbir G., Ko J.-H., Kojima S. // *Appl. Phys. Lett.*- 2003- V. **82** - p. 4696.
42. Gorouya Y. Central peaks and Brillouin scattering in uniaxial relaxor single crystals of  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ./ Gorouya Y., Ko J.-H., Kojima S. // *Phys. Rev. B*. - 2002- V. **66** -p. 184301.

43. La-Orauttapong D. Neutron scattering study of the relaxor ferroelectric  $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ . / La-Orauttapong D., Toulouse J., Ye Z.-G, Chen W., Erwin R., Robertson J. L. // *Phys. Rev. B* – 2003 –V. 67 – p.134110.
44. Kirsch B. Local polarization in plzt with diffuse phase transition. / Kirsch B., Schmitt H., Müser H. E. // *Ferroelectrics* -1986 –V. **68** - pp.275-280.
45. Viehland D. Deviation from Curie-Weiss behavior in relaxor ferroelectrics. / Viehland D., Jang S. J., Cross L. E., Wuttig M. // *Phys. Rev. B.* -1992- V. **46** -p.8003.
46. Malinovsky V. K. Central peak in Raman spectra of ferroelectric KDP and DKDP crystals/ Malinovsky V. K., Pugachev A. M., Surovtsev N. V. // *Ferroelectrics.* – 2009 –V. 379 (№1) - p.43.
47. Malinovsky V. K. Low-frequency Raman scattering study of the ferroelectric phase transition in the DKDP crystal/ Malinovsky V. K., Pugachev A. M., Surovtsev N. V. // *Phys. Solid State.*- 2008- V. 50 (№ 6) – p. 1137.
48. Malinovsky V. K. Low frequency Raman scattering in  $\text{BaTiO}_3$  crystal/ Malinovsky V. K. Pugachev A. M., Popova V. A., Surovtsev N. V., Kojima S. // *Ferroelectrics.* – 2013- V. 443 (№ 1) - p. 124.
49. Surovtsev N. V. Specific features of the central peak in the Raman spectra of a lithium niobate crystal/ Surovtsev N. V., Pugachev A. M., Malinovsky V. K. // *Phys. Solid State.* – 2006- V. 48 (№ 6) - p.1094.
50. Kuznetsov A. G. Salient properties of Raman central peak in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  crystals/ Kuznetsov A. G., Malinovsky V. K., Pugachev A. M., Surovtsev N. V. // *Ferroelectrics.* – 2007 –V. 348 (№1) –p.177.
51. Debye P. *Polar Molecules*/ Debye P. - Dover, New York. 1945
52. Malinovsky V. K. Study of the central peak in Raman spectra of *SBN* crystals/ Malinovsky V. K., Pugachev A. M., Surovtsev N. V. // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* – 2010.- V.74 - pp 1231–1234.



53. Ko J.-H. Intrinsic and extrinsic central peaks in the Brillouin light scattering spectrum of the uniaxial ferroelectric relaxor  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ / Ko J.-H., Kojima S. // Appl. Phys. Lett.-2007 –V. 91 (№ 8) - p.082903.
54. Jiang F. M. Central peaks and Brillouin scattering in uniaxial relaxor single crystals of  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ / Jiang F. M., Ko J.-H., Kojima S. // Phys. Rev.B.- 2002 -V. **66** - p. 184301.
55. Kuok M.H. Hypersonic frequency softening and relaxation in relaxor ferroelectric  $0.8\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.2\text{PbTiO}_3$ / Kuok M.H., Ng S.C., Fan H.J., Iwata M., Ishibashi Y. // Solid State Communications -2001- V. **118**- pp. 169-172.
56. Nakata Y. Dynamical slowing down of polar nanoregion in relaxor-based ferroelectric  $0.89\text{Pb}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-0.11\text{PbTiO}_3$ / Nakata Y., Tsujimi Y. // Appl. Phys. Lett.- 2006- V. **89** –p. 022903.
57. Liberts G.V. SHG investigations in the paraelectric phase of perovskite type ferroelectrics/ Liberts G.V., Fritsberg V.Y. // Applied Research. – 1981- V. **67** (№ 1)- p. K81-K84.
58. Pavel M. Polar clusters in relaxor  $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  revealed by second harmonic generation/ Pavel M., Rychetsky I., Petzelt J. // J. Appl.Phys.- 2001- V. 89- p. 5036.
59. Pugachev A.M. Second harmonic generation study of local polar inhomogeneities in  $\text{Pb}_3(\text{MgNb}_2)\text{O}_9$ . / Pugachev A.M., Kovalevskii V.I., Malinovskii V.K., Malitskaya M.A., Raevskaya S.I., Raevskii I.P., Surovtsev N.V. // Physics of the Solid State- 2015- V. **57** (№ 3)- pp. 472–475.
60. Maker P. D. Spectral Broadening of Elastic Second-Harmonic Light Scattering in Liquids.Phys./ Maker P. D. // Rev. A -1970 –V. **1**- p.923.
61. Иона Ф. Сегнетоэлектрические кристаллы// Иона Ф., Дю Ширане. - М.: Мир, 1965.

62. Trubelja M. P. A study of positional disorder in strontium barium niobate/ Trubelja M. P., Ryba E., Smith D. K.//Journal of Materials Science -1996- V. 31- pp. 1435–1443.
63. Ulex M. Growth of strontium barium niobate: the liquidus–solidus phase diagram/ Ulex M., Pankrath R., Betzler K.// Journal of Crystal Growth -2004 – V.271- pp. 128-133.
64. Jamieson P. B. Ferroelectric Tungsten Bronze-Type Crystal Structures. I. Barium Strontium Niobate  $Ba_{0.27}Sr_{0.75}Nb_2O_{5.78}$ ./ Jamieson P. B., Graetsch H.A., Abrahams S. C., Bernstein J. L.. // J. Chem. Phys.- 1968- V. 48 –p. 5048.
- 65.Podlozhenov S. Structure of strontium barium niobate  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  (SBN) in the composition range  $0.32 \leq x \leq 0.82$ ./ Podlozhenov S., Graetsch H.A, Schneider J., Ulex M., Wöhlecke M., Betzler K// Structural science crystal engineering materials -2006- V. 62- pp 960-965.
- 66.Graetsch H.A.. Large structural modulations in the relaxor ferroelectric and intermediate state of strontium rich members ( $x>0.6$ ) of the  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  (sbn) solid solution series./ Graetsch H.A.. // Journal of Solid State Chemistry – 2017- V. 246 - pp. 167-175.
- 67.Черная Т.С. Атомное строение монокристалла  $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$  и связь состав–структура–свойства в твердых растворах  $(Sr,Ba)Nb_2O_6$ ./ Черная Т.С., Максимов Б.А., Волк Т.Р., Ивлева Л.И. , Симонов В.И.. // Физика твердого тела – 2000- V. 42- p. 1668.
- 68.Paszkowski R. Crystal structure of the high temperature phase of strontium barium niobate./ Paszkowski R., Zubko M., Wokuiska K., Dec.J. // Acta Physica Polonica. A – 2016- V. 130- pp. 856-858.
69. Chernaya T. S. Atomic structure of  $(Sr_{0.50}Ba_{0.50})Nb_2O_6$  single crystals in the series of  $(Sr_xBa_{1-x})Nb_2O_6$  compounds./ Chernaya T. S., Volk T. R., Verin I. A, Ivleva L. I., . Simonov V. I// Crystallography Reports – 2002- V. 47- pp. 213–216.

70. Graetsch H. A. Changes of the crystal structure at the relaxor ferroelectric phase transition of strontium barium niobate (SBN53)./ Graetsch H. A.. //Crystal research and technology – 2014 –V. 49 -pp. 63-69.
71. Zelenovskiy P. S. Micro-Raman Visualization of Domain Structure in Strontium Barium Niobate Single Crystals./ Zelenovskiy P. S., Shikhova V. A., Ievlev A. V., Neradovskiy M. M., Shur V. Ya.. // Ferroelectrics – 2012 –V. 439 - pp. 33-39.
72. David C. Composition dependence of the phase transition temperature in  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ./ David C., Granzow T., Tunyagi A., Wöhlecke M., Woike Th., Betzler K., Ulex M., Imlau M., Pankrath R.. // Phys. stat. sol. (a) – 2004- V. **201**-pp. R49–R52.
73. Glass A.M.. Investigation of the Electrical Properties of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$  with Special Reference to Pyroelectric Detection./ Glass A.M.. // Journal of Applied Physics – 1969- V.**40**- p.4699.
74. Wilde R.E.. Raman spectrum of  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ./ Wilde R.E.. // J. Raman spectroscopy – 1991- V. **22**- pp. 321-325.
75. Paszkowski R. Thermal expansion coefficients of strontium - barium niobate single crystals in the vicinity of the phase transition point./ Paszkowski R., Wokulska K., Dec J..// Cryst. Res. Technol.-2017- V.52-p. 1600368.
76. Lehnen P. Phase transitions in  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$ : II. Linear birefringence studies of spontaneous and precursor polarization./ Lehnen P., Kleemann W., Woike Th., Pankrath R.. // The European Physical Journal B – 2000-V. 14-pp. 633–637.
77. Venturini E. L.. Refractive Indices of Strontium Barium Niobate./ Venturini E. L.. // J. Appl. Phys.-1968-V. 39 –p. 343.
78. Burns G. Ferroelectrics with a glassy polarization phase./ Burns G., Dacol F. H. // Ferroelectrics -1990- V. 104- p. 25.
79. Ko J.-H. Effects of Sr content and bias field on acoustic properties of strontium barium niobate studied by Brillouin light scattering./ J.-H., Kim T.- H., Kojima S., Lim K.-S., Koo T.-Y.. // Appl. Phys. Lett.-2011- V. 99- p. 212902.
80. Paszkowski R. Temperature dependence of lattice parameters of SBN single crystals in the vicinity of their structural phase transitions./ Paszkowski R., Wokulska K., Łukasiewicz T., Dec J. // Cryst. Res. Technol. – 2013 – V. 48 – pp. 413–422 (2013).

81. Shin S. Vibrational Properties of Strontium Barium Niobate Relaxor Single Crystals Studied by Raman Spectroscopy./ Shin S., Kim T. H., Kim H., Ko J.-H., Kojima S., Lim K.-S., Koo T.-Y. // *Ferroelectrics* -2015- V. 488 - pp 1–9.
82. Dul'kin E. Dielectric maximum temperature non-monotonic behavior in uniaxial  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$  relaxor seen via acoustic emission./ Dul'kin E., Kojima S., Roth M. // *J. App. Phys.* – 2011 – V. 110 – p. 044106.
83. Shvartsman V.V. Ferroelectric Domains in  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  Single Crystals ( $0.4 \leq x \leq 0.75$ )/ Shvartsman V.V., Dec J., Miga S., Łukasiewicz T., Kleemann W. // *Ferroelectrics* - 2008 – V. 376 -pp. 1–8.
84. Shvartsman V. V. Evolution of the Polar Structure in Relaxor Ferroelectrics Close to the Curie Temperature Studied by Piezoresponse Force Microscopy./ Shvartsman V. V., Dec J., Łukasiewicz T., Kholkin A. L., Kleemann W. // *Ferroelectrics* – 2008 – V. 373- pp. 77–85.
85. Shvartsman V.V. Nanopolar structure in  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  single crystals tuned by Sr/Ba ratio and investigated by piezoelectric force microscopy./ Shvartsman V.V., Kleemann W., Łukasiewicz T., Dec J. // *Phys. Rev. B* – 2008 –V. **77** –p. 054105.
86. Dec J. Domainlike precursor clusters in the paraelectric phase of the uniaxial relaxor  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ./ Dec J., Shvartsman V V., Kleemann W. // *Appl. Phys. Lett.* -2006 –V. 89 –p. 212901.
87. Terabe K. Imaging and engineering the nanoscale-domain structure of a  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  crystal using a scanning force microscope./ Terabe K., Takekawa S., Nakamura M., Kitamura K // *Appl. Phys. Lett.*– 2002 –V. **81** –p.2044.
88. Bursill L. A. Chaotic states observed in strontium barium niobate./ Bursill L. A., Lin P. J. // *Philos. Mag. B.* – 1986 – V. 54 – p. 157.
89. Ko J. Central-peak behaviors of uniaxial tungsten-bronze relaxor ferroelectrics./ Ko J., Kim D.H., Kojima S. // *J. Korean Physical Society* – 2007 – V. 51.
90. Buixaderas E. Infrared and dielectric spectroscopy of the relaxor ferroelectric  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ . / Buixaderas E., Savinov M., Kempa M., Veljko S., Kamba S.,

- Petzelt J., Pankrath R., Kapphan S. // *J. Phys.: Condens. Matter.* - 2005 –V. 17 - pp. 653–666.
91. Buixaderas E. Fast polarization mechanisms in the uniaxial tungsten-bronze relaxor strontium barium niobate SBN-81./ Buixaderas E., Kadlec C., Kempa M., Bovtun V., Savinov M., Bednyakov P., Hlinka J., Dec J. // *Scientific reports.* -2017- V. 7 –p. 18034.
92. Buixaderas E. Dynamics of mesoscopic polarization in the uniaxial tetragonal tungsten bronze ( $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ )/ Buixaderas E., Kempa M., Svirskas Š., Kadlec C., Bovtun V., Savinov M., Paściak M., Dec J. // *Phys. Rev. B.* – 2019 –V. 100- p.184113.
93. Ko J.-H. Acoustic anisotropy in uniaxial tungsten bronze ferroelectric single crystals studied by Brillouin light scattering. / Ko J.-H., Lushnikov S. G., Kim D. H., Kojima S., Jun B.-E., Hwang Y. H., // *J. Appl. Phys.* – 2008 –V. 104 –p. 104105.
94. Volk T. Switching kinetics of a relaxor ferroelectric  $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$  observed by the second harmonic generation method./ Volk T., Isakov D., Belsley M. S., Ivleva L. // *Phys. Status Solidi A.* – 2009 – V. 206 - pp. 321–325.
95. Chernaya T.S. Structural conditionality for the quadratic nonlinear susceptibility of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$  crystals/Chernaya T.S., Marychev M.O., Ivanov V.A., Ivanov N.J., Chuprunov E.V., Ivleva L.I., Simonov V.I. // *Crystallography Reports.* – 2007 – V. 52 - pp.1056-1060.
96. Tunyagi A. R. Noncollinear Optical Frequency Doubling in Strontium Barium Niobate/ Tunyagi A. R., Ulex M., Betzler K. // *Phys. Rev. Lett.* – 2003 – V. 90 – p. 243901.
97. Voelker U. Domain morphology from k-space spectroscopy of ferroelectric crystals./ Voelker U., Betzler K. // *Phys. Rev. B.* – 2006 – V. 74 – p. 132104.
98. Kuznetsov K. Non-Collinear Generation of Second Harmonic in a Strontium Barium Niobate Crystal with Needle-Like Microdomains./ Kuznetsov K. A., Kitaeva G. Kh. , Ezhov A. A., Muzychenko D. A., Volk T. R., Penin A. N. // *Ferroelectrics.* – 2010 – V. 398 - pp. 85–90.
99. Kuznetsov K. A. Non-Collinear Generation of Second Harmonic in a Strontium Barium Niobate Crystal with Needle-Like Microdomains./ Kuznetsov K. A., Kitaeva

- G. Kh., Ezhov A. A., Muzychenko D. A., Volk T. R., Penin A. N. // JETP Letters. – 2008 – V. 87 - pp. 98–102.
100. Ayoub M. Ferroelectric domain diagnostics near the phase transition by Cerenkov second-harmonic generation. / Ayoub M., Imbrock J., Denz C. // Optical materials express. – 2017- V. 7 (№ 9) –p. 3448.
101. Ziebert C. Grain-size-induced relaxor properties in nanocrystalline perovskite films. /Ziebert C., Schmitt H., Krüger J. K., Sternberg A., Ehses K.-H. // Phys. Rev. B. – 2004 – V. 69 –p. 214106.
102. Suchanicz A. Influence of uniaxial pressure and aging on dielectric and ferroelectric properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics/ Suchanicz A., Sitko D., Klimkowski G., Garbarz – Glos B., Antonova M., Sternberg A.. // Phase Transitions -2012 –V. **86** – pp.1-10.
103. Schader F.H. Influence of uniaxial stress on the ferroelectric-to-paraelectric phase change in barium titanate./ Schader F.H., Rossetti G.A.//J. Appl. Phys. – 2013 – V. 113 –p. 174103.
104. Бондаренко Е.И. Влияние остаточных механических напряжений на фазовый переход в горячепрессованной сегнетокерамике/ Бондаренко Е.И., Бондаренко З.В., Ломаков М.В., Раевский И.П.// ЖТФ. – 1985 – V. **55** – p. 967 (1985).
105. Choi K. J. Enhancement of Ferroelectricity in Strained BaTiO<sub>3</sub> Thin Films./ Choi K. J., Biegalski M., Li Y. L., Sharan A., Schubert J., Uecker R., Reiche P., Chen Y. B., Pan X. Q., Gopalan V., Chen L.-Q., Schlom D. G., Eom C. B. // *Science* -2004 – V. 306 - pp. 1005-1009.
106. Tenne D. A. Ferroelectricity in Ultrathin BaTiO<sub>3</sub> Films: Probing the Size Effect by Ultraviolet Raman Spectroscopy / Tenne D. A., Turner P., Schmidt J. D., Biegalski M., Li Y. L., Chen L. Q., Soukiassian A., Trolier-McKinstry S., Schlom D. G., Xi X. X., Fong D. D., Fuoss P. H., Eastman J. A., Stephenson G. B., Thompson C., Streiffer S. K.//Phys. Rev. Lett. – 200- -V. 103 –p. 177601.
107. Samar G.A.. Pressure and temperature dependences of the dielectric properties of the perovskites BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>. / Samar G.A.. // Phys. Rev. – 1996 –V. 15- pp. 1378-386.

108. Merz W.J. The effect of hydrostatic pressure on the curie point of barium titanate single crystals/Merz W.J.//Phys. Rev. -1950 – V. 77 –pp. 52-54.
109. Takagi Y. On the effect of mechanical stress upon the permittivity of barium titanate/Takagi Y., Sawaguchi E., Akioka T.// Short Notes. -1947 – V. 3 –pp. 270-271.
110. Pugachev A. M. Local residual stresses in pressure-treated barium titanate powders probed by second harmonic generation./ Pugachev A. M., Zaytseva I. V., Kovalevskii V. I., Malinovsky V. K., Surovtsev N. V., Borzdov Yu. M., Raevski I. P., Raevskaya S. I., Malitskaya M. A. // FERROELECTRICS -2016 –V. 501 –pp. 9–14.
111. Pugachev A. M. Uniaxial mechanical stresses and their influence on the parameters of the ferroelectric phase transition in pressure-treated barium titanate./Pugachev A. M., Zaytseva I. V., Krylov A. S., Malinovsky V. K., Surovtsev N. V., Borzdov Yu. M., Kovalevsky V. I.// FERROELECTRICS – 2017- V. 508 –pp. 161–166.
112. Shiratori Y. Raman scattering studies on nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> Part I—isolated particles and aggregates./ Shiratori Y., Pithan C., Dornseiffer J., Waser R..J. Raman Spectrosc. – 2007 –V. 38- pp. 1288–1299.
113. Zhang W. High pressure Raman studies of dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramic./ Zhang W., Chen L., Jin C., Deng X., Wang X., Li L.// J. Electroceram. -2008- V. 21 – pp. 859–862.
114. Pugachev A.M. Local residual stresses in pressure-treated barium titanate powders probed by inelastic light scattering./ Pugachev A.M., Malinovsky V.K., Surovtsev N.V., Borzdov Yu.M., Raevskii I.P., Raevskaya S.I., Malitskaya M.A.//FERROELECTRICS – 2016 - V. 496 – pp. 225–230.
115. Datchi F. Improved calibration of the SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Sm<sup>2+</sup> optical pressure gauge: Advantages at very high pressures and high temperatures./ Datchi F., LeToullec R., Loubeyre P.//J. Appl. Phys.-1997 –V. 81 (№ 8).
116. Datchi F. Canny B. Optical pressure sensors for high-pressure–high-temperature studies in a diamond anvil cell./ Datchi F., Dewawele A., Loubeyre P., Letoullec R., Le Godec Y.//High Pressure Research -2007 - V. 27 (№ 4) –pp. 447–463.
117. Шен И.Р. Принципы нелинейной оптики/ Шен И.Р.- Наука: Москва, 1989-стр.95.

118. Лайнс М.Е..Сегнетоэлектрики и родственные им материалы/ Лайнс М.Е, Гласс А.М. - Мир.: Москва, 1981.-519с.
119. Strukov B.A. Clarification of Size Effects in Polycrystalline BaTiO<sub>3</sub> Thin Films by Means of the Specific Heat Measurements: Grain Size or Film Thickness?/ Strukov B.A., Davitadze S.T., Shulman S.G., Goltzman B. V., Lemanov V. V.// *Ferroelectrics*. -2004 –V. 301 –pp. 157–162.
120. Glinchuk M.D. The peculiarities of the specific heat and dielectric permittivity related to the grain size distribution in ferroelectric nanomaterials./ Glinchuk M.D., Выков P.I. // *J. Phys.: Condens Matter*. -2004 – V. 16 – p. 6779.
121. Фабилинский И.Л../Фабилинский И.Л..Успехи физических наук – 1998 - том 168.
122. Сущинский М.М.. Комбинационное рассеяние света и строение вещества/ Сущинский М.М – Наука: ,1981 -стр. 183.
123. Speghini A. Speghini A., Bettinelli M., Caldiño U., Ramírez M. O., Jaque D., Bausá L. E., García Solé J. Phase transition in Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ferroelectric crystals probed by Raman spectroscopy./ Speghini A., Bettinelli M., Caldiño U., Ramírez M. O., Jaque D., Bausá L. E., García Solé J.// *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2006 – V. 39 –p. 4930.
124. Klemens P.G.. Anharmonic decay of optical phonons/ Klemens P.G.// *Phys. Rev.* – 1966 –V. **148** - p.845.
125. Surovtsev N.V. Effect of nitrogen impurities on the Raman line width in diamond/ Surovtsev N.V., Kupriyanov I. N. // *Revist. Cryst.* – 2017 –V. **7** -p. 239.
126. Фабелинский И.Л..Молекулярное рассеяние света/ Фабелинский И.Л...– Наука: Москва, 1965.
127. Смоленский Г.А. Физика сегнетоэлектрических явлений./ Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А.,Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Соколов А.И., Юшин Н.К. - Наука: Ленинград – 1985, стр.242.
128. Ivleva L. I. Growth of SBN single crystals by Stepanov technique for photorefractive applications/ Ivleva L. I. , Bogodaev N.V., Polozkov N.M., Osiko V.V.// *Opt. Mater.* -1995 – V. 4 (№ 2-3) – p. 168.



129. Saloman E. B. Wavelengths, Energy Level Classifications, and Energy Levels for the Spectrum of Neutral Neon./ Saloman E. B., Sansonetti C. J.//J. Physical and Chemical Reference Data – 2004 – V. 33 –p. 1113.
130. Couzi M. Infrared and Raman study of the optical phonons in BiGe<sub>3</sub>O<sub>12</sub> single crystal./ Couzi M., Vignalou J.R., Boulon G.. // Solid State Communications. – 1976 – V. 20 –p. 461 —465.
131. Malyshkina O. The pyroelectric properties of SBN crystals with different composition./ Malyshkina O., Lisitsin V., Movchikova A., Dec J., Lukasiewicz T., // Ferroelectrics. – 2012 – V. 426 –p. 230.
132. David C. Compositional dependence of optical and vibrational properties of strontium barium niobate (Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)/ David C., Tunyagi A., Betzler K., Wohlecke M.// Phys. stat. sol. (b) – 2007- V. 244 - No. 6 – pp. 2127–2137.
133. Brody E.M. Brillouin-Scattering Study of the Ferroelectric Transition in KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/ Brody E.M., Cummins H.Z.. //Phys.Rev.Lett.- 1968 – V. 21 –p. 1263.
134. Miller P.B. Internal strain and Raman-active vibrations in solids/ Miller P.B., Axe J.D.. //Phys.Rev. – 1967 –V. 163 –p. 924.
135. Горев М.В. Исследование теплового расширения твердых растворов (Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)Ti<sub>1-x/4</sub>O<sub>3</sub>./ Горев М.В., Флёрв И.Н., Sciau Ph., Guillemet-Fritsch S.. // Физика твердого тела - 2009 - объем 51 - вып. 4.
136. Горев М.В. Исследование теплового расширения и диэлектрической проницаемости твердых растворов (Ba<sub>1-x</sub>Bi<sub>2x/3</sub>)TiO<sub>3</sub>/ Горев М.В., Флёрв И.Н., Бондарев В.С., Maglione M., Simon A. //Физика твердого тела – 2011 – объем 53 - вып. 10.
137. Zhao J. Neutron diffraction study of electrostrictive coefficients of prototype cubic phase of relaxor ferroelectric PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> /Zhao J., Glazounov A. E., Zhang, Brian Toby //APPL. PHYS. LET. - 1998 – V. 72 - № 9.
138. Akahama Y. Pressure calibration of diamond anvil Raman gauge to 410 GPa./ Akahama Y., Kawamura H.. // J.Phys:Conference Series – 2010 – V. 215 –p. 012195.

139. Akahama Y. High-pressure Raman spectroscopy of diamond anvils to 250 GPa: Method for pressure determination in the multimegabar pressure range./Akahama Y., Kawamura H.// *J.Appl.Phys.* – 2004 – V. 96 (№ 7).
140. Shigeaki O. Raman spectra of culet face of diamond anvils and application as optical pressure sensor to high temperatures. /Shigeaki O., Kenji M., Ohishi Y. // *J. Appl.Phys.*- 2014- V. 116 –p. 053517.
141. Hanfland M.A Raman study of diamond anvils under stress. / Hanfland M., Syassen K...// *Appl.Phys.* – 1985 –V. 57 –p. 2752.
142. Boteler J.M. Shock induced splitting of the triply degenerate Raman line in diamond./ Boteler J.M., Gupta Y.M.. // *Phys.Rev.Lett.* – 1993 – V. 71 –p. 3497.
143. Merz W.J.. Double hysteresis loop of BaTiO<sub>3</sub> at the Curie point/ Merz W.J.. // *Phys. Rev.* – 1950 –V. 77 – pp. 52-54.
144. A.Pinczuk, \*W.Taylor, E.Burstein, I.Lefkowitz. The Raman spectrum of BaTiO<sub>3</sub>. *Solid State Communications* 5, 429-433 (1967).
145. Samara G.A. Pressure and Temperature Dependences of the Dielectric Properties of the Perovshites BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub>/ Samara G.A.// *Phys.Rev.* - 1966 – V. 151 - № 2 – pp. 378-386.
146. Samara G.A. Pressure and temperature dependence of the dielectric properties and phase transitions of the ferroelectric perovskites: PbTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>/ Samara G.A.// *Ferroelectrics* – 1971 - V. 2 - pp. 277-289.
147. Hayward S.A. The pressure–temperature phase diagram of BaTiO<sub>3</sub>: a macroscopic description of the low-temperature behavior/ Hayward S.A and Salje E. K. H.// *J. Phys.: Condens. Matter* -2002- V. 14- pp. L599–L604.
148. Ishidate T. Phase Diagram of BaTiO<sub>3</sub>/ Ishidate T., Abe S., Takahashi H., Mōri N.// *Phys.Rev.Let.* -1997 – V. 78 - № 12 – pp. 2397-2400.
149. Surovtsev N. V. Effect of Nitrogen Impurities on the Raman Line Width in Diamond. Revisited/ Surovtsev N. V., Kupriyanov I. N.// *Crystals* – 2017 –V. 7(8) – p. 239.
150. Tanwar. Mapping longitudinal inhomogeneity in nanostructures using cross-sectional spatial Raman imaging/ Tanwar, Pathak D.K., Chaudhary A., Yogi P., Saxena S.K., Kumar R.// *J. Phys. Chem. C* – 2020 –V. 124 – pp. 6467-6471.

151. Yogi. Fano scattering: manifestation of acoustic phonons at the nanoscale/ Yogi, Mishra S., Saxena S.K., Kumar V., Kumar R.,// J. Phys. Chem. Lett. – 2016 – V. 7 – pp.5291–5296.
152. Surovtsev N. V. Temperature dependence of the Raman line width in diamond: Revisited/ Surovtsev N. V., Kupriyanov I. N.// J. Raman Spectrosc. – 2015 –V. 46 – pp. 171–176.

**Результаты** работы изложены в следующих публикациях:

1. Pugachev A. M., Zaytseva I. V., Krylov A. S., Malinovsky V. K., Surovtsev N. V., Borzdov Yu. M., Kovalevsky V. I. Uniaxial mechanical stresses and their influence on the parameters of the ferroelectric phase transition in pressure-treated barium titanate//Ferroelectrics. – 2017. - V. 508. – P. 161–166.
2. Пугачев А.М., Зайцева И.В., Малиновский В.К., Суровцев Н.В., Ивлева Л.И., Лыков П.А. Исследование нелинейно-оптического отклика на локальных полярных неоднородностях в кристаллах ниобата бария стронция различного химического состава // Известия РАН, серия физическая. – 2018. - т. 82. - № 3. – P. 303-308.
3. Pugachev A. M., Zaytseva I. V., Malinovsky V. K., Surovtsev N. V., Ivleva L. I. and Lykov P. A. Comparison of acoustic and nonlinear optical properties of strontium barium niobate crystals of different compositions // Ferroelectrics. – 2018. – V. 538. – P. 126-134.
4. Pugachev A. M., Zaytseva I. V., Malinovsky V. K., Surovtsev N. V., Ivleva L. I., Lykov P. A. Dependence of acoustic anomalies on chemical composition in strontium barium titanate crystals (from conventional ferroelectric to relaxor) probed by Brillouin light scattering // Ferroelectrics. – 2019. – V. 542. – P. 21-27.
5. Zaytseva I.V., Pugachev A. M., Okotrub K.A., Surovtsev N.V., Krylov A.S. Residual mechanical stresses in pressure treated BaTiO<sub>3</sub> powder // J. Ceramics International. – 2019. – V. 45. – P. 12455-12460.
6. Zaytseva I.V., Pugachev A.M., Surovtsev N.V., A.S. Krylov. Features of Raman spectra in barium titanate pressed powder // IOP Conf. Series: Materials and Engineering. – 2019. – V. 699. – P. 012058.
7. Pugachev A.M., Zaytseva I.V., Malinovsky V.K., Surovtsev N.V., Gorev M.V., Ivleva L.I., Lykov P.A. Temperature dependence of the spontaneous polarization, acoustic and strain anomalies in strontium barium niobate crystals of different

chemical compositions probed by the second harmonic generation // *Ferroelectrics*. – 2020. – V. 560. – P. 54-56.

8. Zaytseva I.V., Pugachev A.M., Surovtsev N.V., Ivleva L.I., Lykov P.A. Optical investigations of fluctuation of order parameter in THz range in SBN-x crystals with different chemical compositions // *Ferroelectrics*. – 2020. - V. 560. – P. 102–109.
9. Pugachev A.M., Zaytseva I.V., Surovtsev N.V., Krylov A.S. Anharmonicity and local noncentrosymmetric regions in BaTiO<sub>3</sub> pressed powder studied by the Raman line temperature dependence // *J. Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – P. 22619-22623.

Публикации в тезисах и трудах конференций:

10. Зайцева И.В., Пугачев А.М., Суровцев Н.В., Крылов А.С. Негидростатические механические напряжения в прессованном порошке титаната бария и их влияние на сегнетоэлектрический фазовый переход // 21 Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков – 25-30 июня 2017. – Казань. – с.130.
11. Зайцева И.В. Влияние негидростатических остаточных механических напряжений на свойства сегнетоэлектрического порошка BaTiO<sub>3</sub> // 6-й Сибирский семинар по спектроскопии комбинационного рассеяния света – 21-23 августа 2017. – Красноярск. – с.103.
12. Зайцева И.В. Спектроскопические исследования фазового перехода в сегнетоэлектрическом кристалле Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> // Материалы молодежной конкурс-конференции «Фотоника и информационные технологии» – 25 – 27 сентября 2017. – Новосибирск – с.66.
13. Zaytseva I.V., Pugachev A.M., Surovtsev N. V., Ivleva L. I., Lykov P. A. The features of elastic coefficients in paraelectric phase of SBN-x crystals with different chemical composition probed by Brillouin spectroscopy // 14 th

- Russia/CIS/Baltic/Japan symposium on ferroelectricity. – 14-18 мая 2018. – St. Petersburg – с. 65.
14. Зайцева И.В. Рассеяние Мандельштама-Бриллюэна в сегнетоэлектрических кристаллах ниобата бария стронция  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  различного химического состава // Российская конференция и школа молодых ученых по актуальным проблемам спектроскопии КРС: КРС – 90 лет исследований. – 28 мая-1 июня 2018. – Новосибирск – с. 49.
15. Zaytseva I.V., Pugachev A.M., Surovtsev N.V., Ivleva L.I., Lykov P.A. The investigation of features in paraelectric phase at the transformation from ferroelectric to relaxor state // The Ninth International Seminar on Ferroelastic Physics. – September 16-22 2018. – Voronezh – P. 56.
16. Zaytseva I.V., Pugachev A.M. The investigation of the time characteristic of local polar inhomogeneities in paraelectric phase in relaxors and ferroelectric crystals: on the example of  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  crystals with different chemical composition // SPM – 2019 – RCWDFM Joint International Conference. – August 25-28 2019. – Ekaterinburg. – P. 79.
17. Зайцева И.В., Пугачев А.М., Суровцев Н.В., Ивлева Л.И., Лыков П.А. Применение спектроскопии КРС и РМБ для изучения локальных полярных областей в параэлектрической фазе в сегнетоэлектриках и релаксорах // 7-ой Урало-Сибирский семинар «Спектроскопия комбинационного рассеяния света» – 23-25 августа 2021. – Екатеринбург. – 09.
18. Зайцева И.В., Пугачев А.М., Суровцев Н.В., Крылов А.С. Исследование механических напряжений, действующих в сегнетоэлектрической керамике  $\text{BaTiO}_3$ , методами комбинационного рассеяния света и рассеяния Мандельштама-Бриллюэна // 22 всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. – 25-28 августа 2021. – Екатеринбург. – 135.