

На правах рукописи

Зайцева Ирина Валерьевна

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

1.3.6. – оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении  
науки Институте автоматики и электрометрии Сибирского отделения  
Российской академии наук (ИАиЭ СО РАН)

Научный руководитель: Пугачев Алексей Маркович  
кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Института автоматики и электрометрии Сибирского  
отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Официальные оппоненты: Втюрин Александр Николаевич  
доктор физико-математических наук,  
главный научный сотрудник,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт физики им. Л.В.  
Киренского Сибирского отделения Российской  
академии наук, г. Красноярск

Кострицкий Сергей Михайлович  
доктор физико-математических наук,  
технический директор,  
Зеленоградское отделение ООО НПК «Оптолинк»,  
г. Зеленоград

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования «Уральский федеральный  
университет имени первого Президента России  
Б.Н.Ельцина», г. Екатеринбург

Защита состоится « 07 » октября 2022 г. в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного  
совета Д 003.005.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институте автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук по  
адресу: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Каптюга, 1. С диссертацией можно  
ознакомиться в библиотеке ИАиЭ СО РАН и на сайте: <https://www.iae.nsk.su/ru/dissertation-council>.

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
24.1.028.01 (Д 003.005.02),  
доктор физико-математических наук



Ильичев Л.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Сегнетоэлектрические материалы с уникальными свойствами (большими величинами пьезоэлектрического, электрооптического коэффициентов и диэлектрической проницаемости) активно применяются на практике (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 может изменяться при приложении внешнего электрического поля [1]. Данные материалы характеризуются температурой  $T_m$ , выше которой происходит переход из сегнетоэлектрической в centrosymmetric параэлектрическую фазу (сегнетоэлектрический фазовый переход, далее - ФП), сопровождающийся изменением симметрии кристаллической решетки и исчезновением поляризации. Среди сегнетоэлектрических материалов особое внимание уделяется релаксорам, которые представляют собой композиционно-разупорядоченные материалы с большой диэлектрической проницаемостью в широком диапазоне температур (~ 100 К) и частотной зависимостью пика диэлектрической проницаемости. В работе [2] релаксорами еще называют сегнетоэлектрики с уширенным ФП. При этом, ФП может происходить и без изменения симметрии кристаллической решетки (например, в кристалле магно-ниобате свинца  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ).

Одной из основных характерных особенностей релаксоров является формирование локальных полярных областей нанометрового размера в параэлектрической фазе ниже определенной температуры  $T_d$ , которая значительно (до несколько сотен градусов) превышает  $T_m$ . Наличие данных областей может приводить к возникновению произвольно направленных локальных электрических полей, ответственных за релаксорные свойства. Информация о свойствах локальных полярных областей в релаксорах основывается на интерпретациях результатов многочисленных экспериментов, демонстрирующих ниже  $T_d$  отклонения различных физических свойств (показателя преломления [3, 4], упругого модуля [5, 6], линейных деформаций [7, 8]) от их высокотемпературного поведения, предсказанного для «классических» сегнетоэлектриков. Однако, некоторые «классические» сегнетоэлектрики также демонстрируют некоторые подобные свойства [9-11].

Таким образом, изучение свойств локальных полярных областей важно для понимания природы фазовых переходов во всем классе сегнетоэлектриков. Несмотря на многочисленные исследования локальных полярных областей с помощью различных экспериментальных методик (микроскопических, спектроскопических и т.д.), регистрация локальных полярных областей является нетривиальной задачей из-за их малых размеров и короткого времени жизни.

В связи с этим, актуальной научной проблемой является регистрация локальных полярных областей в параэлектрической centrosymmetric фазе и определение их характеристик в сегнетоэлектриках и релаксорах. Для решения поставленной научной задачи важным является обоснование применимости новых экспериментальных методик, позволяющих зарегистрировать проявление локальных полярных областей в параэлектрической фазе.

Известно, что для многих сегнетоэлектриков ниже температуры  $T_m$  сигнал второй оптической гармоники (ГВГ) пропорционален квадрату спонтанной поляризации ( $I_{2\omega} \propto P_s^2$ ) [12]. Исходя из соображений симметрии, в centrosymmetric фазе сигнал ГВГ должен отсутствовать, а его генерация может указывать на наличие дипольных моментов в локальных неcentrosymmetric областях ( $I_{2\omega} \propto P_d^2$ ). С другой стороны, взаимодействие звуковых волн с возникающими локальными электрическими полями за счет пьезоэлектрического эффекта либо электрострикционной связи может приводить к изменению температурного поведения упругих модулей [12, 13]. Метод рассеяния Мандельштама-Бриллюэна позволяет изучить поведение упругих модулей. Наличие локальных электрических полей в centrosymmetric фазе может также влиять на флуктуации параметра порядка, которые могут отражаться в поведении центрального пика в низкочастотных спектрах комбинационного рассеяния света.

**Целью диссертационной работы** является развитие и применение методов оптической спектроскопии (генерации второй оптической гармоники, комбинационного рассеяния света и рассеяния Мандельштама-Бриллюэна) для регистрации локальных полярных областей и определения их температурного поведения в сегнетоэлектриках и релаксорах.

#### **Основные задачи работы.**

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование сегнетоэлектрических кристаллов ниобата бария стронция  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  (далее, *SBN-100x*) различных химических составов ( $x = 0.33, 0.5, 0.61, 0.75$ ) методами генерации второй оптической гармоники (ГВГ), рассеяния Мандельштама-Бриллюэна (РМБ) и комбинационного рассеяния света (КРС).
2. Исследование порошков сегнетоэлектрического кристалла титаната бария (далее,  $BaTiO_3$ ), прессованных при высоких негидростатических механических напряжениях, методами генерации второй оптической гармоники (ГВГ) и комбинационного рассеяния света (КРС).

#### **Научная новизна работы:**

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 неcentrosymmetric 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(ТО) линии вблизи  $307\text{ см}^{-1}$  в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) порошков  $BaTiO_3$  от приложенных механических напряжений.
4. Впервые получены температурные зависимости интегральной интенсивности E(ТО) линии в спектрах КРС при различных величинах остаточных механических напряжений. Установлено, что температурная зависимость интегральной интенсивности E(ТО) линии аналогична температурной зависимости сигнала генерации второй оптической гармоники, которая, в свою очередь, описывается температурно-зависимым дипольным моментом в статических локальных областях, искусственно созданных приложенными механическими напряжениями.

**Практическая значимость работы:** Методы оптической спектроскопии, применяемые в данной работе к сегнетоэлектрическим кристаллам  $SBN-100x$  и керамике  $BaTiO_3$ , могут быть применены для исследования широкого класса сегнетоэлектрических материалов. Результаты, полученные в рамках настоящей работы, будут полезны специалистам, занимающимся разработкой сегнетоэлектрических материалов с заранее заданными свойствами.

**Защищаемые 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 ( $BaTiO_3$ ) описываются температурно-зависимым дипольным моментом в локальных квазистатических полярных областях.

**Апробация работы.** Результаты работы были доложены автором на следующих конференциях и семинарах: 21 Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (25-30 июня 2017, Казань); 6-ой Сибирский семинар 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, Ekaterinburg); Российская конференция и школа 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, Ekaterinburg); 7-ой Урало-

Сибирский семинар «Спектроскопия комбинационного рассеяния света» (23-25 августа 2021, г. Екатеринбург); 22 всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (25-28 августа 2021, г. Екатеринбург). Результаты также докладывались на научном семинаре ИАиЭ СО РАН.

**Личный вклад автора.** Основные результаты, изложенные в работе, получены автором лично. Автор активно принимал участие во всех этапах исследований: в планировании и проведении экспериментов, анализе и обсуждении полученных результатов, написании статей.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 18 работ, включая материалы конференций. Из них 9 работ опубликовано в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных Высшей аттестационной комиссией.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 118 страниц текста, содержит 40 рисунков, 1 таблицу и список литературы из 152 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи диссертационного исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, перечислены основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации материалов диссертации.

**Первая глава** включает в себя литературный обзор, составляющий основу для дальнейшего исследования. В первом параграфе данной главы обсуждены отличия релаксоров от классических сегнетоэлектриков, введены основные понятия и характерные температуры, используемые для описания свойств релаксоров в рамках модели локальных полярных областей нанометрового масштаба (ПНО). Во втором и третьем параграфах главы производится краткий обзор экспериментальных работ, результаты которых указывают на возникновение локальных полярных областей в параэлектрической centrosymmetric фазе ниже температуры  $T_d$  в релаксорах и некоторых «классических» сегнетоэлектриках. Помимо литературного обзора, в котором приведены работы по изучению ПНО другими исследователями, обсуждается необходимость разработки и обоснования применимости новых методов для регистрации и определения характеристик локальных полярных областей в сегнетоэлектриках и релаксорах. В четвертом и пятом параграфах главы приводится обоснование выбора объектов для изучения характеристик локальных полярных областей. В четвертом параграфе приводится краткий обзор по существующим в настоящее время исследованиям кристаллов ниобата бария стронция (далее, *SBN-100x*) различных химических составов, в которых существенную роль в образовании динамических локальных полярных областей играет химическое разупорядочение. В пятом параграфе приводится краткий обзор по существующим в настоящее время исследованиям прессованных порошков титаната бария  $BaTiO_3$ , в которых существенную роль в образовании статических локальных полярных областей играют остаточные механические напряжения (далее, ОМН).

**Вторая глава** посвящена описанию и возможностям применяемых в данной работе методов оптической спектроскопии, в частности методов генерации второй оптической

гармоники (ГВГ), комбинационного рассеяния света (КРС), рассеяния Манделъштама-Бриллюэна (РМБ), для регистрации и определения температурной эволюции локальных полярных областей.

**Третья и четвертая главы** посвящены описанию проведения экспериментов в кристаллах *SBN-100x* различных химических составов и прессованных порошках *BaTiO<sub>3</sub>* с помощью методов ГВГ, КРС и РМБ, применяемых в диссертационной работе. **Третья глава** разделена на пять параграфов, соответствующих приготовлению исследуемых кристаллов *SBN-100x* и описанию проведению экспериментов: исследованию температурного поведения сигнала ГВГ со спектральным разрешением, низкочастотных спектров КРС, спектров РМБ с применением интерферометра Фабри – Перо. При описании каждой из используемых в работе методик подробно обсуждаются вопросы, касающиеся принципов работы применяемых оптических приборов, и детально описываются оптические схемы. В дополнение к основным методикам, применяемым в данной работе, приведено краткое описание эксперимента по измерению температурных зависимостей коэффициента линейного расширения. **Четвертая глава** содержит три параграфа, соответствующих приготовлению порошков *BaTiO<sub>3</sub>* и особенностям проведения экспериментов по исследованиям температурного поведения сигнала ГВГ со спектральным разрешением и спектров КРС.

В **пятой главе** представлены и обсуждены результаты исследования кристаллов *SBN-100x* различных химических составов с помощью методов оптической спектроскопии (ГВГ, КРС и РМБ). В первом параграфе представлены экспериментальные результаты, полученные из анализа спектральной формы сигнала ГВГ, измеренного с использованием спектрометра TriVista в широком диапазоне температур. Во всех исследованных кристаллах *SBN-100x* в centrosymmetric фазе был обнаружен ненулевой сигнал ГВГ, который был интерпретирован как наличие суммарного дипольного момента  $P_d^2$  в локальных нецентросимметричных областях:  $I_{2\omega}(T) \sim P_d^2(T)$ . Из подгонки спектральной формы сигнала ГВГ функцией Фойгта (Voigt) была определена интегральная интенсивность. Анализ температурной зависимости интегральной интенсивности сигнала ГВГ ( $I_{2\omega}$ ) показал, что сигнал ГВГ во всех исследованных кристаллах *SBN-100x* уменьшается с повышением температуры (Рис.1).

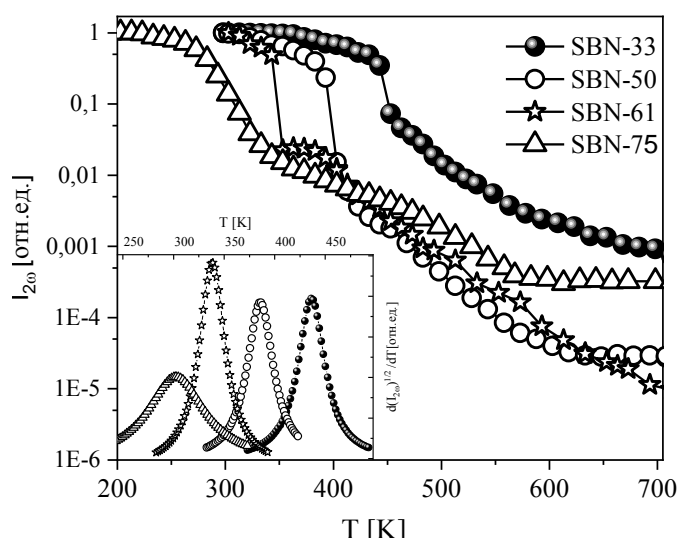


Рис. 1 Температурные зависимости интегральной интенсивности  $I_{2\omega}(T)$  в логарифмическом масштабе в кристаллах *SBN-100x* химических составов  $x = 0.33, 0.5, 0.61, 0.75$ . На вставке: производные величин  $(I_{2\omega})^{1/2}(T)$  по температуре.

Из деривативного анализа температурных зависимостей интегральной интенсивности сигнала ГВГ были определены температуры фазового перехода (ФП) (Рис. 1 на вставке), которые совпадают с литературными значениями температур ФП, полученными из диэлектрической спектроскопии [14] и измерений пирозлектрического коэффициента [15].

Во втором параграфе представлены экспериментальные результаты, полученные из анализа спектральной формы центрального пика (ЦП) от  $T_m$  до 700 К. В работе [16] показано, что в релаксорах ЦП в низкочастотном пределе ведет себя как  $\omega^\alpha$ , где показатель степени  $0 < \alpha < 1$ . Данный процесс релаксации не является дебаевским и соответствует множеству времен релаксации. Для кристаллов *SBN-33*, *SBN-50*, *SBN-61* и *SBN-75* экспериментально получено, что спектральная форма ЦП в низкочастотном пределе описывается функцией  $\omega^\alpha$ . На Рис. 2 показано, что для всех исследуемых кристаллов *SBN-100x* показатель степени  $\alpha$  уменьшается от 0.7 до 0.3 при приближении к температуре  $T_m$  в параэлектрической фазе. Это указывает на то, что в окрестности ФП присутствует более широкое распределение времен релаксации. Стоит также отметить, что интегральная интенсивность ЦП возрастает при приближении к температуре  $T_m$  для всех исследуемых кристаллов *SBN-100x*.

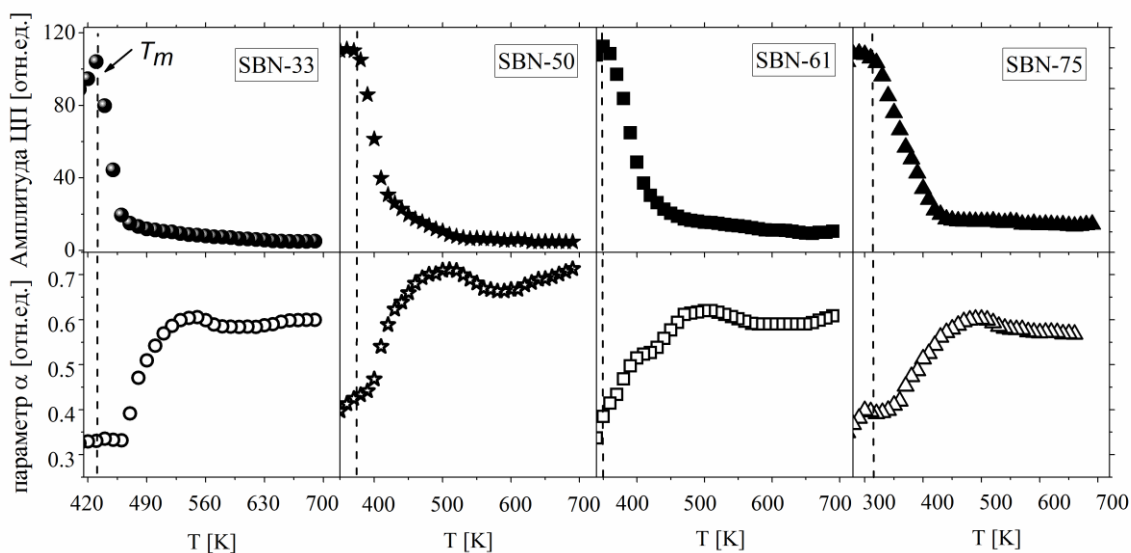


Рис. 2 Температурные зависимости интегральной интенсивности ЦП и показателя степени  $\alpha$  для кристаллов *SBN-33*, *SBN50*, *SBN-61* и *SBN-75*. Пунктирными вертикальными линиями указаны температуры  $T_m$ , полученные из эксперимента по измерению сигнала ГВГ.

В третьем параграфе представлены экспериментальные результаты, полученные из анализа спектров РМБ, измеренных в геометриях рассеяния  $X(ZZ)\bar{X}$  и  $Z(XX)\bar{Z}$  с использованием тандема интерферометров Фабри-Перо. Для кристаллов *SBN-100x* различных химических составов спектры РМБ в данных геометриях рассеяния состоят из упругой линии и компонент дублета Мандельштама-Бриллюэна, соответствующих распространению продольных акустических (LA) мод. Из подгонки компонент дублета Мандельштама-Бриллюэна функцией Фойгта (Voight) определены величины их частотной отстройки относительно центральной компоненты  $\nu_{LA}$  и их ширины  $\Delta\nu_{LA}$ .



На Рис. 3 представлены температурные зависимости позиций и ширин линий РМБ, измеренных в двух геометриях рассеяния  $X(ZZ)\bar{X}$  и  $Z(XX)\bar{Z}$ .

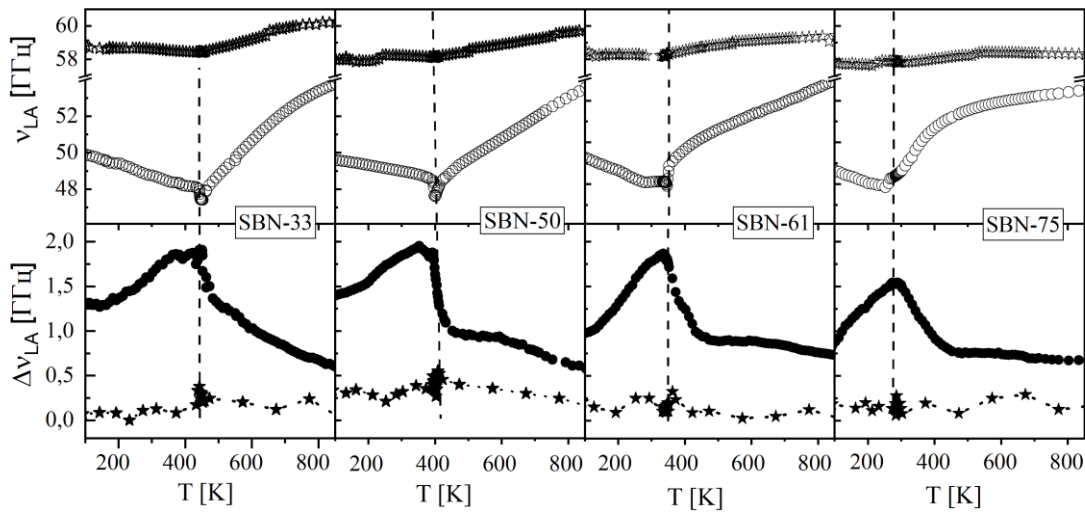


Рис. 3 Температурные зависимости позиции и ширины LA мод, измеренных в геометриях рассеяния  $X(ZZ)\bar{X}$  (обозначены символами: пустые и заполненные звездочки) и  $Z(XX)\bar{Z}$  (обозначены символами: пустые и заполненные кружки). Вертикальными пунктирными линиями указаны температуры фазового перехода  $T_m$ , полученные методом ГВГ.

Согласно данным на Рис. 3, позиция  $v_{33}$  и ширина  $\Delta v_{33}$  линии РМБ, измеренные в геометрии рассеяния  $Z(XX)\bar{Z}$  (когда вектор акустической волны направлен вдоль оси Z), существенно изменяются в centrosymmetric phase при приближении к ФП. Ниже определенной температуры позиция данной линии РМБ отклоняется от высокотемпературного поведения. Позиция и ширина линии РМБ, измеренные в геометрии рассеяния  $X(ZZ)\bar{X}$  (когда вектор акустической волны направлен поперек оси Z), практически не чувствительны к ФП.

В геометрии обратного рассеяния света позиция данной линии РМБ  $v_{33}$  связана со значением упругого модуля  $C_{33}$  через выражение  $C_{33} = \rho \left( \frac{\lambda v_{33}}{2n} \right)^2$ , где  $\lambda$  – длина волны падающего излучения,  $\rho$  и  $n$  – соответственно плотность и показатель преломления исследуемого образца. В кристаллах SBN-100x отклонение упругого модуля  $C_{33}$  в centrosymmetric phase может быть связано со взаимодействием акустической волны с локальными полярными областями за счет эффекта электрострикции:  $\Delta C_{33} \propto P_d^2$ . Схожее поведение обнаружено также в температурных зависимостях коэффициента линейного расширения, результаты которых представлены в четвертом параграфе.

В пятом параграфе главы приведено качественное сравнение полученных экспериментальных данных по ГВГ, РМБ и КСР в рамках предположения об образовании в объеме кристаллов локальных полярных областей в centrosymmetric phase. Как было упомянуто выше, сигнал ГВГ и отклонение упругого модуля  $C_{33}$  можно выразить через  $P_d^2$ . Отклонение упругого модуля было вычислено как  $\Delta C_{33}(T) = C_{33}(T) - C_{33}(T \rightarrow +\infty)$ , где  $C_{33}(T \rightarrow +\infty)$  – это аппроксимация линейной функцией поведения упругого модуля в пределе высоких температур. Для того, чтобы однозначно аппроксимировать высокотемпературное

поведение  $C_{33}(T \rightarrow +\infty)$ , была взята производная температурных зависимостей упругого модуля  $C_{33}$  и определена температура  $T_d$ , при которой температурная зависимость производной  $\frac{dC_{33}}{dT}$  начинает отклоняться от константы в centrosymmetric phase. Используя температуру  $T_d$ , было аппроксимировано высокотемпературное поведение  $C_{33}(T \rightarrow +\infty)$  и определена температурная зависимость величины дипольных моментов  $P_d^2(T)$  из отклонения упругого модуля для исследуемых кристаллов *SBN-100x*. Этот подход использовался также для определения температурной зависимости  $P_d^2(T)$  из отклонения коэффициента линейного расширения.

На Рис. 4 представлены температурные зависимости  $P_d^2(T)$ , полученные из сигнала ГВГ, отклонений упругого модуля  $C_{33}$  и коэффициента линейного расширения в логарифмическом масштабе для кристаллов *SBN-33*, *SBN-50*, *SBN-61* и *SBN-75*. Полученные температурные зависимости  $P_d^2(T)$  были нормированы на постоянную величину таким образом, чтобы они совмещались с температурной зависимостью ГВГ в centrosymmetric phase. Для сравнения также представлены оцифрованные литературные данные по спонтанной поляризации  $P_s^2(T)$  [15]. Оцифрованная кривая  $P_s^2(T)$  была нормирована на постоянную величину так, чтобы она совмещалась с кривой  $I_{2\omega}(T)$  в сегнетоэлектрической фазе.

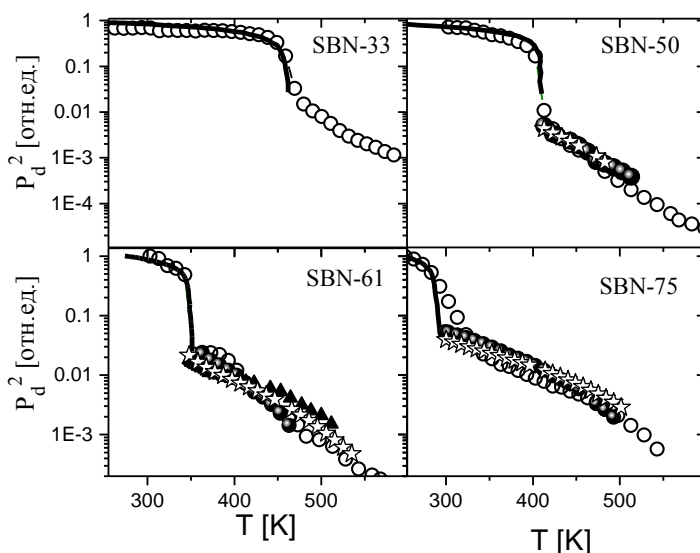


Рис. 4 Температурные зависимости величины дипольных моментов  $P_d$ , полученные из температурных зависимостей сигнала ГВГ (пустые кружки), спонтанной поляризации (сплошная линия) [15], показателя преломления (закрашенные треугольники) [17], упругого модуля  $C_{33}$  (закрашенные кружки), коэффициента линейного расширения (открытые звездочки).

Как показывает Рис. 4, для всех исследованных кристаллов *SBN-100x* в сегнетоэлектрической фазе температурное поведение  $P_d^2(T)$ , полученное из сигнала ГВГ, качественно совпадает с поведением спонтанной поляризации  $P_s^2(T)$ . В то время как в параэлектрической фазе температурная зависимость  $P_d^2(T)$ , полученная из сигнала ГВГ, качественно совпадает с поведением дипольного момента  $P_d^2(T)$ , полученного из экспериментальных данных по упругому модулю  $C_{33}$  и коэффициенту линейного расширения. Для *SBN-61* экспериментальные данные хорошо согласуются с литературными данными по температурной зависимости показателя преломления (треугольники) [17].

Таким образом, из совокупности полученных экспериментальных результатов был сделан вывод, что комплексное применение методов ГВГ, КРС и РМБ позволяет не только установить наличие локальных полярных областей в centrosymmetric phase в кристаллах

*SBN-100x*, но и изучить их температурную эволюцию. В результате исследования семейства кристаллов *SBN-100x* установлено, что для всех исследуемых кристаллов в centrosymmetric фазе характерно наличие ненулевого сигнала ГВГ и ЦП, поведение которого не подчиняется процессу релаксации Дебая. Это означает, что кристаллы *SBN-33* и *SBN-50*, относящиеся к сегнетоэлектрикам, также проявляют некоторые релаксационные свойства.

**В шестой главе** диссертации представлены и обсуждены результаты исследования влияния остаточных механических напряжений, приводящих к возникновению статических локальных электрических полей, в прессованных порошках *BaTiO<sub>3</sub>*. Глава состоит из четырех параграфов. В первом параграфе детально обсужден метод определения величины приложенных механических напряжений в условиях негидростатического прессования в аппарате с алмазными наковальнями, который заключается в использовании позиции линии КРС алмазной наковальни ( $\nu_0 = 1332 \text{ см}^{-1}$ ), измеренной в фокальной плоскости [18]. Показано, что величины приложенных негидростатических механических напряжений  $\sigma$  связаны с позицией линии КРС алмазной наковальни  $\Delta\nu$  через выражение:

$$\Delta\nu \approx \xi * \sigma, \text{ где } \xi = 1.7 \left[ \frac{\text{см}^{-1}}{\text{ГПа}} \right]$$

Приложенные механические напряжения могут существенным образом влиять на температуру и степень размытия сегнетоэлектрического перехода. Результаты по измерению сигнала ГВГ в температурном диапазоне от 200 до 700 К демонстрируют, что при приложении высоких негидростатических напряжений ( $\sigma \approx 10 \text{ ГПа}$ ) в порошке *BaTiO<sub>3</sub>* ФП не происходит вплоть до 600 К. Во втором параграфе приводится обсуждение данного результата, который интерпретируется наличием ОМН после прессования, которые приводят к возникновению локальных статических электрических полей. Приведен метод определения величины ОМН в прессованных и отожжённых порошках *BaTiO<sub>3</sub>*. Для этого используется узкая и однородно уширенная ЕТО) линия в спектре КРС *BaTiO<sub>3</sub>*, которая сдвигается в область высоких частот под действием механических напряжений [19]. Получено, что величины ОМН ( $\sigma$ ) определяются через сдвиг позиции Е(ТО) линии в напряжённом порошке  $\nu_\sigma$  относительно позиции линии в ненапряжённом порошке  $\nu_0$  как:

$$\nu_\sigma - \nu_0 = \Delta\nu_{307} \approx 0.9 \left[ \frac{\text{см}^{-1}}{\text{ГПа}} \right] * \sigma.$$

В третьем параграфе представлены результаты по температурным измерениям интегральной интенсивности Е(ТО) линии КРС в зависимости от ОМН. Известно, что Е(ТО) линия КРС *BaTiO<sub>3</sub>* в centrosymmetric параэлектрической фазе отсутствует, согласно правилам отбора [19]. Ее наличие в данной фазе указывает на локальное нарушение симметрии. На Рис. 5 показано, что в кристалле (S1) интенсивность Е(ТО) линии резко падает при температуре 400 К, то есть Е(ТО) линия исчезает. Это соответствует переходу из тетрагональной в кубическую фазу. В прессованных и отожжённых порошках *BaTiO<sub>3</sub>* (S2, S3, S4, S5) Е(ТО) линия наблюдается при температурах, значительно превышающих  $T_m$  в кристалле.

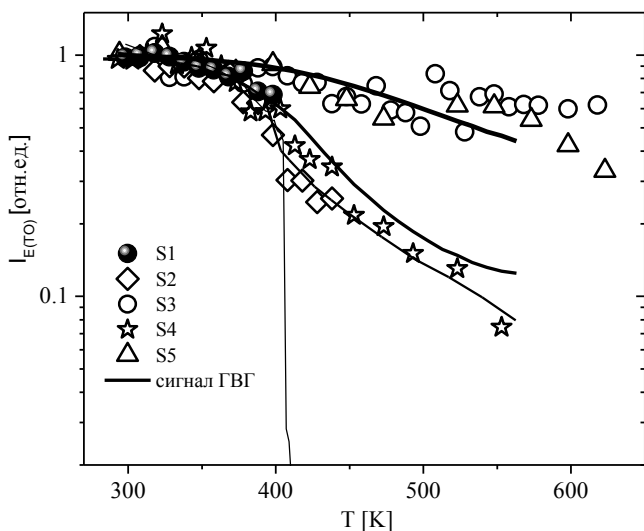


Рис. 5 Температурные зависимости интегральной интенсивности (символы) и сигнала ГВГ (сплошные линии) в:

S1 – кристалле  $BaTiO_3$ , S2 – непрессованном порошке  $BaTiO_3$ , S3 – прессованном порошке  $BaTiO_3$  при 10 ГПа, S4 – отожжённом образце S3, S5 – порошке  $BaTiO_3$ , находящемся в момент измерения в аппарате с алмазными наковальнями под давлением 5 ГПа.

В четвертом параграфе приведено сравнение экспериментальных данных интегральной интенсивности (символы) и сигнала ГВГ (сплошные линии), которое показывает хорошее соответствие между ними для всех исследуемых образцов. Поскольку сигнал ГВГ в centrosymmetric параэлектрической фазе пропорционален дипольному моменту в нецентросимметричных областях ( $I_{2\omega} \propto P_d^2$ ), то и поведение  $I_{E(TO)}(T)$  описывает температурную зависимость среднего дипольного момента, флуктуирующего в локальных областях с нарушением симметрии.

В **Заключении** приведены основные результаты диссертационной работы:

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 работ, опубликованных по теме диссертации

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.
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  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  // Материалы молодежной конкурсной 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.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лайнс М.Е. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы/ Лайнс М.Е, Гласс А.М. - Мир.: Москва, 1981.-21с.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Kojima S. Micro-Brillouin Scattering of Relaxor Ferroelectrics with Perovskite Structure./ Kojima S., Tsukada S.// Ferroelectrics. – 2010 –V. 405.- pp. 32–38.
7. Cross L.E. Relaxor ferroelectrics/ Cross L.E.// Ferroelectric. – 1987. –V. 76. -pp. 241-267.
8. 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.
9. Dulkan E.  $\text{BaTiO}_3$  crystals from acoustic emission study/Dulkan E., Petzelt J., Kamba S., Mojaev E., Roth V.// Appl. Phys. Lett.- 2010.- V. 97. -p. 032903.
10. Takagi M. Anomalous birefringence of cubic  $\text{BaTiO}_3$ ./Takagi M., Ishidate T.//Solid State Commun.- 2000. –V. 113. – p.423.
11. 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.
12. Lines M. E. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials/ Lines M. E., Glass A. M.- Clarendon: Oxford. -1977.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. 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.

17. 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.
18. 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
19. Uma D. V. High-pressure Raman studies of polycrystalline  $\text{BaTiO}_3$ / Uma D. V., V. M. Naik and R. Naik// Phys. Rev. B – 1998- V. 58 – p. 14256