

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ПОЛЯРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

Л.Н. Коротков¹, Т.Н. Короткова²

¹Воронежский государственный технический университет
394026, Воронеж, Московский пр., д. 14
E-mail: l_korotkov@mail.ru

²Воронежский институт МВД России
394065, Воронеж, пр. Патриотов, д. 53
E-mail: tn_korotkova@mail.ru

Заключение совета рецензентов: 06.04.15 Заключение совета экспертов: 10.04.15 Принято к публикации: 14.04.15

Рассмотрены процессы диэлектрической релаксации в различных классах неупорядоченных полярных диэлектриков: релаксорных сегнетоэлектриках, дипольных стеклах, сегнетоэлектрических полимерах, матричных композитах и аморфных телах на основе полярных диэлектриков. Обсуждаются основные механизмы, дающие вклад в релаксационную поляризацию.

Ключевые слова: диэлектрическая релаксация, релаксорные сегнетоэлектрики, дипольные стекла, полярные полимеры, аморфные материалы, кристаллизация, нанокompозиты.

DIELECTRIC RELAXATION IN DISORDERED POLAR DIELECTRICS

L.N. Korotkov¹, T.N. Korotkova²

¹Voronezh State Technical University
14 Moscow ave., Voronezh, 394026, Russia
E-mail: l_korotkov@mail.ru

²Voronezh Institute of the Ministry of Internal Affairs of Russia
53 Patriotov ave., Voronezh, 394065, Russia
E-mail: tn_korotkova@mail.ru

Referred: 06.04.15 Expertise: 10.04.15 Accepted: 14.04.15

Processes of dielectric relaxation in different types of disordered polar dielectrics such as: relaxor ferroelectrics, dipole glasses, ferroelectric polymers, matrix composites and amorphous solids are described. Fundamental mechanisms, which give main contribution to relaxation polarization, are discussed.

Keywords: dielectric relaxation, relaxor ferroelectrics, dipole glasses, amorphous solids, crystallization, nanocomposites.





Леонид Николаевич
Коротков
Leonid N. Korotkov

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, профессор, профессор кафедры физики твердого тела Воронежского гос. технического университета
Образование: Воронежский политехнический институт (1984).
Область научных интересов: физика конденсированного состояния.
Публикации: более 100.

Information about the author: doctor of physical and mathematical sciences, the professor, the professor of the Voronezh state technical university.

Education: Graduated the Voronezh polytechnic institute (1984).
Research area: solid state physics.
Publications: more than 100.



Татьяна Николаевна
Короткова
Tatiana N. Korotkova

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, доцент, доцент кафедры физики Воронежского института МВД России.

Образование: Воронежский гос. университет (1983).
Область научных интересов: физика конденсированного состояния.
Публикации: более 30.

Information about the author: candidate of physical and mathematical sciences, docent, docent of Voronezh Institute of the Ministry of Internal Affairs of Russia.

Education: Graduated the Voronezh State University (1983).
Research area: solid state physics.
Publications: more than 30.



Введение

В последние годы в физике твердого тела существенно возрос интерес к частично или полностью неупорядоченным материалам. Это связано с тем, что физика упорядоченных систем в значительной мере уже разработана, тогда как физика неупорядоченных конденсированных сред находится в начале своего развития, которое стимулируется большой практической значимостью неупорядоченных материалов. К таковым следует отнести аморфные тела, полученные на основе сегнетоэлектриков, аморфно-кристаллические сегнетоэлектрические полимеры, композиты, содержащие полярные диэлектрики и др. [1].

Объектами пристального внимания исследователей стали сегнетоэлектрики (СЭ) с существенно размытым фазовым переходом (релаксоры) [2, 3] и дипольные стекла (ДС) [3, 4]. Эти соединения являются типичными параэлектриками в высокотемпературной фазе, однако ниже температуры перехода в релаксорное состояние или состояние ДС они демонстрируют свойства, являющиеся универсальными для стеклообразных систем, в том числе канонических стекол. Прежде всего, это длительные релаксационные процессы (релаксация поляризации, диэлектри-

ческой восприимчивости, упругих модулей и т.д.), а также существенная зависимость ряда физических свойств от условий перехода в низкотемпературное неэргодическое состояние.

Релаксорные СЭ, дипольные стекла, аморфные и аморфно-кристаллические тела, а также сегнетоэлектрики, входящие в состав композитов, представляют собой существенно неравновесные системы. Это обстоятельство затрудняет изучение равновесных свойств данных объектов и делает проблему изучения динамики перехода в стеклоподобное состояние наиболее актуальной для физики неупорядоченных полярных диэлектриков.

Весьма эффективными методами решения этой проблемы являются релаксационные методы исследования твердых тел, значительный вклад в развитие которых был внесен профессором В.С. Постниковым [5].

Цель данной работы – рассмотреть основные типы релаксационных процессов, присущих различным классам неупорядоченных полярных диэлектриков.

(Примечание. В этой статье мы умышленно не затрагиваем релаксационные процессы, связанные с динамикой доменов, обстоятельно описанные в литературе [5, 6]).

Объекты исследования

Сегнетоэлектрики
с размытым фазовым переходом (релаксоры)

Примером сегнетоэлектрической системы с размытым фазовым переходом являются твердые растворы $(1-x)[0,7\text{PbZrO}_3-0,3\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3]-x\text{SrTiO}_3$, образцы которых и были использованы как один из объектов для исследования. Фазовая T - x диаграмма системы (рис. 1) была построена по результатам рентгеновских и диэлектрических исследований [7, 8]. Видно, что с увеличением содержания титаната стронция происходит понижение средней температуры СЭ фазового перехода T_m . Вблизи концентрации $x_m \approx 0,25$ наблюдается четкий минимум на кривой $T_C(x)$, типичный для систем с морфотропной границей фаз [9].

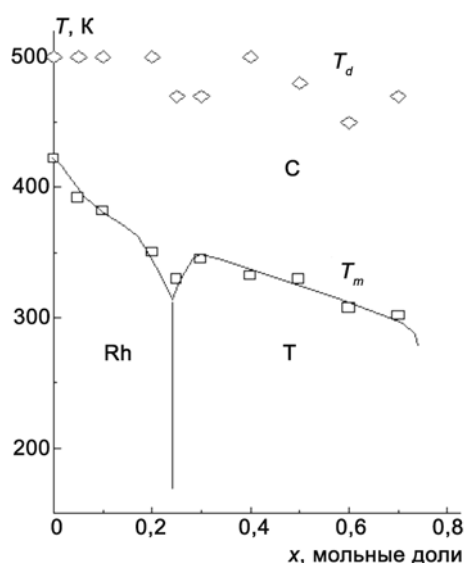


Рис. 1. Фазовая T - x диаграмма системы $(1-x)[0,7\text{PbZrO}_3-0,3(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3]-x\text{SrTiO}_3$. С – кубическая, Rh – ромбоэдрическая и Т – тетрагональная фазы [8]

Fig. 1. T - x phase diagram of $(1-x)[0,7\text{PbZrO}_3-0,3(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3]-x\text{SrTiO}_3$ solid solution. Symbols C, Rh and T denote the cubic, rhombohedral and tetragonal phases, respectively [8]

Для составов с концентрацией SrTiO_3 $x > 0,7$ следует ожидать быстрого понижения T_C вплоть до полного исчезновения СЭ фазового перехода при некотором критическом значении x [10]. Температура Бернса T_d определялась как температура, ниже которой происходит отклонение температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ от закона Кюри – Вейсса [2]

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + C_{CW}/(T - \Theta), \quad (1)$$

где Θ – температура; C_{CW} – константа Кюри – Вейсса; ϵ_∞ – не зависящая от температуры составляющая ϵ' .

Согласно [2, 11] в параэлектрической матрице релаксорного СЭ при температурах ниже T_d возникают области полярной фазы и система таким образом становится гетерофазной. Это состояние, которое во многих случаях сохраняется вплоть до самых низких температур, является причиной долговременной релаксации поляризации.

Дипольные стекла типа $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$

Удобным объектом для изучения свойств дипольных стекол являются смешанные кристаллы сегнетоэлектрика–антисегнетоэлектрика (СЭ–АСЭ) семейства дигидрофосфата калия $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ (KADP- $x\%$), для которых естественно ожидать возникновения состояния ДС вследствие конкуренции СЭ–АСЭ взаимодействий. (Впервые состояние ДС было обнаружено и исследовано Коуртенсом в системе $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ [12].)

Родительские соединения – KH_2PO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при комнатной температуре имеют тетрагональную кристаллическую структуру, класс $\bar{4}2m$, $\bar{1}42d$ [13]. В KH_2PO_4 с понижением температуры реализуется СЭ фазовый переход, и ниже точки Кюри (T_C) симметрия понижается до ромбической, класс $mm2$, $Fdd2$. Фазовый переход приводит к возникновению спонтанной поляризации, вектор которой направлен параллельно оси c .

В АСЭ соединении $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ниже точки фазового перехода решетка становится ромбической, класс 222 , $P2_12_12_1$. В низкотемпературной фазе преимущественно реализуются четыре протонных, так называемых боковых конфигурации H_2PO_4 , которым соответствуют две пары антипараллельных дипольных моментов, лежащих в плоскости ab .

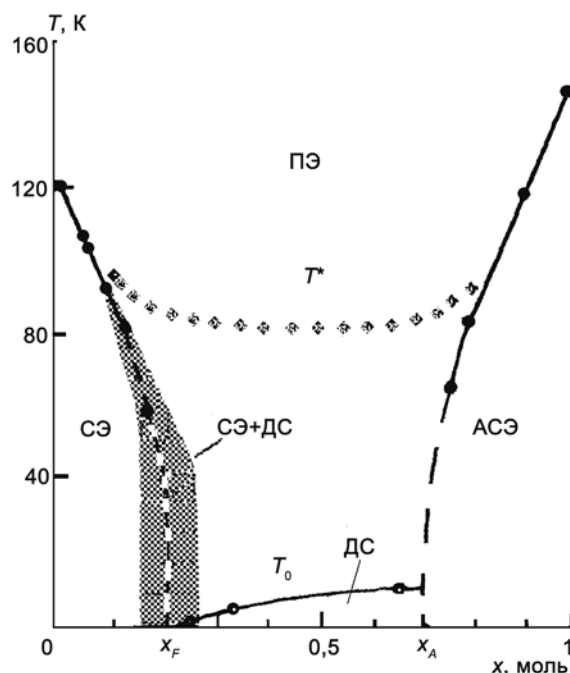


Рис. 2. Фазовая T - x диаграмма системы $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ [14]
Fig. 2. T - x phase diagram of $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ system [14]

Фазовая T - x диаграмма системы KADP изображена на рис. 2 [14]. Сплошными линиями показаны границы фаз, установленные экспериментально, а пунктиром – предполагаемые границы фаз. Линия T^* соответствует температурам, ниже которых начинает формироваться состояние ДС. Составы с $x \leq 0,20 \approx x_F$ при понижении температуры претерпевают СЭ фазовый переход.

В кристаллах с концентрацией $0,20 \leq x \leq 0,70 \approx x_A$ наблюдается переход в состояние дипольного стекла. В составах с концентрацией $0,70 \leq x \leq 1$ реализуется переход в АСЭ фазу. Заштрихованная область на фазовой диаграмме соответствует гетерофазному (релаксационному) состоянию.

Аморфные материалы

на основе титаната и феррониобата свинца

Среди слабо упорядоченных СЭ наибольшей степенью разупорядочения обладают аморфные и аморфно-кристаллические материалы, полученные на основе полярных диэлектриков путем закалки из жидкой фазы или иным способом [15]. Они являются собой новый класс конденсированных сред, физические свойства которых пока мало изучены, несмотря на то, что сообщения о них появились около сорока лет тому назад [16-19].

Наибольшее количество публикаций, известных к настоящему времени, посвящено исследованиям титаната свинца (PbTiO_3) в его аморфной и кристаллической модификациях. Это связано с тем, что PbTiO_3 имеет высокое значение дипольного момента, приходящегося на элементарную ячейку, что позволяет ожидать [16] сильного дипольного взаимодействия и в аморфном состоянии. Кристаллический PbTiO_3 является модельным сегнетоэлектриком [2, 9, 13], претерпевающим при 493°C переход первого рода из кубической перовскитной фазы в тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу.

Наряду с титанатом свинца значительный интерес представляют аморфные материалы, полученные на основе сегнетомангнетиков – кристаллов, характеризующихся спонтанным упорядочением как в магнитной, так и в дипольной подсистемах. Примером такого материала является аморфный феррониобат свинца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN).

Кристаллический PFN – известный сегнетомангнетик, обладающий полупроводниковыми свойствами [9, 20]. В процессе охлаждения в нем при температуре Кюри ($T_C \approx 387\text{ K}$) реализуется переход из параэлектрической кубической в тетрагональную, а затем, при $355\text{-}360\text{ K}$, – в ромбоэдрическую сегнетоэлектрические фазы. Ниже температуры Нееля $T_N \approx 140\text{-}160\text{ K}$ реализуется переход в антиферромагнитную фазу.

Для настоящих экспериментов были использованы образцы аморфных материалов PbTiO_3 и $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ с размерами около $4 \times 5 \times 0,03\text{ см}$, полученные закалкой из расплава с применением метода «молота и наковальни» [15].

Полимерные аморфно-кристаллические сегнетоэлектрики

Подходящими материалами для изучения динамики перехода в стеклообразное состояние являются полярные сополимеры винилиденфторида – тетрафторэтилена (VDF/Te) и винилиденфторида – трифторэтилена (VDF/Tr). В объемном состоянии это аморфно-кристаллические вещества, приблизительно на 50% состоящие из кристаллических ламелей, разделенных некристаллической прослойкой, что проиллюстрировано на рис. 3 [21].

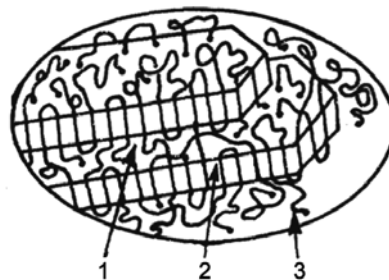


Рис. 3. Структура аморфно-кристаллического полимера типа поливинилиденфторида: 1 – аморфная область; 2 – кристаллическая ламель; 3 – молекула [21]

Fig. 3. Structure of amorphous-crystalline polymer of polyvinylidene fluoride type: amorphous region (1); crystalline lamel (2); molecule (3) [21]

В данных сополимерах можно наблюдать переход в стеклообразное состояние в некристаллической фракции наряду с сегнетоэлектрическим фазовым переходом и переходом в расплавленное состояние в кристаллических областях. Удобным обстоятельством является то, что данные переходы изменяют количество степеней свободы для электрических диполей, делая весьма информативными простые диэлектрические измерения.

Матричные композиты на основе сегнетоэлектриков

Для экспериментов были использованы матричные композиты, полученные путем заполнения сегнетоэлектриком стеклянных матриц с системой случайно разветвленных сквозных пор со средним диаметром 7 и 320 нм. Технология приготовления данных матриц изложена в работе [22]. На рис. 4 показано изображение поверхности пористого стекла с размерами пор 320 нм, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа авторами работы [23].

В качестве наполнителя использовали сегнетоэлектрик нитрит натрия (NaNO_2) и сополимеры винилиденфторида – трифторэтилена и винилиденфторида – тетрафторэтилена.

Перед заполнением нитритом натрия пластины пористого стекла просушивались в вакууме для удаления остаточной воды. Далее пустые матрицы помещались в расплавленный NaNO_2 . За счет высокой

смачиваемости расплав проникал внутрь матрицы, при этом заполнение было практически полным – 25–28% от общего объема образца. После выдержки в расплаве в течение полусуток пластины извлекались из расплава, далее их поверхности тщательно очищались от остатков массивного нитрита натрия.

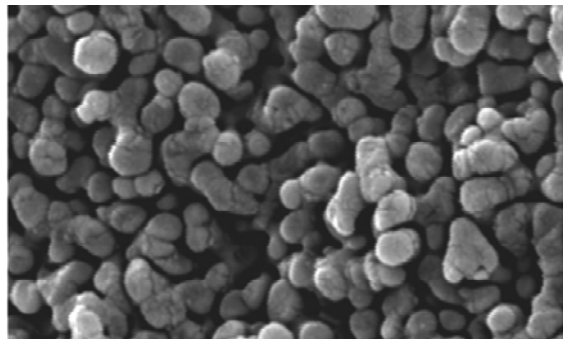


Рис. 4. Изображение поверхности пористого стекла со средним размером пор ≈ 320 нм, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа [23]
Fig. 4. SEM image of porous glass surface with middle size of pore near 320 nm [23]

Для внедрения полимерного материала в матрицу последнюю помещали в бюкс с насыщенным при температуре ≈ 373 К раствором сополимера в ацетоне и выдерживали около 4 часов.

Затем образец извлекали и просушивали при комнатной температуре на протяжении суток. После этого его подвергали в течение 6 часов термическому отжигу при температуре 423 К для удаления остатков растворителя. На заключительном этапе посредством механической обработки удаляли приповерхностный слой, после чего образец, представляющий собой плоскопараллельную пластину с размерами $\approx 10 \times 10 \times 0,5$ мм, зажимали между двумя плоскими алюминиевыми электродами и помещали в термостат.

Диэлектрическая релаксация, обусловленная кинетикой полярных микрообластей, в окрестностях размытого сегнетоэлектрического фазового перехода

Диэлектрическая релаксация в канонических сегнетоэлектриках, как правило, связана с движением межфазных и доменных границ и их взаимодействием с дефектами кристаллической решетки. Причем первый механизм играет значительную роль только в окрестностях температуры сегнетоэлектрического фазового перехода T_C . Ниже T_C диссипация энергии переменного электрического поля в основном связана с динамикой доменных границ. В случае сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом можно ожидать значительного вклада обоих механизмов в широком интервале температур. Представляется важным проследить связь между степенью размытия сегнето-

электрического фазового перехода и параметрами релаксационного процесса. Для этого удобно использовать сегнетоэлектрические твердые растворы, в которых, варьируя состав, можно изменять степень размытия фазового перехода. Подходящими материалами для таких исследований являются твердые растворы $(1-x)[0,7\text{PbZrO}_3-0,3\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3]-x\text{SrTiO}_3$ и $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$.

Размытие СЭ фазового перехода и диэлектрическая релаксация в твердых растворах $(1-x)[0,7\text{PbZrO}_3-0,3\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3]-x\text{SrTiO}_3$

На рис. 5, а показаны температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости, полученные для ряда составов. Видно, что минимумы ϵ^{-1} в окрестностях T_m существенно размыты, а температурная зависимость диэлектрической проницаемости заметно отклоняется от закона Кюри – Вейсса (1). Вместе с тем кривая $\epsilon^{-1}(T)$ вблизи T_m удовлетворительно описывается соотношением, вытекающем из модели Исупова–Смоленского [2]:

$$\epsilon^{-1} = \epsilon_m^{-1} + \frac{(T_m - T)^2}{\sqrt{2\epsilon_n/\sigma^2}}, \quad (2)$$

где ϵ_m – значение диэлектрической проницаемости в максимуме, наблюдаемом при температуре T_m ; σ – параметр размытия перехода, имеющий смысл среднеквадратичного отклонения локальной температуры Кюри. Действительно, зависимость $1/\epsilon' = f(T - T_m)^2$ является линейной в интервале температур $T_m \leq T \leq T_d$ (рис. 5, б).

Соотношением (2) удобно воспользоваться для определения параметра размытия фазового перехода. Найденные значения σ представлены ниже в табл. 1, из которой видно, что параметр размытия заметно возрастает с увеличением концентрации SrTiO_3 .

Анализ причин размытия фазового перехода, проведенный в рамках моделей Смоленского – Исупова [2, 11], композиционного разупорядочения Бокова [24], «случайных полей» Глинчук [3] и «сферической модели случайная связь – случайное поле» Блинца [25] показал [8], что наиболее адекватно концентрационные зависимости параметра σ интерпретируются в рамках модели композиционного разупорядочения.

Согласно модели композиционного разупорядочения [24] параметр σ определяется соотношением

$$\sigma = \delta D^{b/a}, \quad (3)$$

где a – средний параметр элементарной ячейки СЭ твердого раствора с общей формулой $(\text{A}'/\text{A}'')(\text{B}'/\text{B}'')\text{O}_3$; b – смещение иона кислорода из базисной плоскости, образованной катионами сорта А; D – параметр, зависящий от концентрации x компонента B'' и степени композиционного ближнего порядка; $\delta \approx 1,1 \cdot 10^4$ К. Отношение b/a является функцией ионных радиусов элементов А, В и О.

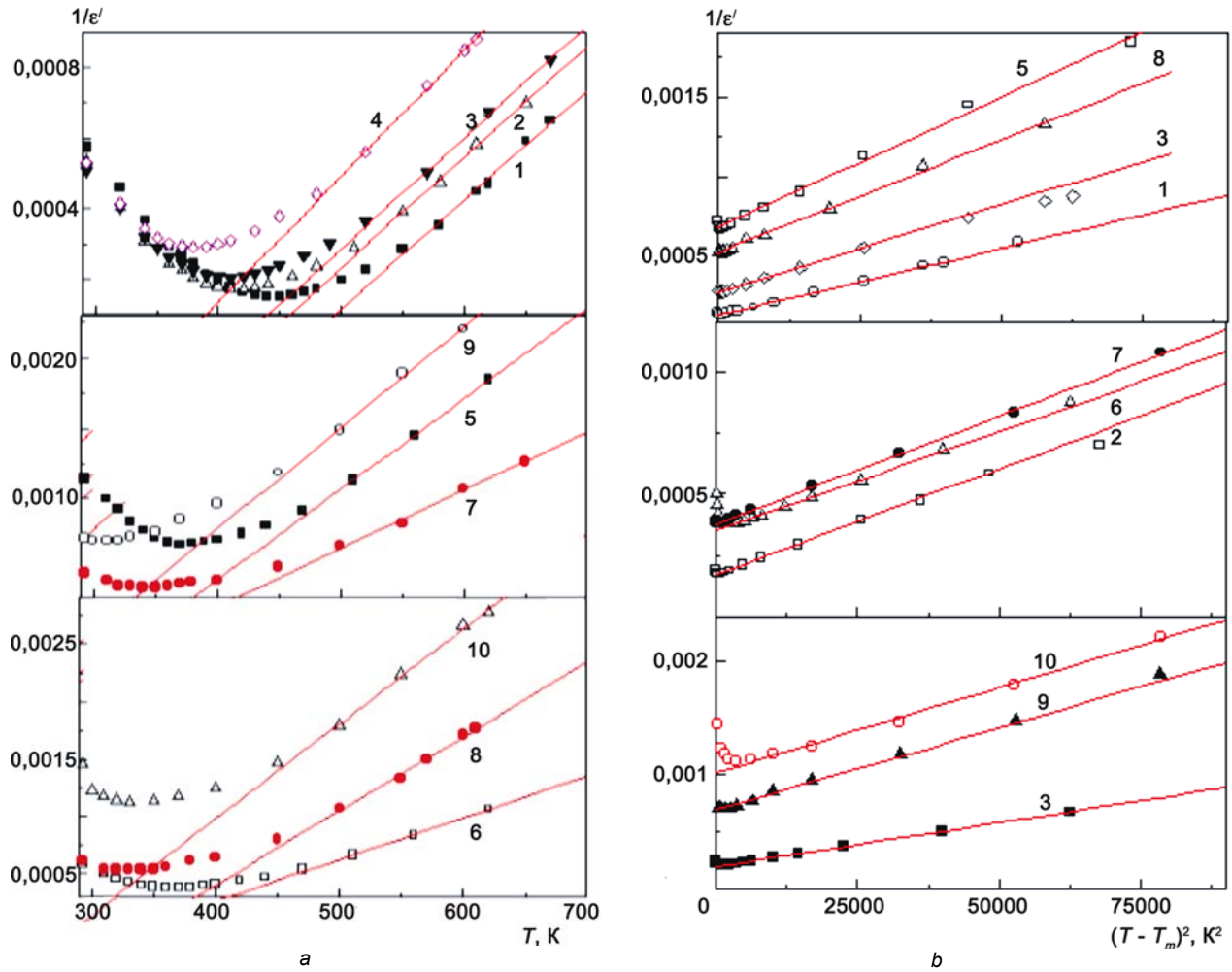


Рис. 5. Зависимости $(\epsilon')^{-1} = f(T)$ – (a) и $(\epsilon')^{-1} = f(T - T_m)^2$ – (b) для составов с концентрацией $x = 0$ (1); 0,05 (2); 0,1 (3); 0,2 (4); 0,25 (5); 0,3 (6); 0,4 (7) и 0,5 (8); 0,6 (9) и 0,7 (10), полученные в процессе нагрева на частоте 10 кГц [8]

Fig. 5. Dependences of $(\epsilon')^{-1}$ versus T (a) and $(\epsilon')^{-1}$ versus $(T - T_m)^2$ (b), obtained at 10 kHz during heating for compounds with SrTiO_3 concentration $x = 0$ (1); 0,05 (2); 0,1 (3); 0,2 (4); 0,25 (5); 0,3 (6); 0,4 (7); 0,5 (8); 0,6 (9) and 0,7 (10) [8]

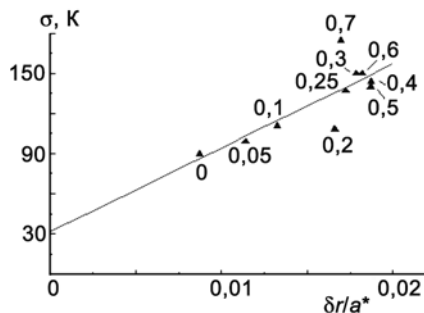


Рис. 6. Зависимость параметра размытия σ от приведенного значения среднееквального отклонения ионных радиусов в подрешетке А. Цифры на рисунке соответствуют концентрации SrTiO_3 [8]

Fig. 6. Dependence of the parameter σ versus reduced root-mean-square variation of ionic radii of A cations. The numbers correspond to SrTiO_3 concentration [8]

Нетрудно убедиться в существовании отчетливой корреляции между среднееквальным отклонением радиусов катионов δr , входящих в сегнетоактивную подрешетку А, и параметром размытия σ (рис. 6), предсказываемой моделью композиционного разупорядочения. Можно записать, что $\sigma \approx h_0 + h_1 \delta r/a^*$, где $h_0 \approx 31,3$ К и $h_1 \approx 6286,1$; $a^* = (V)^{1/3}$; V – объем элементарной ячейки. Причем величина σ не зависит существенно от симметрии низкотемпературной фазы, а зависимость $\sigma(x)$ не имеет особенностей вблизи морфотропной границы фаз.

Изучение диэлектрического отклика на различных частотах обнаружило специфическую дисперсию действительной и мнимой компонент комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$, характерную для релаксационных СЭ, что на примере состава с $x = 0,7$ проиллюстрировано на рис. 7 [7].

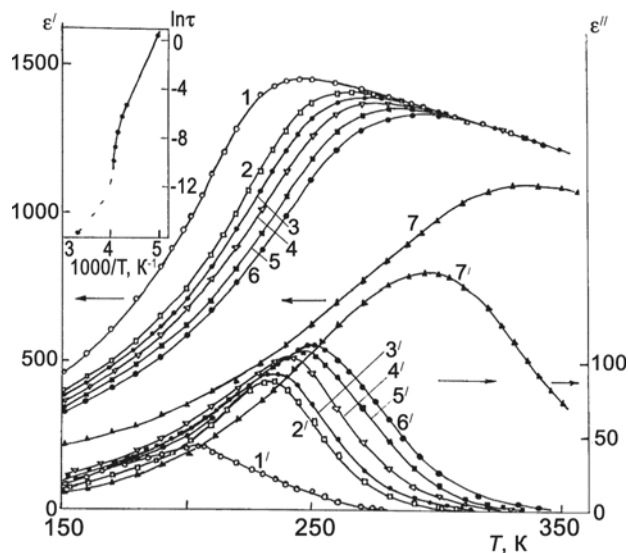


Рис. 7. Температурные зависимости ϵ' (1-7) и ϵ'' (1'-7'), полученные на частотах 0,1 (1 и 1'), 30 (2 и 2'), 80 (3 и 3'), 300 (4 и 4'), 1000 (5 и 5'), 3000 (6 и 6') и 10^6 Гц (7 и 7') для состава с $x \approx 0,7$.
На вставке – зависимость $\ln \tau$ от T^{-1} [7]

Fig. 7. Temperature dependences of ϵ' (1-7) and ϵ'' (1'-7') for a compound with $x \approx 0,7$ obtained during heating at frequencies 0.1 (1 and 1'), 30 (2 and 2'), 80 (3 and 3'), 300 (4 and 4'), 1000 (5 and 5'), 3000 (6 and 6') and 10^6 Hz (7 and 7').
Inset: the dependence of $\ln \tau$ versus T^{-1} [7]

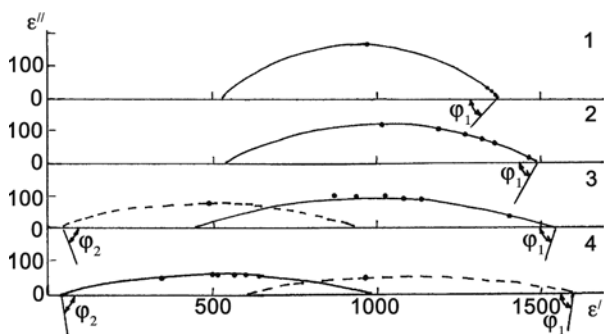


Рис. 8. Диаграммы Коула–Коула для состава с $x \approx 0,7$ при температурах 300 (1), 250 (2), 230 (3) и 200 (4) К. Штриховой линией показаны предполагаемые зависимости [7]

Fig. 8. Cole–Cole plots for compound with $x \approx 0,7$ at different temperatures: 300 (1), 250 (2), 230 (3) and 200 (4) K. Dashed lines showed supposed dependences [7]

Дисперсия диэлектрического отклика удовлетворительно описывается эмпирическим соотношением Коула–Коула

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (4)$$

где ϵ_s и ϵ_∞ – значения ϵ' при измерительной частоте $\omega \rightarrow 0$ и $\omega \rightarrow \infty$; τ – среднее время релаксации и α – параметр размытия спектра времен релаксации. Уравнение Коула–Коула (4) описывает на плоскости $\epsilon' - \epsilon''$ полуокружность (рис. 8).

Ее центр смещен вниз по оси ϵ'' на $0,5(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\tan(\pi\alpha/2)$, где параметр α связан с углом ϕ выражением $\alpha = 2\phi/\pi$. Видно, что наблюдаемая в окрестностях T_m дисперсия диэлектрической проницаемости обусловлена, по крайней мере, двумя релаксационными процессами.

Дугам на диаграммах Коула–Коула соответствуют углы ϕ_1 и ϕ_2 , каждый из которых стремится к $\pi/2$ с понижением температуры. Это указывает на то, что оба процесса характеризуются размытым спектром времен релаксации, существенно расширяющимся по мере охлаждения материала.

Ниже ~ 200 К диэлектрические потери ϵ'' практически не зависят от частоты измерительного поля $\omega = 2\pi f$, поэтому дисперсия ϵ^* здесь уже не может быть описана соотношением (4).

Наличие нескольких механизмов релаксации поляризации, обусловленных различными формами движения межфазных и доменных границ [2], в низкотемпературном состоянии является типичным для СЭ кристаллов, в том числе – релаксоров. Поэтому, основываясь на результатах исследований родственной системы твердых растворов $\text{PbZrO}_3\text{-K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ [26], можно предположить, что в случае состава с $x = 0,7$ низкотемпературный релаксационный процесс обусловлен движением доменных границ.

Высокотемпературный процесс естественно связать с релаксацией полярных микрообластей. Наличие нескольких механизмов релаксации подтверждается сложным видом кривой $\tau(T)$, показанной на вставке к рис. 7. (Экспериментальные точки соответствуют температурам, при которых наблюдается максимум зависимостей $\epsilon''(T)$ на частоте $f = 1/2\pi\tau$.)

Температурная зависимость среднего времени релаксации τ носит неаррениусовский характер (вставка к рис. 7). В случае высокотемпературного релаксационного процесса время τ следует эмпирическому закону Фогеля – Фулчера:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{k(T - T_0)}\right), \quad (5)$$

где τ_0 – время, обратное частоте попыток преодоления потенциального барьера U ; k – постоянная Больцмана, T_0 – температура Фогеля – Фулчера. Значения параметров τ_0 , U и T_0 приведены в табл. 1.

В большинстве случаев, относящихся как к каноническим стеклам, так и к релаксорным СЭ, успешная аппроксимация экспериментальных результатов соотношением Фогеля – Фулчера объясняется тем-

пературной зависимостью энергии активации релаксационного процесса U_A , описываемого законом Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp(U_A(T)/kT). \quad (6)$$

Таблица 1
Значения параметров релаксационного процесса
Table 1
Parameters of relaxation process

Закон Фогеля – Фулчера (5)					Закон Аррениуса (6)	
x	σ , К	τ_0 , 10^{-13} с	U , эВ	T_0 , К	U_A^0 , эВ ($T = T_d$)	$V_A = dU_A/dT$, 10^{-3} эВ/К
0,05	99	1,07	0,12	295	0,29	8,4
0,3	150	1,54	0,166	187	0,27	3,17
0,6	150	2,0	0,164	145	0,23	1,89
0,7	175	3,9	0,155	155	0,22	2,0

Учитывая, что выше T_m релаксаторами являются области полярной фазы, образующиеся при температуре Бернса T_d , можно оценить энергию активации их движения U_A^0 в окрестностях T_d и скорость ее возрастания $V_A = dU_A/dT$ с понижением температуры. Из табл. 1 видно, что как энергия активации U_A^0 , так и скорость ее изменения V_A возрастают с уменьшением параметра размытия σ .

Размытие сегнетоэлектрического фазового перехода и релаксационное состояние в смешанных кристаллах KADP

Рассмотрим закономерности размытия СЭ фазового перехода в водородсодержащих кристаллах, кристаллическая структура и механизм фазового превращения в которых кардинально отличаются от случая, рассмотренного выше. Для определения параметра размытия σ удобно воспользоваться соотношением (2) и результатами диэлектрических измерений смешанных кристаллов KADP [26].

Эксперименты выявили закономерное размытие СЭ (АСЭ) фазовых переходов с увеличением (уменьшением) концентрации NH_4 . На вставке к рис. 9 вместе с зависимостью $\sigma(x)$ для СЭ составов системы KADP приведены результаты оценок σ , сделанные авторами по опубликованным в литературе результатам измерений диэлектрического отклика в кристаллах $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ и $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ [14]. При одинаковой концентрации аммония величина σ для всех соединений приблизительно одинакова. Это означает, что в этих системах действуют идентичные механизмы размытия фазового перехода.

Примечательно, что сегнетоэлектрические переходы более размыты, чем АСЭ [27], что связано с взаимодействием полярных областей со случайными полями, индуцированными локальными искажениями решетки. Внешнее поле $E_{\perp}$ частично компенсирует их воздействие, что делает СЭ переход более четким и заметно смещает его в высокотемпературном направлении (рис. 9).

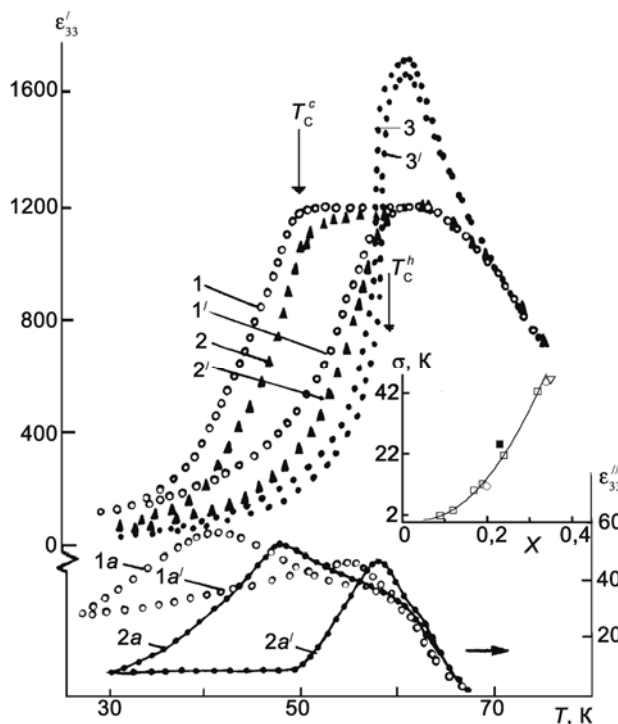


Рис. 9. Температурные зависимости ϵ'_{33} (1 – 3 и 1' – 3') и ϵ''_{33} (1а – 2а и 1а' – 2а') для KADP-19, полученные в процессе охлаждения (1 – 3 и 1а – 2а) и нагрева (1' – 3' и 1а' – 2а') при значениях поля $E_{\perp} = 0$ (1, 1', 1а и 1а'), 2 (2, 2', 2а и 2а') и 6 кВ/см (3 и 3').

На вставке – зависимость $\sigma(x)$ для кристаллов $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ (□), $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ (■), $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ (○) и $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ (▽) [14]

Fig. 9. Temperature dependences of ϵ'_{33} (1 – 3 and 1' – 3') and ϵ''_{33} (1а – 2а and 1а' – 2а') measured during cooling (1 – 3 and 1а – 2а) and heating (1' – 3' and 1а' – 2а') of a KADP-19 crystal at $E_{\perp} = 0$ (1, 1', 1а and 1а'), 2 (2, 2', 2а and 2а') and 6 (3 and 3') kV/cm.

The inset shows the parameter σ as a function of ammonium concentration for $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ (□), $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ (■), $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ (○) and $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ (▽) mixed crystals [14]

Зависимость $T_m(E_-)$, где T_m – температура максимума ϵ'_{33} , имеет необычный характер (вставка на рис. 10). В отличие от канонических СЭ, где $\Delta T_m(E_-) \sim E_-^\beta$ ($\beta = 1$ или $\beta = 2/3$ соответственно для фазовых переходов 1 или 2 рода), смещение максимума ϵ'_{33} незначительно при напряженности поля E_- меньше некоторого критического значения E_{cr} . Когда $E_- > E_{cr}$, происходит быстрое повышение T_m . Подобные зависимости $T_m(E_-)$ характерны для СЭ, содержащих дефекты типа «случайное поле» [28].

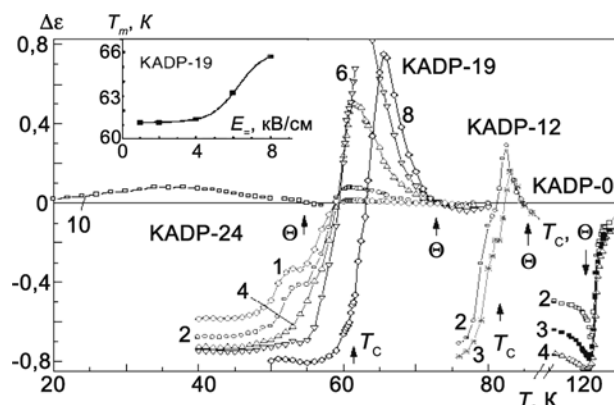


Рис. 10. Температурные зависимости $\Delta\epsilon$. Числа вблизи кривых соответствуют значению смещающего поля E_- . Температура Кюри – Вейсса (Θ) и температура фазового перехода T_c отмечены стрелками. На вставке – зависимость $T_m(E_-)$ для кристалла KADP-19 [29]

Fig. 10. Temperature dependences of $\Delta\epsilon$. The numerals near curves indicated the dc field strength (kV/cm). The Curie – Weiss temperature (Θ) and phase transition temperature (T_c) marked by arrows. Insert: dependence of $T_m(E_-)$ for KADP-19 [29]

Существенное влияние случайных полей на фазовые переходы выявляют исследования нелинейной диэлектрической проницаемости

$$\Delta\epsilon = [\epsilon'_{33}(E_-) - \epsilon'_{33}(E_- = 0)] / \epsilon'_{33}(E_- = 0),$$

показанные на рис. 10 [29]. Для номинально чистого KN_2PO_4 вблизи T_c наблюдается острый несимметричный минимум $\Delta\epsilon$. Повышение поля E_- приводит к увеличению и некоторому смещению данной аномалии влево по оси температур, что указывает на доминирующий вклад доменного механизма в диэлектрическую нелинейность ниже T_c .

В случае кристаллов с большей концентрацией аммония (KADP-12 и 19) в области температур, лежащей существенно ниже T_c , смещающее поле обуславливает уменьшение диэлектрического отклика ($\Delta\epsilon < 0$) подобно случаю с кристаллом KN_2PO_4 . Однако в окрестностях T_c отмечено заметное возрастание $\Delta\epsilon$ и изменение знака нелинейной проницаемости. Для всех значений поля E_- , реализуемых в эксперименте,

$\Delta\epsilon > 0$ в интервале температур $\Theta - T_c$. При $T > \Theta$ знак $\Delta\epsilon$ вновь изменяется и становится отрицательным.

Для «релаксорного» состава KADP-24 напряженность поля E_- , при которой изменение ϵ'_{33} становится заметным, существенно выше, чем для KADP-12 и 19, а $\Delta\epsilon \geq 0$ при всех температурах ниже Θ . В случае кристаллов с концентрацией $x \geq 0,32$ влияния поля на диэлектрический отклик в условиях эксперимента не выявлено.

Полученные для составов KADP-12, 19 и 24 зависимости $\Delta\epsilon(T)$ согласуются с предсказаниями модели «случайных полей» [30]. Согласно ей в СЭ и параэлектрической фазе $\Delta\epsilon < 0$, но $\Delta\epsilon > 0$, если в системе реализуется смешанное (релаксорное) состояние. Видно (рис. 10), что область гетерогенного состояния расширяется с увеличением концентрации NH_4 . В случае кристалла KADP-24 она простирается до самых низких температур.

Кристалл KADP-24 обнаруживает ряд характерных для релаксорных сегнетоэлектриков особенностей поведения. Максимум ϵ'_{33} скруглен, и его позиция зависит от частоты; зависимость $\epsilon'_{33}(T)$ в широком интервале температур выше T_m не подчиняется закону Кюри – Вейсса; вплоть до температуры жидкого гелия сохраняется симметрия параэлектрической фазы [31]; внешнее электрическое поле индуцирует полярное состояние ниже T_m , причем петли диэлектрического гистерезиса $P(E)$, как и для большинства релаксорных СЭ, не являются насыщенными (вставка на рис. 11).

Для кристаллов с концентрацией NH_4 , близкой к граничной x_F , например KADP-19 ($x_F \approx 0,20$), максимумы ϵ'_{33} и ϵ''_{33} представляют собой комбинацию двух аномалий (рис. 9). При измерениях в режиме термоциклирования положение высокотемпературных аномалий ϵ'_{33} и ϵ''_{33} не изменяется. Низкотемпературные аномалии, наблюдаемые в ходе охлаждения образца, оказываются смещенными вниз по оси температур. Поэтому их можно связать с СЭ фазовым переходом при охлаждении (T_c^c) и при нагреве (T_c^h) кристалла, а высокотемпературные – с диэлектрической релаксацией в смешанном СЭ-ДС состоянии.

Монодоменизация образца полем E_- подавляет доменный вклад в диэлектрический отклик. В результате максимум ϵ''_{33} (рис. 9, кривые 1а' и 2а''), обусловленный релаксацией поляризации в смешанном состоянии, становится отчетливым. По его ширине, как и по ширине аномалии $\Delta\epsilon$ (рис. 10), можно судить о температурном интервале существования промежуточного СЭ-ДС состояния.

В области смешанного состояния кристалла KADP-19 отмечена сильная дисперсия диэлектрической проницаемости [32]. Максимумы ϵ'_{33} и ϵ''_{33} с повышением частоты смещаются в направлении высоких температур. Среднее время релаксации τ для «низкотемпера-

турного» релаксационного процесса описывается законом Аррениуса (6) с температурно-зависимой энергией активации $U_A \equiv U_0 + (dU_A/dT)(T_0^* - T)$. Для образцов с концентрацией x , несколько большей x_F , например KADP-24, зависимость $\tau(T)$, определенная по частотному смещению максимума ϵ''_{33} (рис. 10), следует закону (6). Однако здесь зависимость $U_A(T)$ слабее, чем для KADP-19. (Параметры $dU_A/dT \approx 2,7 \cdot 10^{-2}$ и $5,5 \cdot 10^{-4}$ эВ/К и $\sigma \approx 12$ и 22 К, соответственно, для KADP-19 и KADP-24.)

Можно констатировать, что для смешанных кристаллов семейства KADP, как и в случае системы $(1-x)[0,7\text{PbZrO}_3-0,3\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3]-x\text{SrTiO}_3$, наблюдается ослабление температурной зависимости энергии активации диэлектрической релаксации в окрестностях СЭ фазового перехода с увеличением его размытия.

Диэлектрическая релаксация в дипольных стеклах типа KADP

Согласно T - x фазовой (рис. 2) диаграмме системы KADP смешанные кристаллы KADP-24; 32 и 67 испытывают переход в состояние дипольного стекла. Анализ зависимостей $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$, полученных для этих составов на частотах $10^{-1}-10^6$ Гц, выявил их сильную дисперсию (рис. 11), имеющую релаксационный характер.

В отличие от рассмотренного выше случая релаксационного СЭ, анализ дисперсионных зависимостей, проведенный с использованием диаграмм Коула-Коула, показал только один механизм диэлектрической релаксации (рис. 12).

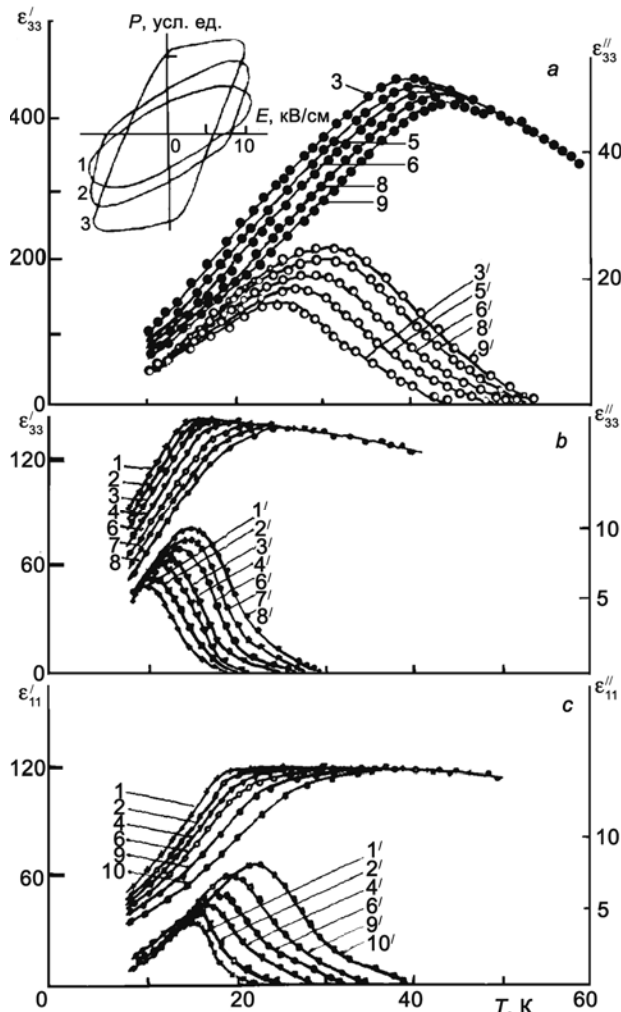


Рис. 11. Температурные зависимости ϵ' (1-10) и ϵ'' (1'-10') для смешанных кристаллов KADP-24 (a), KADP-32 (b) и KADP-67 (c) на частотах 0,1 (1 и 1'); 1 (2 и 2'); 20 (3 и 3'); 30 (4 и 4'); 75 (5 и 5'); 1000 (6 и 6') Гц; 3 (7 и 7'); 10 (8 и 8'); 50 (9 и 9') и 1300 (10 и 10') кГц. На вставке – петли диэлектрического гистерезиса $P(E)$ для кристалла KADP-24 при $T = 31$ К на частотах 0,5 (1), 0,1(2) и 0,02 (3) Гц [14]

Fig. 11. Temperature dependences of ϵ' (1-10) and ϵ'' (1'-10') for mixed crystals KADP-24 (a), KADP-32 (b) and KADP-67 (c) obtained at frequencies 0.1 (1 and 1'); 1 (2 and 2'); 20 (3 and 3'); 30 (4 and 4'); 75 (5 and 5'); 1000 (6 and 6') Hz; 3 (7 and 7'); 10 (8 and 8'); 50 (9 and 9') and 1300 (10 and 10') kHz. Inset: dielectric hysteresis loops for KADP-24 at $T = 31$ K and frequencies 0.5 (1), 0.1(2) and 0.02 (3) Hz [14]

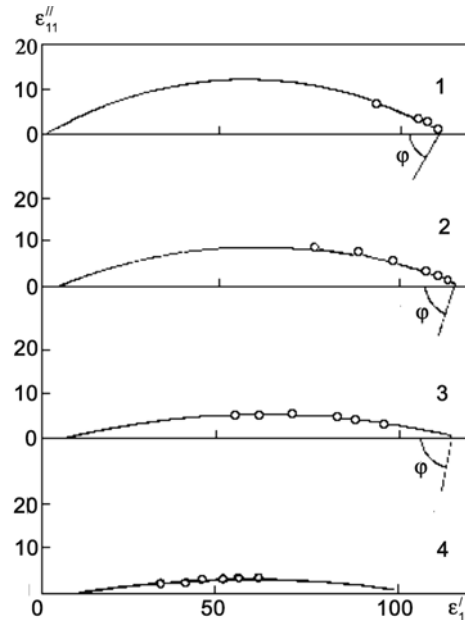


Рис. 12. Диаграммы Коула-Коула для кристалла $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ с $x = 0,67$ при различных температурах: 25 (1), 20 (2), 15 (3) и 10 (4) К

Fig. 12. Cole-Cole plots for crystal $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ with $x = 0,67$ at different temperatures: 25 (1), 20 (2), 15 (3) and 10 (4) K

Это обстоятельство упрощает анализ процесса релаксации диэлектрической проницаемости дипольных стекол. Согласно [4] дисперсию ϵ^* можно описать соотношением

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\ln \tau)}{1 + (\omega\tau)^2} d \ln \tau - i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\ln \tau)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} d \ln \tau \right] + \epsilon_\infty, \quad (7)$$

где $g(\ln \tau)$ – функция распределения времен релаксации. Если спектр распределения $g(\ln \tau)$ имеет вид, близкий к равномерному распределению

$$g(\ln \tau) = \left[\ln(\tau_2/\tau_1) \right]^{-1}, \quad \text{если } \ln \tau \in (\ln \tau_2 - \ln \tau_1) \quad (8)$$

и

$$g(\ln \tau) = 0, \quad \text{если } \ln \tau \notin (\ln \tau_2 - \ln \tau_1),$$

что и в самом деле применительно к объектам исследования имеет место, то с учетом нормирования

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\ln \tau) d \ln \tau = 1 \quad (9)$$

получим:

$$\varepsilon''(\omega) \equiv \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\ln(\tau_2/\tau_1)} [\arctg(\omega\tau_2) - \arctg(\omega\tau_1)]. \quad (10)$$

Из (10) следует, что зависимость $\varepsilon''(\omega)$ имеет максимум, когда $\omega = (\tau_1\tau_2)^{-0.5}$. Однако для широкого интервала $\ln \tau_2 - \ln \tau_1$ при выполнении условия $\omega\tau_2 \geq 10$ и $\omega\tau_1 \leq 0,1$ величина ε'' практически не зависит от ω и может быть описана следующим выражением:

$$\varepsilon'' \equiv \frac{\pi(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2 \ln(\tau_2/\tau_1)}. \quad (11)$$

Для ДС системы KADP, подобно случаю системы RADP [33, 34], при температурах ниже температуры стеклования можно ожидать существования температурно-независимого распределения потенциальных барьеров $f(U/k)$, обуславливающих наблюдаемое в эксперименте распределение спектра времен релаксации и его температурную эволюцию. Из формулы (11) следует, что

$$\varepsilon''(\omega, T) = \frac{\pi}{2} (T - T_0) (\varepsilon_s(T) - \varepsilon_\infty) f[(T - T_0) \ln(\omega\tau_0)], \quad (12)$$

где $f[(T - T_0) \ln(\omega\tau_0)] = f(U/k)$; $\varepsilon_s = \varepsilon(\omega \rightarrow 0)$.

Используя соотношение (13) и данные измерений комплексной диэлектрической проницаемости, были построены распределения $f(U/k)$ для кристаллов KADP-32 и KADP-67 (рис. 13). Наименьший разброс экспериментальных точек был достигнут при значении параметра $\tau_0 \approx 1,2 \cdot 10^{-13}$ с и значениях температуры $T_0 \approx 3,1$ и $\approx 7,7$ К для кристаллов KADP-32 и KADP-67 соответственно. Пунктирные линии на графиках, вблизи которых отсутствуют экспериментальные точки, проведены из тех соображений, чтобы выполнялось условие нормирования: $\int_{-\infty}^{\infty} f(U/k) d(U/k) = 1$.

Из рис. 13 видно, что диэлектрические потери в KADP-32 и KADP-67 в обсуждаемом диапазоне час-

тот и температур могут быть удовлетворительно описаны скейлинговой кривой $f[(T - T_0) \ln(\omega\tau_0)] = f(U/k)$. Это свидетельствует о незначительном влиянии температуры на вид функции распределения потенциальных барьеров $f(U/k)$. В обоих случаях функции $f(U/k)$ охватывают приблизительно одинаковый интервал значений U .

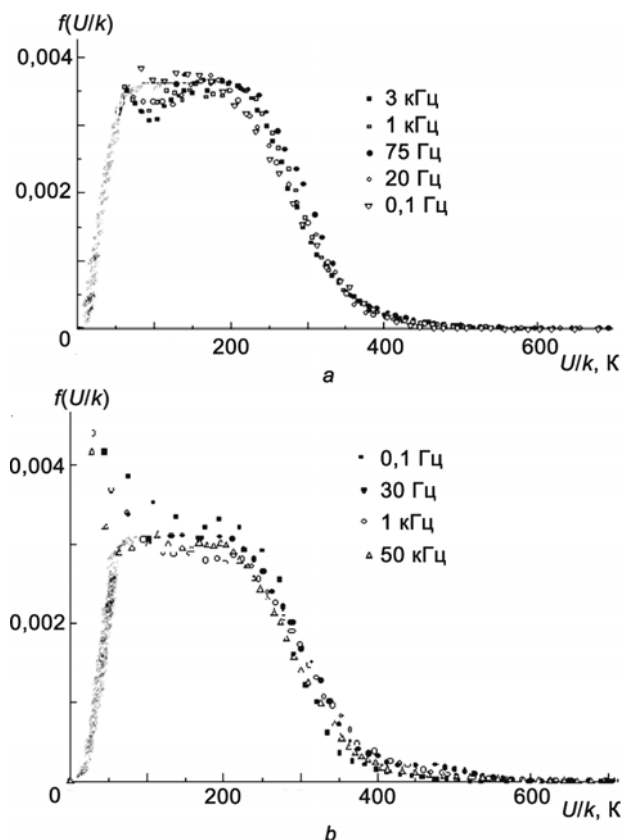


Рис. 13. Распределение энергии активации для кристаллов KADP-32 (a) и KADP-67 (b)
Fig. 13. Distribution of activation energy for KADP-32 (a) и KADP-67 (b) mixed crystals

Предположим, что $\tau_1 \approx \tau_0$, а наибольшее время в спектре τ_2 описывается законом Фогеля – Фулчера (5). Подставив (5) в (11), получим выражение, описывающее температурную зависимость ε'' на «частотно независимом» участке:

$$\varepsilon'' \equiv \frac{\pi(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2} \frac{k(T - T_0)}{U}. \quad (13)$$

Этим соотношением удобно воспользоваться для определения температуры T_0 в смешанных кристаллах KADP [35]. Концентрационная зависимость температуры T_0 , интерпретируемой как статический предел температуры перехода в состояние ДС, показана на рис. 14.

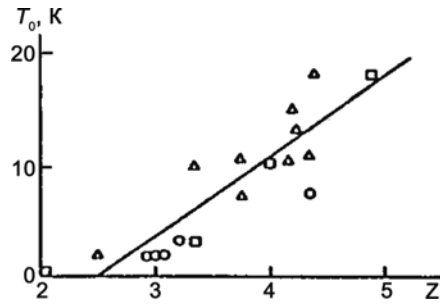


Рис. 14. Зависимость температуры T_0 от параметра $Z = J_2/\Omega$ для дипольных стекол систем $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ (○), $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ (△) и $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2AsO_4$ (□) [35]

Fig. 14. Dependence of T_0 on $Z = J_2/\Omega$ parameter for dipole glasses of $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ (○), $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ (△) and $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2AsO_4$ (□) systems [35]

Изучение зависимостей $T_0(x)$ в системах $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$, $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ и $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2AsO_4$ [35] позволило определить взаимосвязь между температурой T_0 и микроскопическими параметрами – среднеквадратичным отклонением энергии диполь-дипольного взаимодействия J_2 и частотой туннелирования протонов Ω , определенными в рамках модели Изинга со случайными связями [36].

Установлено, что температура T_0 приближенно определяется эмпирическим выражением $T_0 \approx (Z - a)b$, где $Z = J_2/\Omega$, a и b – некоторые параметры ($b \approx 7,0$ K, $a \approx 2,5$). Зависимость $T_0(Z)$ показана на рис. 14. Значения T_0 для кристаллов $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ и $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2AsO_4$ взяты из [35].

В некоторых публикациях, например [4], высказывается мнение о том, что диэлектрическая релаксация в окрестностях температуры перехода в состояние ДС в системах типа KADP не является кооперативным эффектом, а представляет собой некий аналог β -релаксации, наблюдаемой в канонических стеклах.

Однако, основываясь на вышеизложенных результатах, можно заметить, что обсуждаемый релаксационный процесс подчиняется закону Фогеля – Фулчера (5), что подразумевает температурную зависимость величины потенциального барьера U_A . Это обстоятельство свидетельствует о том, что процесс перехода в состояние ДС представляет собой кооперативное явление. Еще одним фактом, говорящим в пользу кооперативности процесса замораживания дипольной подсистемы, является отчетливая зависимость температуры T_0 от модельных параметров – дисперсии энергии диполь-дипольного взаимодействия и частоты туннелирования протонов.

Диэлектрическая релаксация, связанная с процессами кристаллизации и стеклования аморфных и аморфно-кристаллических материалов

Известно, что аморфное состояние вещества является метастабильным, и при нагреве оно переходит либо в более стабильную кристаллическую, либо в

жидкую фазу. Оба процесса сопровождаются изменением диэлектрической проницаемости материала. Анализ временных зависимостей ϵ' в совокупности с рентгенофазным анализом позволяет судить о кинетике этих процессов. Обсудим закономерности диэлектрической релаксации в ходе кристаллизации аморфного титаната свинца ($PbTiO_3$) и закономерности α -релаксации при стекловании некристаллической фракции СЭ сополимеров винилиденфторида – тетрафторэтилена (VDF/Te) и винилиденфторида – трифторэтилена (VDF/Tr).

Диэлектрическая релаксация, обусловленная кристаллизацией аморфного титаната свинца

Рассмотрим временные зависимости ϵ' , полученные в ходе термического отжига аморфного титаната свинца ($PbTiO_3$) [37], которые показаны на рис. 15.

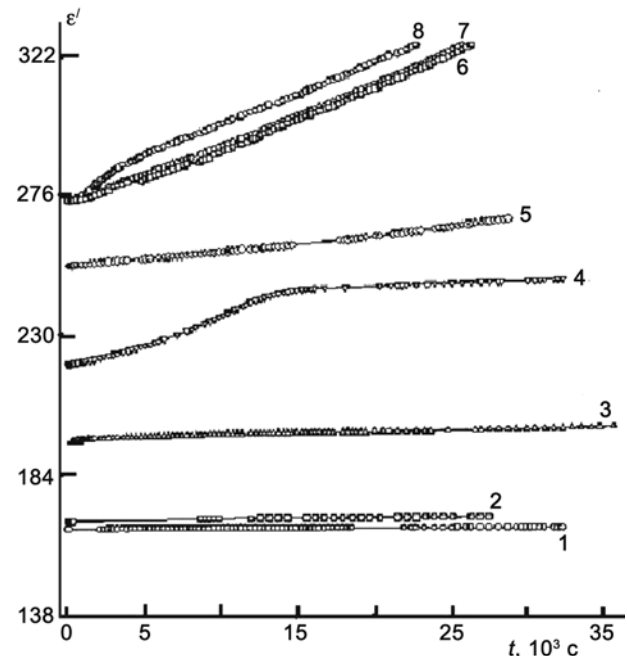


Рис. 15. Временные зависимости ϵ' , полученные в изотермическом режиме при различных температурах: 513 (1); 533 (2); 544 (3); 564 (4); 575 (5); 587 (6); 592 (7) и 604 (8) °C [37]

Fig. 15. Time dependences of ϵ' obtained under isothermal conditions at different temperatures: 513 (1); 533 (2); 544 (3); 564 (4); 575 (5); 587 (6); 592 (7) and 604 (8) °C [37]

Видно, что диэлектрическая проницаемость монотонно возрастает в течение термообработки. Экспериментальные кривые могут быть описаны дробно-экспоненциальной функцией

$$\epsilon' = \epsilon_1 + (\epsilon_\infty - \epsilon_s) \left\{ 1 - \exp \left[- (t/\tau)^n \right] \right\}, \quad (14)$$

где ϵ_s и ϵ_∞ – значения ϵ' при данной температуре для $t = 0$ и $t \rightarrow \infty$ соответственно; τ – характеристическое

время релаксационного процесса и η – безразмерный параметр. Было найдено, что параметр $\eta = 0,5 \pm 0,05$ и $1,0 \pm 0,05$ для отжига при $T_{an} < T_{cr}$ и $T_{an} > T_{cr}$ соответственно. В случае, когда $T_{an} \approx T_{cr} \approx 564^\circ\text{C}$, которому соответствует кривая 4 на рис. 15, параметр $\eta = 2 \pm 0,1$.

Качество аппроксимации экспериментальных результатов соотношением (14) проиллюстрировано на рис. 16.

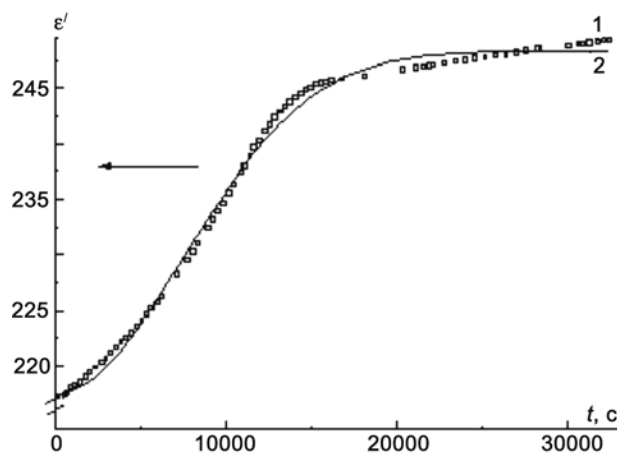


Рис. 16. Временная зависимость ϵ' (кривая 1) при температуре 564°C , полученная в ходе термического отжига. Кривая (2) – аппроксимация экспериментальных данных соотношением (14)

Fig. 16. Time dependence of ϵ' (curve 1) obtained at temperature 564°C . Curve 2 were plotted with using formula (14)

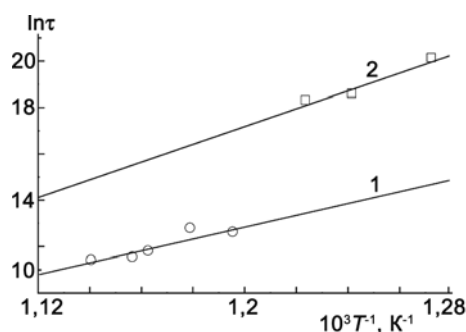


Рис. 17. Зависимости $\ln\tau$ от $10^3 T^{-1}$, построенные по данным, представленным на рис. 15 [37]

Fig. 17. Dependences of $\ln\tau$ on $10^3 T^{-1}$, plotted using data showed in Fig. 15 [37]

Время τ , характеризующее темп релаксации в соотношении (14), подчиняется закону Аррениуса (6), что показано на рис. 17. Видно, что величины U и τ_0 различны в случаях «низкотемпературного» ($T_{an} < T_{cr}$) и «высокотемпературного» ($T_{an} > T_{cr}$) отжига ($\tau_0 \approx 2,65 \cdot 10^{-9}$ с, $U \approx 3,3$ эВ и $\tau_0 \approx 2,16 \cdot 10^{-13}$ с, $U \approx 2,4$ эВ соответственно).

Сопоставив полученные результаты с данными рентгенофазного анализа, можно убедиться, что на-

блюдаемая ниже $\sim 570^\circ\text{C}$ релаксация ϵ' является следствием структурной релаксации аморфного состояния. Параметр η в выражении (14) меньше единицы ($\eta \approx 0,5$), что характерно для релаксационных процессов в стеклообразных системах [15]. Высокотемпературный процесс релаксации обусловлен кристаллизацией образца.

Полученные зависимости $\epsilon'(T)$ позволяют проанализировать кинетику зарождения и роста кристаллической фазы в рамках теории Колмогорова – Аврами [38]:

$$1 - V_{кр} = \exp(-Kt^n), \quad (15)$$

где $V_{кр}$ – доля закристаллизовавшегося материала за время t ; n – показатель степени Аврами, характеризующий зарождение и рост кристалла; K – кинетический коэффициент, зависящий от температуры согласно уравнению Аррениуса. Если имеет место непрерывное зародышеобразование, то эффективная геометрическая размерность системы $D = n$. (Для пластинчатых зародышей $D = 1$, для цилиндрических $D = 2$ и для сферических $D = 3$.) Если доминирует случай со скрытыми зародышами, то $D = n - 1$ [38].

Относительный объем кристаллической фазы $V_{кр}$, выделяющейся в процессе кристаллизации, можно оценить из результатов диэлектрических измерений. Согласно [39] диэлектрическая проницаемость ϵ_2 одного из компонентов двухкомпонентной смеси (вторая компонента характеризуется ϵ_1) может быть вычислена по формуле

$$\epsilon_2 \approx \epsilon_1 + \frac{\epsilon'(t) - \epsilon_s}{V_{кр}} \left[1 + \frac{(1 - V_{кр})(\epsilon_{inf} - \epsilon_s)}{\epsilon_s + u} \right], \quad (16)$$

где u – параметр, зависящий от фактора Лоренца.

Из (14) при условии $(\epsilon_1 + u)/(\epsilon'(t) + u) \approx 1$, что и в самом деле имеет место на начальной стадии кристаллизации, получаем выражение для удельного объема кристаллической фазы:

$$V_{кр} = \frac{\epsilon(t) - \epsilon_s}{\epsilon_{inf} - \epsilon_s}. \quad (17)$$

Учитывая, что зависимость $\epsilon'(t)$ следует закону (14), находим, что

$$V_{кр} = 1 - \exp\left[-(t/\tau)^\eta\right]. \quad (18)$$

Эта формула при замене в ней величин $1/\tau \rightarrow K$ и $\eta \rightarrow n$ соответствует (15).

Ранее было определено следующее значение параметра $n \approx \eta \approx 2$. Согласно [38] это означает, что рост объема кристаллической фазы происходит за счет утолщения кристаллитов пластинчатой формы либо удлинения иглообразных кристаллитов. Анизотропия скорости роста кристаллитов вполне ожидаема вследствие значительных механических напряже-

ний в образце, обусловленных большим температурным градиентом ($dT/dx \sim 10^6$ К/м), возникающим в момент закалки.

Основываясь на экспериментальных результатах, можно заключить, что на первой стадии кристаллизации при температурах ниже ≈ 600 °С преимущественно образуются достаточно крупные (≥ 1000 Å) кристаллиты. По-видимому, эти кристаллиты имеют форму пластин, утолщающихся в процессе термического отжига.

Диэлектрическая релаксация, обусловленная процессом стеклования некристаллической фракции сополимеров винилиденфторида и композитов на их основе

Температурные зависимости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, полученные для объемного образца сополимера $\text{VDF}_{60}/\text{Tr}_{40}$ в ходе нагрева, показаны на рис. 18. Максимумы ϵ' и $\text{tg}\delta$ вблизи $T_c \approx 350$ К вызваны сегнетоэлектрическим фазовым переходом в кристаллической фракции образца, а аномалии ϵ' и $\text{tg}\delta$ в окрестностях $T_m \approx 412$ К – переходом материала в расплавленное состояние [40]. Пик $\text{tg}\delta$ в области температуры стеклования $T_g \approx 260$ К связан с процессом стеклования, обусловленным замораживанием основной молекулярной цепи в некристаллическом пространстве материала [21, 41].

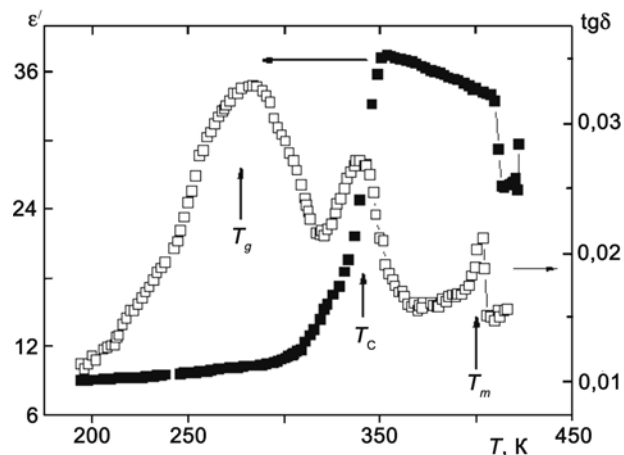


Рис. 18. Температурные зависимости ϵ' и $\text{tg}\delta$, полученные в ходе нагрева «объемного» сополимера $\text{VDF}_{60}/\text{Tr}_{40}$ на частоте 100 кГц [44]

Fig. 18. Temperature dependences of ϵ' and $\text{tg}\delta$ obtained for $\text{VDF}_{60}/\text{Tr}_{40}$ copolymer during heating at 100 kHz [44]

Кривые $\epsilon'(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$, наблюдаемые для сополимера $\text{VDF}_{88}/\text{Te}_{12}$ [42], отличаются от рассмотренных выше зависимостей тем, что аномалии, соответствующие сегнетоэлектрическому фазовому переходу, и аномалии, соответствующие плавлению материала, практически совпадают.

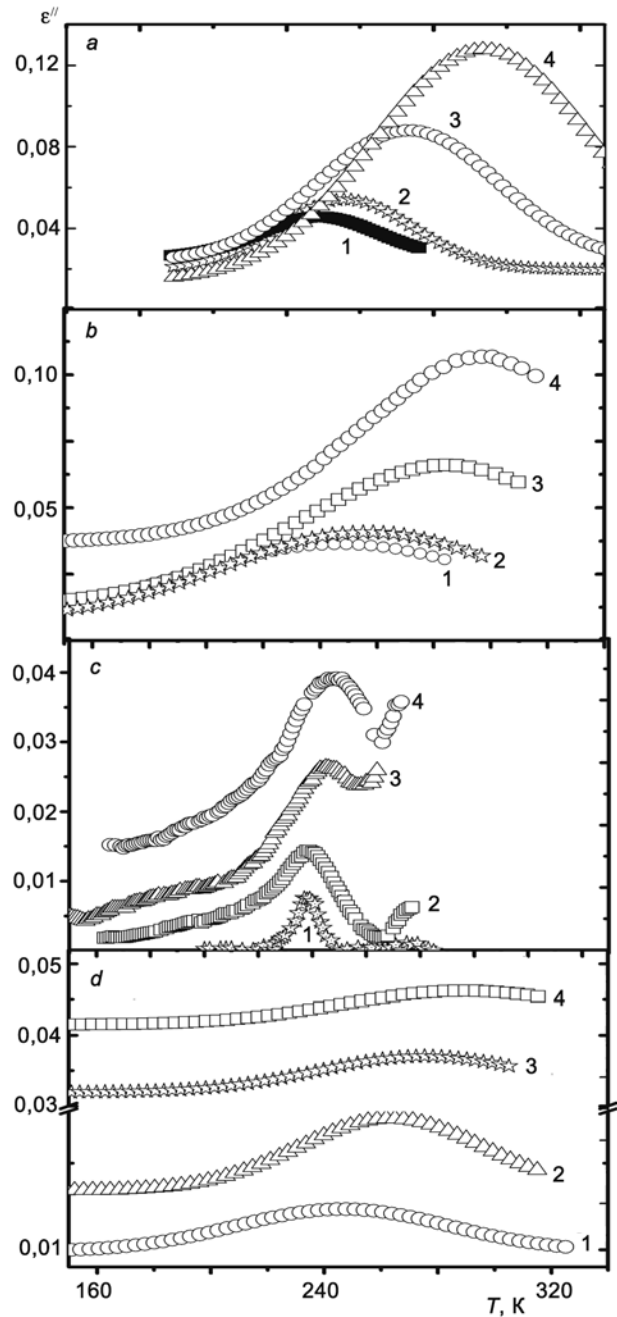


Рис. 19. Зависимости $\epsilon''(T)$ для объемных сополимеров $\text{VDF}_{60}/\text{Tr}_{40}$ – (a) и $\text{VDF}_{88}/\text{Te}_{12}$ – (c), а также композитов $(\text{VDF}_{60}/\text{Tr}_{40})\text{-SiO}_2$ – (b) и $(\text{VDF}_{88}/\text{Te}_{12})\text{-SiO}_2$ – (d), полученных на частотах 1 (1), 10 (2), 100 (3) и 500 (4) кГц [44]

Fig. 19. Dependences of $\epsilon''(T)$ for bulk $\text{VDF}_{60}/\text{Tr}_{40}$ – (a) and $\text{VDF}_{88}/\text{Te}_{12}$ – (c) copolymers and $(\text{VDF}_{60}/\text{Tr}_{40})\text{-SiO}_2$ – (b) и $(\text{VDF}_{88}/\text{Te}_{12})\text{-SiO}_2$ – (d) composites, obtained at different frequencies 1 (1), 10 (2), 100 (3) and 500 (4) kHz [44]

Рассмотрим особенности диэлектрического отклика в окрестностях температуры стеклования в композиционных и «объемных» материалах обоих составов [43–45]. Видно (рис. 19), что для всех материалов вблизи T_g наблюдается дисперсия мнимой компоненты диэлектрической проницаемости. (Дис-

персия ϵ' также имеет место, но она не проиллюстрирована на рисунке.)

Зависимости $\epsilon''(T)$ проходят через максимум, смещающийся в область более высоких температур с повышением частоты измерительного поля. Принимая во внимание условие наблюдения максимума ϵ'' : $\omega\tau = 1$, где $\omega = 2\pi f$, а τ – характерное время релаксации, определим температурные зависимости τ для каждого из исследуемых материалов. Полученные кривые показаны на рис. 20 в Аррениусовских координатах. Видно, что ни одна из них не является линейной функцией обратной температуры. Это свидетельствует о том, что энергия активации (U) в уравнении Аррениуса (6) возрастает по мере приближения к T_g .

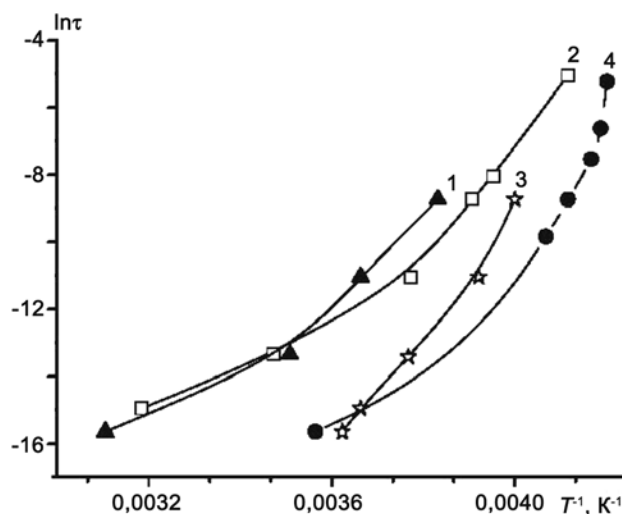


Рис. 20. Зависимости $\ln \tau$ от $1/T$ для образцов VDF₆₀/Tr₄₀ – (1); (VDF₆₀/Tr₄₀)–SiO₂ – (2); VDF₈₈/Te₁₂ – (3) и (VDF₈₈/Te₁₂)–SiO₂ – (4) [44]

Fig. 20. Dependences of $\ln \tau$ on $1/T$ for samples of VDF₆₀/Tr₄₀ – (1); (VDF₆₀/Tr₄₀)–SiO₂ – (2); VDF₈₈/Te₁₂ – (3) and (VDF₈₈/Te₁₂)–SiO₂ – (4) [44]

Зависимость $U(T)$ неявно учитывается в уравнении Вильямса – Ландела – Ферри [21]:

$$\ln a(T) = -\frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}, \quad (19)$$

где $\alpha = \tau/\tau_{ct}$; $\tau_{ct} = 300$ с – так называемое стандартное время релаксации; C_1 и C_2 – эмпирические постоянные.

Соотношение (19), которое по сути является уравнением Фогеля – Фулчера (5), записанным в другой форме, удовлетворительно описывает экспериментальные данные, что проиллюстрировано на рис. 21. Значения параметров в (19), при которых было достигнуто наилучшее согласие с экспериментом, представлены в табл. 2. Сравним их для случая объемных материалов. Видно, что температуры стеклования обоих сополимеров отличаются незначительно и приблизительно соответствуют T_g в номинально чистом PVDF [21, 41].

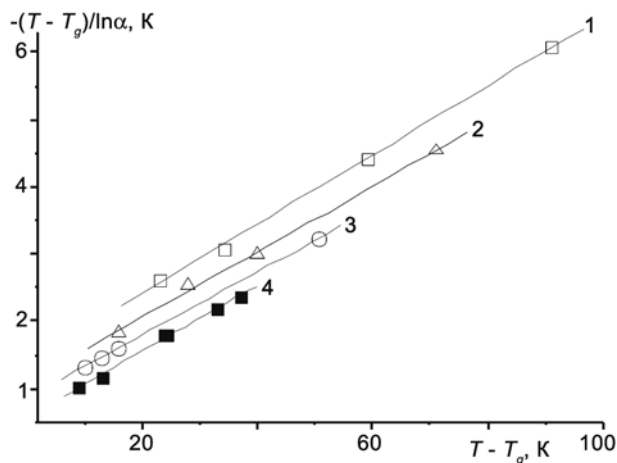


Рис. 21. Зависимости $-(T - T_g)/\ln a$ от $(T - T_g)$ для образцов VDF₆₀/Tr₄₀ – (1); (VDF₆₀/Tr₄₀)–SiO₂ – (2); VDF₈₈/Te₁₂ – (3) и (VDF₈₈/Te₁₂)–SiO₂ – (4) [44]

Fig. 21. Dependences of $-(T - T_g)/\ln a$ on $(T - T_g)$ for samples of VDF₆₀/Tr₄₀ – (1); (VDF₆₀/Tr₄₀)–SiO₂ – (2); VDF₈₈/Te₁₂ – (3) и (VDF₈₈/Te₁₂)–SiO₂ – (4) [44]

Таблица 2
Значения параметров релаксационного процесса в окрестностях T_g

Table 2
Parameters of relaxation process near T_g

Параметр	VDF ₆₀ /Tr ₄₀	(VDF ₆₀ /Tr ₄₀)–SiO ₂	VDF ₈₈ /Te ₁₂	(VDF ₈₈ /Te ₁₂)–SiO ₂
T_g , K	229	245	230	241
C_1	24,09	25,12	25,41	24,90
C_2 , K	15,24	12,76	9,63	6,62
$f_g = 1/C_1$	0,0415	0,0398	0,0394	0,0402
α_f , K ⁻¹	0,0027	0,003	0,004	0,006

Наряду с этим установлено повышение более чем на 10 K температуры стеклования в сополимерах VDF₆₀/Tr₄₀ и VDF₈₈/Te₁₂, внедренных в пористые матрицы, по сравнению со случаем объемных материалов. Качественное объяснение этого эффекта может быть дано в рамках концепции свободного объема [46], согласно которой время релаксации в пределах некоторого интервала температур выше T_g определяется долей свободного объема f_g . Наличие такого объема позволяет осуществляться реориентациям фрагментов молекулярных цепей. В аморфном состоянии величина f_g слабо изменяется с повышением температуры вплоть до T_g .

Выше T_g начинается быстрый рост f_g . Параметры модели связаны с параметрами (19) следующими

соотношениями: $C_1 = 1/f_g$, $C_2 = f_g/\alpha_f$, где α_f – коэффициент теплового расширения свободного объема. (Значения параметров представлены в табл. 2.)

Для объяснения повышения T_g в полимерной фракции композиционных материалов следует предположить, что простое механическое взаимодействие стеклянной матрицы с внедренным материалом ограничивает изменение объема полимерных включений и уменьшает температурный коэффициент их линейного расширения. Благодаря этому температура стеклования (размягчения), выше которой согласно [46] начинается заметное возрастание свободного объема, повышается.

Основываясь на полученных результатах, можно сделать следующие выводы [43–45]:

– Значения T_g в сополимерах VDF₆₀/Tr₄₀ и VDF₈₈/Te₁₂ и приблизительно равны, и соответствуют температуре стеклования в номинально чистом PVDF.

– Имеет место повышение температуры стеклования в сополимерах винилиденфторида с трифторэтиленом и тетрафторэтиленом в условиях ограниченной геометрии. Наблюдаемое возрастание T_g на качественном уровне может быть объяснено в рамках представлений о свободном объеме в предположении, что стеклянная матрица ограничивает рост свободного объема в полимерных включениях при нагреве.

Релаксация Максвелл – Вагнеровского типа в неоднородных диэлектриках с высокой проводимостью

В неоднородных конденсированных средах с высокой сквозной проводимостью практически всегда наблюдается миграционная поляризация, или поляризация Максвелл – Вагнеровского типа, обусловленная перераспределением подвижных носителей заряда в материале [47]. Рассмотрим релаксацию такой поляризации на примере матричных композитов NaNO₂–SiO₂ [48, 49], обладающих высокой ионной проводимостью, и аморфного феррониобата свинца PbFe_{1/2}Bi_{1/2}O₃, в котором доминирует прыжковый электронный тип проводимости [50].

Диэлектрическая релаксация Максвелл – Вагнеровского типа в матричном композите NaNO₂–SiO₂

Известно [51, 52], что низкочастотная диэлектрическая проницаемость в нанокompозитных материалах, полученных путем внедрения NaNO₂ в различные пористые матрицы (стекла, опалы, асбесты), достигает гигантских значений ($\approx 10^8$) при температурах выше T_g . В работе [53] было высказано предположение, что столь существенный рост диэлектрического отклика связан со значительным увеличением подвижности атомов натрия в условиях искусственно ограниченной геометрии. Анализ дифракции нейтронов показал, что амплитуда колебаний ионов Na⁺ в композите SiO₂–NaNO₂ с диаметром пор ≈ 7 нм при температурах выше T_g становится

сравнимой с размерами элементарной ячейки [53]. Очевидно, что это обстоятельство должно приводить к появлению особенностей физических свойств нанокompозитного материала. Рассмотрим особенности диэлектрического отклика в нанокompозите SiO₂–NaNO₂ с диаметром пор ≈ 7 нм [48].

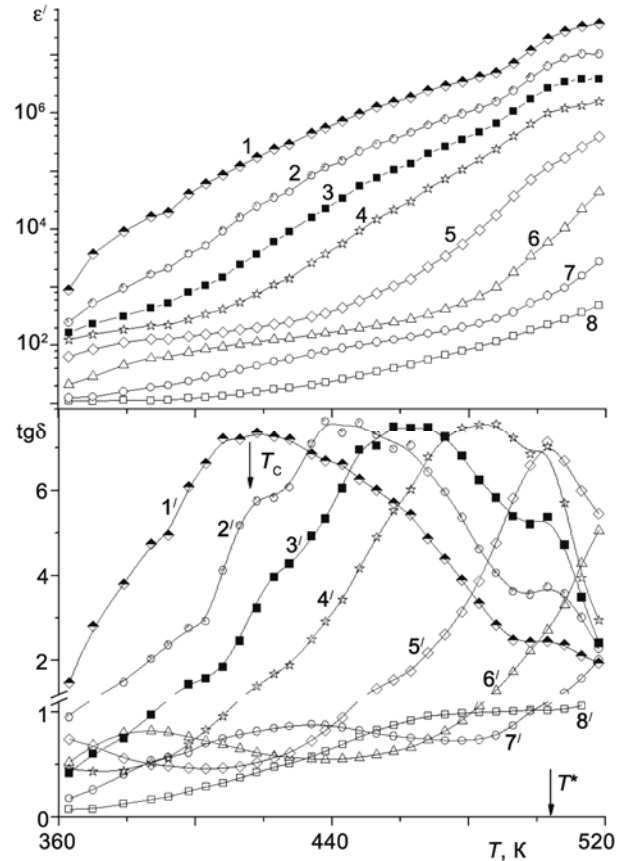


Рис. 22. Температурные зависимости ϵ' (1-8) и $\text{tg}\delta$ (1'-8') на частотах 1 (1 и 1'); 6,3 (2 и 2'); 25 (3 и 3'); 100 (4 и 4') Гц; 1 (5 и 5'); 10 (6 и 6'); 100 (7 и 7') кГц; 1 МГц (8 и 8') [43]

Fig. 22. Temperature dependences of ϵ' (1-8) and $\text{tg}\delta$ (1'-8') obtained at frequencies 1 (1 and 1'); 6.3 (2 and 2'); 25 (3 and 3'); 100 (4 and 4') Hz; 1 (5 and 5'); 10 (6 and 6'); 100 (7 and 7') kHz; 1 MHz (8 and 8') [43]

Полученные температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь показаны на рис. 22. Видно, что в рассматриваемом интервале температур имеет место сильная дисперсия диэлектрического отклика, при этом значение ϵ' на частоте $f = 1$ Гц при температурах выше T_g достигает величины порядка 10^6 , что соответствует данным, опубликованным ранее [52]. Вместе с тем пика ϵ' в окрестностях T_g , характерного для СЭ материалов, в случае данного композита в эксперименте не обнаружено.

На зависимостях $\text{tg}\delta(T)$ можно различить четыре максимума. Положение двух из них, наблюдаемых около 417 и 505 К, слабо зависит от частоты измерительного поля.

Рассмотрим максимум $\text{tg}\delta$, регистрируемый вблизи $T_C \approx 417$ К на фоне низкотемпературного склона мощного релаксационного пика диэлектрических потерь. Исключая фоновую составляющую, выделим интересующую нас аномалию (рис. 23). Видно, что в достаточно широком диапазоне измерительных частот наблюдается уменьшение пика тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta_m$ с ростом f (вставка на рис. 23).

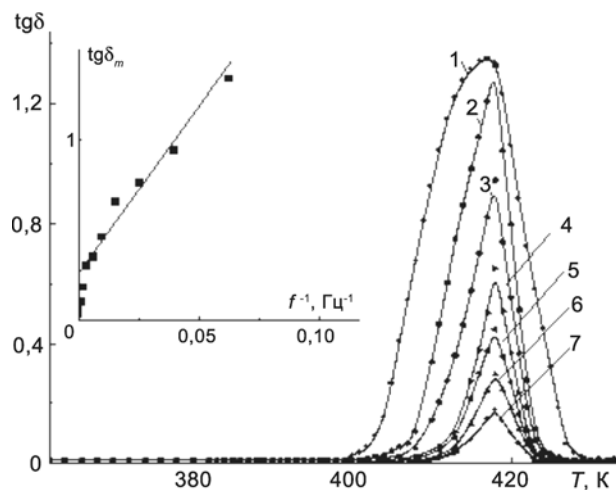


Рис. 23. Зависимости $\text{tg}\delta(T)$ в окрестностях СЭ фазового перехода, полученные на частотах 6,3 (1); 10 (2); 16 (3); 40 (4); 63 (5); 160 (6) и 250 Гц (7).
На вставке – зависимость $\text{tg}\delta_m$ от f^{-1} [43].

Fig. 23. Dependences of $\text{tg}\delta(T)$ in the vicinity of FE phase transition obtained at frequencies 6.3 (1); 10 (2); 16 (3); 40 (4); 63 (5); 160 (6) and 250 Hz (7). Insert: dependence $\text{tg}\delta_m$ on f^{-1} [43]

Природа этого максимума не ясна. Можно предположить, что он обусловлен низкочастотным флуктуационным механизмом [54], учитывающим движение межфазных границ в окрестности структурного фазового перехода.

Вместе с тем максимум $\text{tg}\delta$ вблизи T_C может быть вызван и другими механизмами. В частности, механизмом, учитывающим движение подвижных носителей, экранирующих СЭ включения. Это движение, очевидно, усиливается в окрестностях T_C вследствие потери устойчивости СЭ фазы и роста флуктуаций поляризации.

Рассмотрим теперь релаксационные процессы, сопровождающиеся сильной частотной зависимостью положения максимумов $\text{tg}\delta$. Один из них, «высокочастотный», характеризуется меньшим значением $\text{tg}\delta$ и в эксперименте проявляется только на частотах выше ≈ 1 кГц. Пик $\text{tg}\delta$, соответствующий второму «низкочастотному» процессу, наблюдается на частотах ниже ≈ 10 кГц. Нетрудно убедиться, что частота $\omega_i = 2\pi f_i$, соответствующая максимумам $\text{tg}\delta$, подчиняется закону Аррениуса:

$$\omega_i = \omega_{0i} \exp(-U_i/kT), \quad (20)$$

где ω_{0i} – предэкспоненциальный множитель; U_i – энергия активации высоко- либо низкочастотного процесса, соответственно, $i = 1$ и 2.

Соотношение (20) являет собой другую форму записи ранее введенного уравнения Аррениуса (6), в которой $\omega = 1/\tau$, а $\omega_0 = 1/\tau_0$.

Зависимости $\ln\omega$ от T^{-1} , иллюстрирующие применимость соотношения (20) для описания полученных результатов, приведены на рис. 24. Видно, что оба процесса проявляются как ниже, так и выше T_C , что показывает отсутствие их связи с сегнетоэлектрическим состоянием. Энергия активации высокочастотного релаксационного процесса ($U_1 \approx 0,87$ эВ) почти постоянна вплоть до температуры $T^* \approx 505$ К, выше которой соответствующий пик $\text{tg}\delta$ исчезает. Низкочастотный процесс характеризуется двумя различными энергиями активации. Ниже ≈ 485 К энергия активации $U_{2\text{HT}} \approx 1,01$ эВ, при $T \geq 485$ К энергия активации $U_{2\text{BT}} \approx 2,67$ эВ.

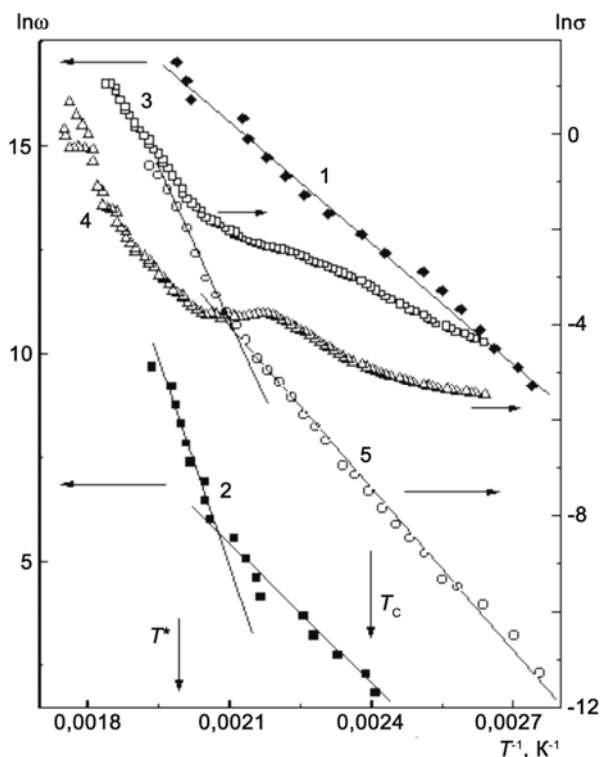


Рис. 24. Зависимости $\ln\omega_1$ (1), $\ln\omega_2$ (2) и $\ln\sigma$ (3-5) от T^{-1} .
Кривые 1, 2 и 5 соответствуют двенадцатому циклу нагрев-охлаждение, кривые 3 и 4 – первому и второму циклам соответственно [43]

Fig. 24. Dependences of $\ln\omega_1$ (1), $\ln\omega_2$ (2) and $\ln\sigma$ (3-5) on T^{-1} .
Curves 1, 2 and 5 corresponded to 12-th "heating-cooling" cycle, curves 3 and 4 corresponded to 1-st and 2-nd cycles respectively [43]

Для выяснения механизмов, ответственных за появление аномалий на кривых $\text{tg}\delta(T)$, была изучена температурная зависимость электрической проводимости образца σ на постоянном токе (рис. 24). Вид-

но, что доминирующий вклад в σ дают два механизма, обуславливающие термоактивационный характер зависимости $\sigma(T)$:

$$\sigma \approx A_1 T^{-1} \exp(-E_1/kT) + A_2 T^{-1} \exp(-E_2/kT), \quad (21)$$

где E_1 и E_2 – энергии активации проводимости; A_1 и A_2 – параметры. Низкотемпературный механизм с энергией активации E_1 истощается около ≈ 450 – 470 К, высокотемпературный, характеризующийся энергией активации E_2 , становится доминирующим выше ≈ 480 К.

Многочисленное термоциклирование приводит к уменьшению электрической проводимости и увеличению значений E_1 и E_2 (кривые 3 и 4 на рис. 24, соответствующие первому и второму измерительным циклам). Так, из результатов первого цикла измерения σ было найдено, что $E_1 \approx 0,36$ эВ и $E_2 \approx 1,12$ эВ, а после 11 циклов «нагрев-охлаждение» (кривая 5 на рис. 4) были получены следующие величины: $E_1 \approx 0,94$ эВ, $E_2 \approx 1,75$ эВ.

Полученное значение энергии E_1 сопоставимо в соответствующей области температур со значениями энергии активации σ для массивного нитрита натрия [55, 56]. Однако электропроводность последнего существенно ниже эффективной проводимости наноконструкта, обусловленной преимущественно переносом заряда в сквозных каналах, заполненных NaNO_2 .

Согласно [57] внедренный в матрицу материал образует нанокластеры (наночастицы) с характерными размерами ≈ 45 нм. Представленные выше результаты измерений электропроводности показывают, что межкластерные прослойки не оказывают существенного сопротивления протеканию электрического тока.

Сопоставление графиков температурных зависимостей $\ln \sigma$ и $\ln \omega_2$ (ω_2 – частота, соответствующая низкочастотному релаксационному процессу) выявляет их скоррелированное поведение. Таким образом, можно говорить, что низкочастотный процесс обусловлен релаксацией подвижных зарядов в неоднородной среде в соответствии с механизмом Максвелла – Вагнера [47]. В данном объекте естественными неоднородностями являются границы NaNO_2 – SiO_2 , межкластерные прослойки в каналах, а также приэлектродные области. Поскольку отношение площади стенок каналов к площади поверхности электродов образца составляет $\sim 10^7$, уместно предположить, что «низкочастотная» диэлектрическая релаксация связана с процессами перераспределения зарядов на границах NaNO_2 – SiO_2 .

Особенностью высокочастотного релаксационного процесса является то, что обусловленный им максимум $\text{tg} \delta$ исчезает при температурах выше некоторой $T^* \approx 505$ К (рис. 23). Этой температуре соответствует отчетливый пик $\text{tg} \delta$, позиция которого слабо зависит от частоты измерительного поля. Принимая во внимание, что анализ дифракционных спектров

нейтронного рассеяния не выявил в этой области температур изменений в структуре внедренного вещества и вещества матрицы [47], можно предположить, что в окрестностях T^* происходит слияние частиц NaNO_2 в результате их теплового расширения.

Данный процесс, однако, не приводит к существенному изменению проводимости образца (рис. 24), что свидетельствует о том, что эффективная электрическая проводимость межкластерных прослоек значительно выше, чем кристаллических включений. Учитывая вышеизложенное, естественно предположить, что высокочастотный максимум $\text{tg} \delta$ вызван Максвелл – Вагнеровской релаксацией в слоях кристалл-прослойка, а его исчезновение выше некоторой температуры T^* обусловлено слиянием кристаллических наночастиц.

Таким образом, изучение электропроводности и диэлектрического отклика показало, что электрические свойства материала существенно зависят от его предыстории. Установлено, что проводимость межкластерных прослоек в каналах существенно выше проводимости кристаллических включений. Результаты, представленные в работе, хорошо согласуются с результатами упругого рассеяния нейтронов [57, 58].

Диэлектрическая релаксация Максвелл – Вагнеровского типа в аморфном феррониобате свинца

Диэлектрическая проницаемость аморфного феррониобата свинца (PFN) сильно зависит от частоты измерительного поля (рис. 25, а).

Дисперсии ϵ' соответствует дисперсия мнимой компоненты диэлектрической проницаемости ϵ'' . При этом зависимость $\epsilon''(f)$ проходит через максимум (рис. 25, б), положение которого на оси частот определяется законом Аррениуса (6) с энергией активации $U \approx 0,47$ эВ.

Электрическая проводимость образца немонотонно зависит от частоты f измерительного поля. На низких частотах значение σ практически совпадает со значением электропроводности σ_{dc} , измеренной по двухэлектродной схеме. С повышением частоты σ растет, причем кривые $\sigma(\omega)$, где $\omega = 2\pi f$, проходят через максимум, заметно смещающийся вверх по частотной шкале с повышением температуры (рис. 25, в).

Температурная зависимость частоты ω_p , соответствующей максимуму кривой $\sigma(\omega)$, подчиняется закону Аррениуса (21). Наилучшее соответствие экспериментальной зависимости было достигнуто при значениях параметров $\omega_0 = 6,3 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ и $U = 0,47$ эВ. Совпадение значений энергии активации, определенных по частотным зависимостям проводимости и мнимой компоненты диэлектрической проницаемости, свидетельствует о том, что наблюдаемая на кривой $\sigma(\omega)$ аномалия является следствием релаксационного процесса, связанного с перераспределением



подвижных носителей заряда вблизи неоднородностей. Таковыми для аморфного образца естественно считать приэлектродные области.

слоями, дисперсия проводимости подчиняется степенному закону

$$\sigma(\omega) \sim \omega^s. \quad (22)$$

Как видно из вставки на рис. 25, с, параметр s линейно убывает с повышением температуры. Такая зависимость $s(T)$ находит объяснение в рамках модели [59], рассматривающей коррелированное вследствие кулоновского взаимодействия прыжковое движение носителей (Correlated Barrier Hopping – CBH) в приближении $\Delta \gg k_B T$, где Δ – разность энергии носителей заряда в соседних потенциальных ямах. Из модели следует, что

$$s \approx 1 - 6k_B T / W_m. \quad (23)$$

Сравнение с экспериментальными данными дает для эффективной величины потенциального барьера значение $W_m \approx 0,22$ эВ. Это значение вдвое превышает энергию активации W_1 электропроводности, измеренной на постоянном токе по четырехзондовой схеме [50], что хорошо согласуется с предсказаниями теории CBH [59], согласно которой $\sigma_{dc} \sim \exp(-W_m/2k_B T)$.

SPACE

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

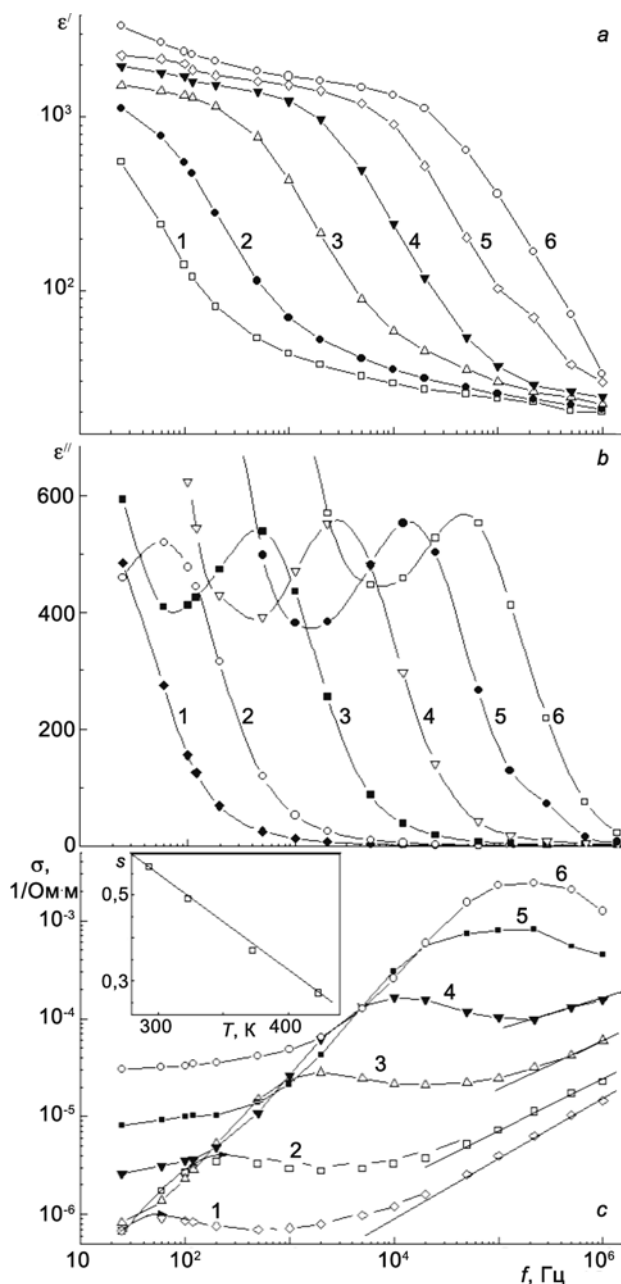


Рис. 25. Частотные зависимости ϵ' (a); ϵ'' (b) и σ (c) для аморфного $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ при температурах 294 (1); 323 (2); 373 (3); 423 (4); 473 (5) и 523 (6) К. Вставка на панели (c) иллюстрирует температурную зависимость параметра s [50]

Fig. 25. Frequency dependences of ϵ' (a); ϵ'' (b) and σ (c) for amorphous $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ at different temperatures: 294 (1); 323 (2); 373 (3); 423 (4); 473 (5) and 523 (6) К. Insert: temperature dependence of parameter s [50]

В частотном интервале, лежащем выше области релаксации, где можно считать, что свойства образца определяются его объемом, а не приэлектродными

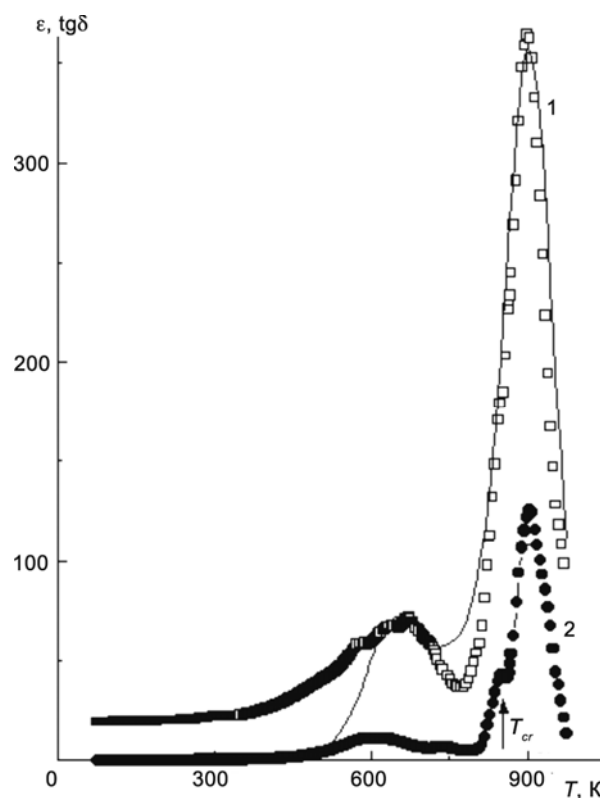


Рис. 26. Температурные зависимости ϵ' (1) и $\text{tg}\delta$ (2), на частоте 1 МГц в процессе нагрева аморфного $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$. Линией показана аппроксимация экспериментальных данных с помощью формулы (25) при указанных в тексте значениях параметров [50]

Fig. 26. Temperature dependences of ϵ' (1) and $\text{tg}\delta$ (2) obtained at 1 MHz during heating. Approximation of experimental data by formula (25) showed by solid line [50]

SPACE

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Рис. 26 иллюстрирует температурные зависимости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь образца аморфного PFN, полученные на частоте 1 МГц в широком диапазоне температур. С повышением температуры в интервале $77 \leq T \leq 500$ К происходит относительно слабое возрастание ϵ' и $\text{tg}\delta$, а в окрестности температуры кристаллизации ($T_{cr} \approx 850$ К) регистрируется аномалия в форме ступеньки на кривой $\epsilon'(T)$, которой соответствует отчетливый пик $\text{tg}\delta$. Положение этих аномалий совпадает с максимумом сигнала дифференциального термического анализа. (При повторных измерениях, проводимых после кристаллизации образца, данные аномалии отсутствовали [60].)

Наряду с особенностями диэлектрического отклика, обусловленными кристаллизацией, на температурных зависимостях ϵ' и $\text{tg}\delta$ обнаружены максимумы в окрестностях 650 и 870 К. Эти максимумы наблюдаются и в случае образцов, предварительно кристаллизованных в результате термического отжига, однако их положение на оси температур и форма претерпевают заметные изменения [60].

Следует заметить, что данные аномалии не связаны с сегнетоэлектрическим фазовым переходом в PFN. Они регистрируются при температурах, существенно превышающих температуру перехода в полярную фазу в кристаллическом PFN ($T_C \approx 387$ К). Поэтому можно предположить, что обсуждаемые особенности на кривых $\epsilon'(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ имеют такую же природу, что и аналогичные аномалии, обнаруженные в параэлектрической фазе ряда кристаллов со структурой перовскита [61, 62], а также в аморфном $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ [63]. Их появление связывается в ряде работ [61, 62] с активацией заряженных дефектов решетки, в частности, кислородных вакансий.

Согласно модели [62] в случае, когда значительный вклад в диэлектрический отклик дают подвижные носители заряда, выполняется соотношение $\epsilon' \sim \sigma_{dc}\tau_p$, где $\tau_p = \tau_{po}\exp(E_{ap}/k_B T)$ – время диэлектрической релаксации (τ_{po} – параметр, имеющий размерность времени). Поскольку проводимость возрастает с повышением температуры, а время τ_p – уменьшается, это может привести к появлению максимума на температурной зависимости ϵ' . В предположении, что процесс релаксации характеризуется одним временем τ_p , в работе [62] было получено следующее выражение для температурной зависимости диэлектрической проницаемости:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\tau_p \sigma_{dc}}{\epsilon_0 (1 + \omega^2 \tau_p^2)}, \quad (24)$$

где ϵ_0 – универсальная электрическая постоянная; ϵ_∞ – не зависящая от температуры составляющая диэлектрической проницаемости.

Для случая, когда вклад в проводимость σ_{dc} может быть представлена суммой двух составляющих

(σ_{dc1} и σ_{dc2}), которым соответствуют два времени релаксации (τ_{p1} и τ_{p2}), можно записать:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\tau_{p1} \sigma_{dc1}}{\epsilon_0 (1 + \omega^2 \tau_{p1}^2)} + \frac{\tau_{p2} \sigma_{dc2}}{\epsilon_0 (1 + \omega^2 \tau_{p2}^2)}. \quad (25)$$

Воспользовавшись известной температурной зависимостью σ_{dc} [50] и соотношением (25), можно удовлетворительно описать экспериментальные результаты (сплошная линия на рис. 26) при следующих значениях параметров: $\tau_{p1} \approx 4,40 \cdot 10^{-12}$ с, $E_{\tau1} \approx 0,57$ эВ; $\tau_{p2} \approx 4,43 \cdot 10^{-15}$ с, $E_{\tau2} \approx 1,36$ эВ [50].

Заключение

Обсуждаемые в настоящей работе процессы диэлектрической релаксации в разупорядоченных конденсированных средах в общем случае имеют различную природу. При этом в материалах с относительно высокой электропроводностью, таких как аморфный $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ или матричный нанокомпозит $\text{NaNO}_2\text{--SiO}_2$, происходит релаксация, вызванная миграционной поляризацией. Наряду с классической релаксацией Максвелл–Вагнеровского типа в нанокомпозите $\text{NaNO}_2\text{--SiO}_2$ наблюдается релаксационный процесс, связанный с сегнетоэлектрическим фазовым переходом. Обусловленный им максимум диэлектрических потерь практически не смещается вдоль оси температур при изменении частоты более чем на два порядка.

Для аморфных структур характерна релаксация диэлектрического отклика, сопровождающая процессы стеклования и кристаллизации, являющиеся кооперативными. В случае аморфно-кристаллических сополимеров винилиденфторида и композитов на их основе это приводит к тому, что характерное время диэлектрической релаксации в окрестностях температуры стеклования подчиняется соотношению Вильямса – Ландела – Ферри, т.е. энергия активации процесса зависит от температуры. При этом отмечено возрастание температуры стеклования в полимерах, входящих в состав композиционных материалов. На качественном уровне это может быть объяснено в рамках представлений о свободном объеме в предположении, что стеклянная матрица ограничивает увеличение свободного объема в полимерных включениях при нагреве.

Наряду с этим время релаксации ϵ' , сопровождающей процесс кристаллизации аморфного титаната свинца, следует закону Аррениуса, что показывает, что рост кристаллитов в аморфной матрице контролируется процессами диффузии.

Проанализированы причины размытия сегнетоэлектрического фазового перехода и возникновение релаксационных свойств в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита и дигидрофосфата калия.

Размытие фазовых переходов в твердых растворах $(1-x)[0,7\text{PbZrO}_3-0,3(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3]-x\text{SrTiO}_3$ преимущественно обусловлено различием радиусов катионов в подрешетке «А» перовскитной структуры ABO_3 . В СЭ составах смешанных кристаллов $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ и $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ размытие фазовых переходов в основном связано с действием случайных полей, продуцируемых неэквивалентными замещениями ионов K^+ группами $(\text{NH}_4)^+$.

В составах системы $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ ($x \approx 0,12 \div 0,20$), близких к концентрационной границе сегнетоэлектрик–дипольное стекло, переход из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу реализуется через промежуточное гетерофазное состояние. В составах с $x \approx 0,2 \div 0,25$ макроскопическая спонтанная поляризация не возникает и низкотемпературное состояние идентифицируется как релаксорное.

В окрестностях температуры перехода в состояние дипольного стекла наблюдается релаксация диэлектрической проницаемости, обусловленная замедлением динамики дипольной подсистемы. В материалах, испытывающих переход в релаксорное

состояние, выявлен вклад, по крайней мере, двух механизмов релаксации диэлектрической проницаемости. Темп релаксации ϵ вблизи размытого фазового перехода может быть описан законом Аррениуса с зависимой от температуры энергией активации U_A . Увеличение степени размытия перехода ведет к ослаблению температурной зависимости U_A .

Определена взаимосвязь между температурой статического предела температуры перехода в состояние дипольного стекла в системах $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ и $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{AsO}_4$ и микроскопическими параметрами – среднеквадратичным отклонением энергии диполь-дипольного взаимодействия J_2 и частотой туннелирования протонов Ω .

В завершение статьи авторы хотели бы выразить глубокую благодарность своему научному руководителю заслуженному деятелю науки РФ, почетному работнику высшего профессионального образования РФ, профессору С.А. Гридневу за внимание к работе, помощь, ценные советы и плодотворные дискуссии.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, проект № 14-12-00583.

Список литературы

1. Гриднев С.А., Коротков Л.Н. Неупорядоченные полярные диэлектрики. Saarbrücken. Palmarium academic publishing, 2013.
2. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971.
3. Glinchuk M.D. and Farhi R.A. A random field theory based model for ferroelectric relaxors // J. Phys. Condens. Matter. 1996. Vol. 8. P. 6985-6996.
4. Hochli U.T., Knorr K., Loidl A. Orientational glasses // Adv. Phys. 1990. Vol. 39. P. 405-615.
5. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1974.
6. Gridnev S.A. Dielectric relaxation in disordered polar dielectrics // Ferroelectrics. 2002. Vol. 266. P. 171-209.
7. Коротков Л.Н., Рогова С.П., Павлова Н.Г. Диэлектрические свойства твердых растворов $(1-x)[0,7\text{PbZrO}_3-0,3(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3]-x\text{SrTiO}_3$ // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 3. С. 35-38.
8. Korotkov L.N., Gridnev S.A., Rogova S.P., Pavlova N.G. and Belousov M.A. Relaxor behaviour of $(1-x)[0,7\text{PbZrO}_3-0,3(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3]-x\text{SrTiO}_3$ solid solutions // J. Phys. D: Appl. Phys. (2005) Vol. 38. P. 3715-3721.
9. Вenevцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985.

References

1. Gridnev S.A., Korotkov L.N. Neuporâdočennye polârnyye diëlektriki. Saarbrücken. Palmarium academic publishing, 2013.
2. Smolenskij G.A., Bokov V.A., Isupov V.A., Krajinik N.N., Pasyнков R.E., Šur M.S. Segnetoëlektriki i antisegetoëlektriki. L.: Nauka, 1971.
3. Glinchuk M.D. and Farhi R.A. A random field theory based model for ferroelectric relaxors // J. Phys. Condens. Matter. 1996. Vol. 8. P. 6985-6996.
4. Hochli U.T., Knorr K., Loidl A. Orientational glasses // Adv. Phys. 1990. Vol. 39. P. 405-615.
5. Postnikov V.S. Vnutrennee trenie v metallah. M.: Metallurgîâ, 1974.
6. Gridnev S.A. Dielectric relaxation in disordered polar dielectrics // Ferroelectrics. 2002. Vol. 266. P. 171-209.
7. Korotkov L.N., Rogova S.P., Pavlova N.G. Diëlektričeskie svojstva tverdyh rastvorov $(1-x)[0,7\text{PbZrO}_3-0,3(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3]-x\text{SrTiO}_3$ // ŽTF. 1999. T. 69. Vyp. 3. S. 35-38.
8. Korotkov L.N., Gridnev S.A., Rogova S.P., Pavlova N.G. and Belousov M.A. Relaxor behaviour of $(1-x)[0,7\text{PbZrO}_3-0,3(\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3]-x\text{SrTiO}_3$ solid solutions // J. Phys. D: Appl. Phys. (2005) Vol. 38. P. 3715-3721.
9. Venevcev Ū.N., Politova E.D., Ivanov S.A. Segnetoëlektriki i antisegetoëlektriki semejstva titanata bariâ. M.: Himiâ, 1985.



10. Леманов В.В., Смирнова Е.П., Тараканов Е.А. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов $\text{SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ // ФТТ. 1997. Т. 39, № 4. С. 714-717.

11. Исупов В.А. Природа физических явлений в сегнеторелаксорах // ФТТ. 2003. Т. 45, № 6. С. 1056-1060.

12. Courtens E. Competing structural orderings and transitions to glass in mixed crystals of $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ // J. Phys. Lett. 1982. Vol. 43. P. L199-L204.

13. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1980.

14. Коротков Л.Н., Шувалов Л.А. Переходы в релаксорное состояние и состояние дипольного стекла в смешанных кристаллах семейства дигидрофосфата калия // Кристаллография. 2004. Т. 49, №5. С. 920-930.

15. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела (пер. с нем.). М.: Мир, 1986.

16. Nakamura T., Takashige M., Terauchi H., Miura Yu., Lawless W.N. The structural, dielectric, Raman-spectral and low temperature properties of amorphous PbTiO_3 // Jap. J. Appl. Phys. 1984. Vol. 23, No. 10. P. 1265-1273.

17. Lines M.E. Microscopic model for a ferroelectric glass // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 15, No. 1. P. 388-395.

18. Takashige M., Nakamura T. Dielectric properties of amorphous PbTiO_3 // J. Phys. Soc. Jap. 1980. Vol. 49. Suppl. B. P. 143.

19. Nakamura T., Takashige M. Raman scattering studies of crystalline ration process from amorphous PbTiO_3 // J. Phys. Soc. Jap. 1980. Vol. 49. Suppl. B. P. 38.

20. Дулькин Е.А., Раевский И.П., Емельянов С.М. Акустическая эмиссия и тепловое расширение кристалла $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ в области фазовых переходов // ФТТ. 1997. Т. 39, № 2. С. 363-364.

21. Лушейкин Г.А. Полимерные пьезоэлектрики. М.: Химия, 1990.

22. Василевская Т.Н., Антропова Т.В. Изучение структуры стеклообразных нанопористых матриц методом рентгеновского малоуглового рассеяния // ФТТ. 2009. Т. 51, вып. 12. С. 2386-2393.

23. Rysakiewicz-Pasek E., Poprawski R., Polanska J., Urbanowicz A., Sieradzki A. Properties of porous glasses with embedded ferroelectric materials // J Non-Cryst. Sol. 2006. Vol. 352, No. 40-41. P. 4309-4314.

24. Боков А.А. Закономерности влияния беспорядка в кристаллической структуре на сегнетоэлектрические фазовые переходы // ЖЭТФ. 1997. Т. 111, Вып. 5. С. 1817-1832.

25. Pirc R., Blinc R. Spherical random-bond-random – field model for relaxor ferroelectrics // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60, No. 19. P. 13470-13478.

26. Гриднев С.А., Попов С.В. Релаксация метастабильных состояний в области размытого фазового перехода в $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-PbZrO}_3$ // Изв. РАН. сер. физ. 1997. Т. 61, № 2. С. 232-237; Коротков Л.Н., Гриднев С.А., Федосюк Р.М. Размытие сегнетоэлектрического фазового перехода в смешанных кристаллах дигидрофосфата калия-аммония // Кристаллография. 1999. Т. 44, № 5. С. 881-884.

10. Lemanov V.V., Smirnova E.P., Tarakanov E.A. Segnetoelektričeskie svojstva tverdyh rastvorov $\text{SrTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ // FTT. 1997. T. 39, № 4. S. 714-717.

11. Isupov V.A. Priroda fizičeskikh âvlenij v segnetorelaksorah // FTT. 2003. T. 45, № 6. S. 1056-1060.

12. Courtens E. Competing structural orderings and transitions to glass in mixed crystals of $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ // J. Phys. Lett. 1982. Vol. 43. P. L199-L204.

13. Lajns M., Glass A. Segnetoelektriki i rodstvennye im materialy. M.: Mir, 1980.

14. Korotkov L.N., Šuvalov L.A. Perekhody v relaksornoe sostoânie i sostoânie dipol'nogo stekla v smešannyh kristallah semejstva digidrofosfata kaliâ // Kristallografiâ. 2004. T. 49, №5. S. 920-930.

15. Fel'c A. Amorfnye i stekloobraznye neorganičeskie tverdye tela (Per. s nem.). M.: Mir, 1986.

16. Nakamura T., Takashige M., Terauchi H., Miura Yu., Lawless W.N. The structural, dielectric, Raman-spectral and low temperature properties of amorphous PbTiO_3 // Jap. J. Appl. Phys. 1984. Vol. 23, No. 10. P. 1265-1273.

17. Lines M.E. Microscopic model for a ferroelectric glass // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 15, No. 1. R. 388-395.

18. Takashige M., Nakamura T. Dielectric properties of amorphous PbTiO_3 // J. Phys. Soc. Jap. 1980. Vol. 49. Suppl. B. P. 143.

19. Nakamura T., Takashige M. Raman scattering studies of crystalline ration process from amorphous PbTiO_3 // J. Phys. Soc. Jap. 1980. Vol. 49. Suppl. B. P. 38.

20. Dul'kin E.A., Raevskij I.P., Emel'ânov S.M. Akustičeskââ èmissiâ i teplovoe rašširenje kristalla $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ v oblasti fazovyh perehodov // FTT. 1997. T. 39, № 2. S. 363-364.

21. Lušejkin G.A. Polimernye p'ezoëlektriki. M.: Himiâ, 1990.

22. Vasilevskââ T.N., Antropova T.V. Izučenie struktury stekloobraznyh nanoporistyh matric metodom rentgenovskogo malouglovogo rasseâniâ // FTT. 2009. T. 51, vyp. 12. S. 2386-2393.

23. Rysakiewicz-Pasek E., Poprawski R., Polanska J., Urbanowicz A., Sieradzki A. Properties of porous glasses with embedded ferroelectric materials // J Non-Cryst. Sol. 2006. Vol. 352, No. 40-41. P. 4309-4314.

24. Bokov A.A. Zakonomernosti vliâniâ besporâdka v kristalličeskoj strukture na segnetoelektričeskie fazovye perekhody // ŽÈTF. 1997. T. 111, Vyp. 5. S. 1817-1832.

25. Pirc R., Blinc R. Spherical random-bond-random – field model for relaxor ferroelectrics // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60, No. 19. P. 13470-13478.

26. Gridnev S.A., Popov S.V. Relaksaciâ metastabil'nyh sostoânij v oblasti razmytogo fazovogo perekhoda v $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-PbZrO}_3$ // Izv. RAN. ser. fiz. 1997. T. 61, № 2. S. 232-237; 26. Korotkov L.N., Gridnev S.A., Fedosûk R.M. Razmytie segnetoelektričeskogo fazovogo perekhoda v smešannyh kristallah digidrofosfata kaliâ-ammoniâ // Kristallografiâ. 1999. T. 44, № 5. С. 881-884.



27. Korotkov L.N., Korotkova T.N. Order parameter behavior in the vicinity of antiferroelectric phase transition in $K_{(1-x)}(NH_4)H_2PO_4$ mixed crystals // Solid State Commun. 2000. Vol. 115. P. 453-455.

28. Дороговцев С.Н. Влияние внешнего поля на температуру максимума восприимчивости в системе с размытым фазовым переходом // ФТТ. 1982. Т. 24. Вып. 6. С. 1661-1664.

29. Korotkov L.N. Dielectric nonlinearity of $K_{(1-x)}(NH_4)H_2PO_4$ mixed crystals in ferro- and mixed ferro-glassy states // Physica Status Solidi (b) 2000. Vol. 222, No. 2. P. R1-R3.

30. Glinchuk M.D., Stephanovich V.A. Theory of nonlinear susceptibility of relaxor ferroelectrics // J. Phys. Condens. Matter. 1998. Vol. 10. P. 11081-11094.

31. Ono Y., Yamada N. A structural study of the mixed crystal $K_{0.77}(NH_4)_{0.23}H_2PO_4$ // J. Phys. Soc. Jap. 1991. Vol. 60, No. 2. P. 533-538.

32. Korotkov L.N., Shuvalov L.A., Fedosuyk R.M. Dielectric relaxation in mixed ferro-glassy state in solid solution of $K_{(1-x)}(NH_4)_xH_2PO_4$ type // Ferroelectrics. 2003. Vol. 175. P. 107-110.

33. Courtens E. Vogel-Fulcher scaling of the susceptibility in a mixed crystal of proton glasses // Phys. Rev. Lett. 1984. Vol. 52, № 1. P. 69-72.

34. Courtens E. Scaling dielectric data on $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ structural glasses and their deuterated isomorphs // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 33, No. 4. P. 2975-2978.

35. Короткова Т.Н., Коротков Л.Н., Шувалов Л.А., Федосюк Р.М. Влияние состава на температуру «статического» замораживания протонных стекол семейства KN_2RO_4 // Кристаллография. 1996. Т. 41, № 3. С. 505-509.

36. Aksenov V.L., Bobeth M., Plakida N.M. Structural glass in transversal using model with random competing interaction // J. Phys. C. 1985. Vol. 18. P. L519-L523.

37. Коротков Л.Н., Гриднев С.А., Ходоров А.А., Константинов С.А., Бондарев А.В. Диэлектрический отклик в титанате свинца в процессе перехода от аморфного состояния к кристаллическому // Изв. РАН. Сер. физ. 2002. Т. 66, № 6. С. 834-838.

38. Физическое материаловедение. Фазовые превращения. Металлография / под ред. Р. Кана. М.: Мир, 1968.

39. Эме Ф. Диэлектрические измерения. М.: Химия, 1967.

40. Караева О.А., Коротков Л.Н., Набережнов А.А., Rysiakiewicz-Pasek E. Диэлектрические свойства сополимера $P(VDF_{60}/Tr_{40})$ в матрице пористого стекла // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 7. С. 1304-1306.

41. Кочервинский В.В. Сегнетоэлектрические свойства полимеров на основе винилиденфторида // Успехи химии. 1999. Т. 68, № 10. С. 904-943.

42. Korotkov L.N., Dvornikov V.S., Karaeva O.A., Ponomarenko A.T. Dielectric relaxation in VDF-TeFE copolymer near melting temperature // Ferroelectrics. 2007. Vol. 360. P. 120-123.

27. Korotkov L.N., Korotkova T.N. Order parameter behavior in the vicinity of antiferroelectric phase transition in $K_{(1-x)}(NH_4)H_2PO_4$ mixed crystals // Solid State Commun. 2000. Vol. 115. P. 453-455.

28. Dorogovcev S.N. Vliânie vnešnego polâ na temperaturu maksimuma vospriimčivosti v sisteme s razmyтым fazovым perehodom // FTT. 1982. T. 24. Vyp. 6. C. 1661-1664.

29. Korotkov L.N. Dielectric nonlinearity of $K_{(1-x)}(NH_4)H_2PO_4$ mixed crystals in ferro- and mixed ferro-glassy states // Physica Status Solidi (b) 2000. Vol. 222, No. 2. P. R1-R3.

30. Glinchuk M.D., Stephanovich V.A. Theory of nonlinear susceptibility of relaxor ferroelectrics // J. Phys. Con-dens. Matter. 1998. Vol. 10. R. 11081-11094.

31. Ono Y., Yamada N. A structural study of the mixed crystal $K_{0.77}(NH_4)_{0.23}H_2PO_4$ // J. Phys. Soc. Jap. 1991. Vol. 60, No. 2. P. 533-538.

32. Korotkov L.N., Shuvalov L.A., Fedosuyk R.M. Dielectric relaxation in mixed ferro-glassy state in solid solution of $K_{(1-x)}(NH_4)_xH_2PO_4$ type // Ferroelectrics. 2003. Vol. 175. P. 107-110.

33. Courtens E. Vogel-Fulcher scaling of the susceptibility in a mixed crystal of proton glasses // Phys. Rev. Lett. 1984. Vol. 52, № 1. P. 69-72.

34. Courtens E. Scaling dielectric data on $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ structural glasses and their deuterated isomorphs // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 33, No. 4. P. 2975-2978.

35. Korotkova T.N., Korotkov L.N., Šuvalov L.A., Fedosúk R.M. Vliânie sostava na temperaturu «statičeskogo» zamoraživaniâ protonnyh stekol semejstva KN_2RO_4 // Kristallografiâ. 1996. T. 41, № 3. S. 505-509.

36. Aksenov V.L., Bobeth M., Plakida N.M. Structural glass in transversal using model with random competing interaction // J. Phys. C. 1985. Vol. 18. P. L519-L523.

37. Korotkov L.N., Gridnev S.A., Hodorov A.A., Konstantinov S.A., Bondarev A.V. Diëlektričeskij ot-klik v titanate svinca v processe perehoda ot amorfno-go sostoâniâ k kristalličeskomu // Izv. RAN. Ser. fiz. 2002. T. 66, № 6. S. 834-838.

38. Fizičeskoe materialovedenie. Fazovye prevrašeniâ. Metallografiâ / pod red. R. Kana. M.: Mir, 1968.

39. Ème F. Diëlektričeskie izmereniâ. M.: Himiâ, 1967.

40. Karaeva O.A., Korotkov L.N., Naberežnov A.A., Rysiakiewicz-Pasek E. Diëlektričeskie svojstva so-polimera $P(VDF_{60}/Tr_{40})$ v matrice poristogo stekla // FTT. 2009. T. 51. Vyp. 7. S. 1304-1306.

41. Kočervinskij V.V. Segnetoëlektričeskie svojstva polimerov na osnove vinilidenfторида // Uspehi himii. 1999. T. 68, № 10. S. 904-943.

42. Korotkov L.N., Dvornikov V.S., Karaeva O.A., Ponomarenko A.T. Dielectric relaxation in VDF-TeFE copolymer near melting temperature // Ferroelectrics. 2007. Vol. 360. P. 120-123.



43. Караева О.А., Коротков Л.Н., Набережнов А.А., Rysiakiewicz-Pasek E. Диэлектрическая релаксация в полярных сополимерах VDF₆₀/Tr₄₀ и VDF₈₈/Te₁₂, внедренных в матрицы пористого стекла // Изв. РАН, сер. физическая. 2010. Т. 74, № 9. С. 1339–1342.

44. Коротков Л.Н., Караева О.А., Лиховая Д.В., Короткова Т.Н., Rysiakiewicz-Pasek E. Диэлектрическая релаксация в полярных сополимерах винилиденфторида в матрицах пористого стекла // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2011. № 7. С. 115–121.

45. Korotkova T., Karaeva O., Naberezhnov A., Rysiakiewicz-Pasek E. and Korotkov L. Dielectric and mechanical relaxations in the vicinity of glassy transitions in confined polar copolymers VDF/Te and VDF/Tr // Solid State Communications, 2012. Vol. 152, No. 10. P. 846–848.

46. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: ИЛ, 1963.

47. Богатин А.С., Турик А.В. Процессы релаксационной поляризации в диэлектриках с большой сквозной проводимостью. Ростов-на-Дону: Феникс, 2013.

48. Коротков Л.Н., Дворников В.С., Дядькин В.А., Набережнов А.А., Сысоева А.А. Диэлектрический и упругий отклик в наноструктурированном нитриде натрия в пористом стекле // Известия РАН, сер. физическая. 2007. Т. 71, № 10. С. 1440–1444.

49. Korotkov L., Dvornikov V., Vlasenko M., Korotkova T., Naberezhnov A. and Rysiakiewicz-Pasek E. Electrical conductivity of NaNO₂ confined within porous glass // Ferroelectrics. 2013. Vol. 444. P. 100–106.

50. Коротков Л.Н., Кожухарь С.Н., Посметьев В.В., Уразов Д.В., Роговой Д.Ф., Бармин Ю.В., Кубрин С.П., Раевская С.И., Раевский И.П. Структура и электрофизические свойства аморфного материала на основе феррониобата свинца // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 8. С. 62–70.

51. Pan'kova S.V., Poborchii V.V., Solov'ev V.G. The giant dielectric constant in opal containing sodium nitrate nanoparticles // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. Vol. 8. P. L203–L 212.

52. Барышников С.В., Стукова Е.В., Чарная Е.В., Tien Ch., Lee M.K., Bohlmann W., Michel D. Диэлектрические и ЯМР-исследования нанопористых матриц, заполненных нитритом натрия // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 3. С. 551.

53. Golosovsky I.V., Fokin A.V., Kumzerov Yu.A., Kurbakov A.I., Naberezhnov A.A., Okuneva N.M., Vakhrushev S.B. Temperature Evolution of Sodium Nitrite Structure in a Restricted Geometry // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 89. P. 175503, 1–4.

54. Gridnev S.A., Darinskii B.M. and Postnikov V.S. Attenuation of low-frequency elastic oscillations in KH₂PO₄ type ferroelectrics // Ferroelectrics. 1976. Vol. 14. P. 583–486.

55. Asao Yo., Yoshida I., Ando R., Sawada S. The electrical resistivities of NaNO₂ and KNO₃ crystals // J. Phys. Soc. Jap. 1962. Vol. 17, No. 3. P. 442–446.

43. Karaeva O.A., Korotkov L.N., Naberezhnov A.A., Rysiakiewicz-Pasek E. Diëlektričeskâ relaxaciâ v polârnyh sopolimerah VDF₆₀/Tr₄₀ i VDF₈₈/Te₁₂, vnedrennyh v matricy poristogo stekla // Izv. RAN, ser. fizičeskâ. 2010. T. 74, № 9. S. 1339–1342.

44. Korotkov L.N., Karaeva O.A., Lihovaâ D.V., Korotkova T.N., Rysiakiewicz-Pasek E. Diëlektričeskâ relaxaciâ v polârnyh sopolimerah vinilidenfторида v matricah poristogo stekla // Al'ternativnaâ ênergetika i êkologiâ – ISJAE. 2011. № 7. S. 115–121.

45. Korotkova T., Karaeva O., Naberezhnov A., Rysiakiewicz-Pasek E. and Korotkov L. Dielectric and mechanical relaxations in the vicinity of glassy transitions in confined polar copolymers VDF/Te and VDF/Tr // Solid State Communications, 2012. Vol. 152, No. 10. P. 846–848.

46. Ferri Dž. Vâzkouprugie svojstva polimerov. M.: IL, 1963.

47. Bogatin A.S., Turik A.V. Processy relaxacionnoj polârizacii v diëlektrikah s bol'shoj skvoznoj provodimost'û. Rostov-na-Donu: Feniks, 2013.

48. Korotkov L.N., Dvornikov V.S., Dâd'kin V.A., Naberezhnov A.A., Sysoeva A.A. Diëlektričeskij i uprugij otklik v nanostrukturirovannom nitride natriâ v poristom stekle // Izvestiâ RAN, ser. fizičeskâ. 2007. T. 71, № 10. С. 1440–1444.

49. Korotkov L., Dvornikov V., Vlasenko M., Korotkova T., Naberezhnov A. and Rysiakiewicz-Pasek E. Electrical conductivity of NaNO₂ confined within porous glass // Ferroelectrics. 2013. Vol. 444. P. 100–106.

50. Korotkov L.N., Kožuhar' S.N., Posmet'ev V.V., Urazov D.V., Rogovoj D.F., Barmin Ū.V., Kubrin S.P., Raevskaâ S.I., Raevskij I.P. Struktura i elektrofizičeskije svojstva amorfного материала na osnove ferroniobata svinca // ŽTF. 2009. T. 79. Vyp. 8. S. 62–70.

51. Pan'kova S.V., Poborchii V.V., Solov'ev V.G. The giant dielectric constant in opal containing sodium nitrate nanoparticles // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. Vol. 8. P. L203–L 212.

52. Baryšnikov S.V., Stukova E.V., Čarnaâ E.V., Tien Ch., Lee M.K., Bohlmann W., Michel D. Diëlektričeskije i ÂMR-issledovaniâ nanoporistyh matric, zapolnennyh nitritom natriâ // FTT. 2006. T. 48. Vyp. 3. S. 551.

53. Golosovsky I.V., Fokin A.V., Kumzerov Yu.A., Kurbakov A.I., Naberezhnov A.A., Okuneva N.M., Vakhrushev S.B. Temperature evolution of sodium nitrite structure in a restricted geometry // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 89. P. 175503, 1–4.

54. Gridnev S.A., Darinskii B.M. and Postnikov V.S. Attenuation of low-frequency elastic oscillations in KH₂PO₄ type ferroelectrics // Ferroelectrics. 1976. Vol. 14. P. 583–486.

55. Asao Yo., Yoshida I., Ando R., Sawada S. The electrical resistivities of NaNO₂ and KNO₃ crystals // J. Phys. Soc. Jap. 1962. Vol. 17, No. 3. P. 442–446.



56. Yoon S., Yoon J.-G., Kwun S.-I. DC conductivity of Gamma-ray irradiated NaNO_2 // J. Korean Phys. Soc. 1986. Vol.19, No. 3. P. 244-248.

57. Вахрушев С.Б., Королева Е.Ю., Кумзеров Ю.А., Набережнов А.А., Фокин А.В., Коротков Л.Н., Товар М., Colla E.V. Структура и свойства нитрита натрия в условиях искусственно ограниченной геометрии // Нанотехника. 2006. Т. 1. С. 18-24.

58. Vakhrushev S.B., Kumzerov Yu. A., Fokin A.V., Naberezhnov A.A., Zalar B., Lebar A., Blinc R. ^{23}Na spin-lattice relaxation of sodium nitrite in confined geometry // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70. P. 132102, 1-3.

59. Elliott S.R. A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors // Advanced in Physics. 1987. Vol. 36, No. 2. P. 135-218.

60. Korotkov L., Gridnev S., Klimentova T., Dvornikov V., Posmet'yev V., Urasov D., Barmin Yu., Kozhukhar S. Dielectric Response in Amorphous Materials Based on Polar Oxides: PbTiO_3 , $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ and $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ // Ferroelectrics. 2004. Vol. 302. P. 187-192.

61. Kobor D., Guiffard B., Lebrun L., Hajjaji A. and Guyomar D. Oxygen vacancies effect on ionic conductivity and relaxation phenomenon in undoped and Mn doped PZN-4.5PT single crystals // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. Vol. 40. P. 2920-2926.

62. Kang B.S., Choi S.K., Park C.H. Diffuse dielectric anomaly in perovskite-type ferroelectric oxides in the temperature range of 400-700 °C // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 94, No. 3. P. 1904-1911.

63. Korotkov L., Gridnev S., Dvornikov V., Kozhukhar S., Posmet'yev V. Dielectric response in amorphous and amorphous-crystalline $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ // Ferroelectrics. 2004. Vol. 298. P. 183-187.

56. Yoon S., Yoon J.-G., Kwun S.-I. DC conductivity of Gamma-ray irradiated NaNO_2 // J. Korean Phys. Soc. 1986. Vol.19, No. 3. P. 244-248.

57. Vahrušev S.B., Koroleva E.Û., Kumzerov Û.A., Naberežnov A.A., Fokin A.V., Korotkov L.N., Tovar M., Colla E.V. Struktura i svojstva nitrita natriâ v usloviâh iskusstvenno ograničenoj geometrii // Nanotehnika. 2006. T. 1. S. 18-24.

58. Vakhrushev S.B., Kumzerov Yu. A., Fokin A.V., Naberezhnov A.A., Zalar B., Lebar A., Blinc R. ^{23}Na spin-lattice relaxation of sodium nitrite in confined geometry // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70. P. 132102, 1-3.

59. Elliott S.R. A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors // Advanced in Physics. 1987. Vol. 36, No. 2. P. 135-218.

60. Korotkov L., Gridnev S., Klimentova T., Dvornikov V., Posmet'yev V., Urasov D., Barmin Yu., Kozhukhar S. Dielectric response in amorphous materials based on polar oxides: PbTiO_3 , $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ and $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ // Ferroelectrics. 2004. Vol. 302. P. 187-192.

61. Kobor D., Guiffard B., Lebrun L., Hajjaji A. and Guyomar D. Oxygen vacancies effect on ionic conductivity and relaxation phenomenon in undoped and Mn doped PZN-4.5PT single crystals // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. Vol. 40. P. 2920-2926.

62. Kang B.S., Choi S.K., Park C.H. Diffuse dielectric anomaly in perovskite-type ferroelectric oxides in the temperature range of 400-700 °C // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 94, No. 3. P. 1904-1911.

63. Korotkov L., Gridnev S., Dvornikov V., Kozhukhar S., Posmet'yev V. Dielectric response in amorphous and amorphous-crystalline $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ // Ferroelectrics. 2004. Vol. 298. P. 183-187.

Транслитерация по ISO 9:1995

