

06 3D-портрет диэлектрической дисперсии монокристалла BaTiO₃

© В.К. Новик, А.М. Лотонов, Н.Д. Гаврилова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: novikmp@orc.ru

(Поступила в Редакцию 28 декабря 2012 г.)

Исследованные в интервалах $f = 1-2 \cdot 10^7$ Hz, $T = -80-130^\circ\text{C}$ 3D-портреты $\varepsilon'(\lg f, T)$ и $\text{tg } \delta(\lg f, T)$ совершенного монокристалла BaTiO₃, выращенного методом Ремейки, характеризуют переход из параэлектрической фазы (121.5°C) как близкий к антисегнетоэлектрическому с последующим переходом в тетрагональную фазу при $\sim 79.5^\circ\text{C}$. По ряду признаков интервал 121.5–79.5°C определен как соответствующий метастабильной фазе, типичной для фазовых переходов первого рода. Неожиданный результат исследований обсуждается с привлечением гипотезы о структуре BaTiO₃ в парафазе как состоящей из трех антисегнетоэлектрических состояний, ориентированных по кристаллографическим осям. На примере диэлектрических свойств BaTiO₃ также демонстрируется способ непосредственного точного определения температур структурных изменений по аномалиям $\text{tg } \delta(\lg f, T)$.

1. Введение

Настоящая работа является продолжением цикла исследований диэлектрической дисперсии сегнетоэлектриков. Ранее показано, что 3D-портреты дисперсии (X — частота, Y — температура или время, Z — ε' , ε'' , $\text{tg } \delta$) позволяют однозначно определять температуру фазового перехода [1], изучать временную реакцию образцов на внешние воздействия [2], отслеживать температурные изменения времен релаксации отдельных сред, составляющих образец [3,4]. Вклад таких сред, собственно полярных доменов и доменных стенок в диэлектрическую проницаемость в малых полях был изучен на образцах триглицинсульфата (ТГС) (антипараллельные домены и стенка между ними) и диглициннитрата (разнесенные под острым углом полярные домены со сложной объемной конфигурацией доменных стенок [5,6]). Идентифицированный вклад большого числа косых полярных сред, как оказалось, не оказывает существенного влияния на результирующий отклик в связи с их малым вкладом в слабом измерительном поле. Возникшая гипотеза о том, что при очень большом числе типов доменов и их стенок отклик будет отражать только доминирующий, ориентированный по измерительному полю источник поляризуемости объема, была проверена на монокристалле BaTiO₃.

В этом кристалле, как известно, присутствует максимальное число типов поляризуемых сред [7]. Исходная симметрия парафазы допускает формирование четырех типов структурных доменов, которым соответствуют 12 ориентационных состояний и 24 типа электрических доменов. С учетом 48 типов доменных стенок в диэлектрическом отклике BaTiO₃ должно участвовать несколько десятков сред. Исследование этого объекта должно было подтвердить общность выводов наших работ [4–6] и дополнить их новыми экспериментальными фактами применительно к хорошо изученному сегнетоэлектрику.

Монокристаллы BaTiO₃ в настоящее время выращиваются двумя способами: методом Чохральского на затравке и из раствора в расплаве (метод Ремейки [8]). Кристаллы, выращенные на затравке, более совершенны, толщина образцов достигает нескольких миллиметров при минимальном содержании примесей. Температура сегнетоэлектрического (СЭ) перехода в них $T_{C1} \approx 130-136^\circ\text{C}$. Типичные образцы, выращенные методом Ремейки, содержат относительно большее число дефектов вследствие захвата примесей из раствора, а также платины из тиглей. Температура СЭ-перехода в них $T_{C1} \approx 120-124^\circ\text{C}$.

Структура (пространственные группы фаз) BaTiO₃ точно не установлена. Проведенные прецизионные рентгеноструктурные исследования на высококачественных образцах, выращенных на затравке, показали [9] недоуверенность принятого ранее чередования структурных фаз при охлаждении: кубическая ($m\bar{3}m$) $\rightarrow T_{C1}$ \rightarrow тетрагональная ($4mm$) $\rightarrow T_{C2}$ \rightarrow орторомбическая ($mm2$) $\rightarrow T_{C3}$ \rightarrow ромбоэдрическая ($3m$). При этом для T_{C1} было отмечено необъясненное одновременное смещение ионов Ti в разных направлениях. Последнее не может быть связано с формирующейся доменной структурой.

Время показало также бесперспективность известных моделей типа смещения и порядок–беспорядок для объяснения совокупности свойств BaTiO₃. Качественно новая модель [10] постулирует кубическую структуру кристалла как составленную из новых структурных единиц, каждая из которых включает восемь $2 \times 2 \times 2$ элементарных ячеек BaTiO₃. Такая структурная единица обеспечивает смещение ионов Ti к граням каждого из восьми кислородных октаэдров с минимальной энергией и сохраняет в целом кубическую симметрию при условии разнонаправленного смещения этих ионов в ячейках по осям X, Y, Z . Иными словами, в структурную единицу закладываются по осям X, Y, Z три антисегнетоэлектрические (АСЭ) компоненты. Последова-

тельность изменений структуры объясняется переходом одной из АСЭ-компонент в сегнетоэлектрическую (СЭ-компонента). В случае перехода при T_{C1} из кубической фазы (пространственная группа $I\bar{4}3m$) АСЭ-компонента по оси Z трансформируется в СЭ-компоненту по этой оси, создавая тетрагональную фазу ($I4cm$). В случае перехода при T_{C2} происходит подобное по оси Y с образованием орторомбической фазы ($Pmn21$). Наконец, указанным типом модификации при T_{C3} формируется ромбоэдрическая фаза ($R\bar{3}m$) по оси X . Модель непротиворечиво позволила объяснить с единых позиций: 1) малое значение скрытой теплоты при фазовых переходах; 2) эволюцию затухания рентгеновского рассеяния в структурных фазах при понижении температуры, вплоть до его исчезновения в ромбоэдрической фазе; 3) сильный эффект Рамана в кубической фазе; 4) протяженную тонкую структуру рентгеновского спектра поглощения.

2. Методика эксперимента

В нашем распоряжении имелось несколько образцов пластин $BaTiO_3$ размером $\sim 3 \times 6$ мм и толщиной ~ 0.2 – 1.5 мм, выращенных различными методами и с различным содержанием примесей. Последние нашли свое отражение в окраске образцов от легких желтоватых оттенков до густого коричневого цвета. На образцы были напылены серебряные электроды толщиной около $1 \mu m$. Все (даже легко окрашенные) образцы продемонстрировали в той или иной степени размытие фазовых переходов и оказались неудобными в качестве модельных эталонных объектов. Представленные результаты исследований были получены на высококачественных бесцветных образцах, выращенных более двадцати лет назад по методу Ремейки [8]. Длительное естественное старение освободило образцы от ростовых механических напряжений. Образцы не подвергались механической обработке (шлифовке), т. е. сохраняли исходный, неповрежденный поверхностный слой, и электрически не поляризовались. Диэлектрический отклик таких образцов исключительно чувствителен к предыстории тепловых и электрических воздействий при длительных (десятки минут) временах релаксации. Без выполнения должных режимов измерений невозможно получение регулярных воспроизводимых результатов, объективно отражающих температурное изменение диэлектрических свойств в широком диапазоне частот.

3D-портреты были измерены на широкополосном диэлектрическом спектрометре „Novocontrol BDS-40“ в поле менее 1 В/см в интервале 1 – $2 \cdot 10^7$ Гц на 43 выделенных частотах. Тепловой режим предусматривал однонаправленное изменение температуры (охлаждение). Образец выдерживался при $T \sim 130^\circ\text{C}$ около часа, после чего с шагом 2°C проводились измерения до $T = 122^\circ\text{C}$. В интервале $122 \rightarrow 75^\circ\text{C}$ температурный шаг составлял 1°C , так же как и в области нижнего фазового перехода. В областях плавного изменения свойств шаг увели-

чивался до 5°C . Переходный температурный процесс занимал около трех минут. При стабилизированной температуре диэлектрические измерения проводились трижды для определения установившегося значения параметров, релаксирующих во времени [2] даже в таком шадающем температурном режиме измерения. Особенно сильная релаксация характерна для зависимостей $\epsilon''(f, T)$. При $T < 75^\circ\text{C}$ временная релаксация завершалась в пределах одного цикла сканирования, эти данные и принимались как результат измерений.

Укажем на существенное отличие использованной нами методики от мостовых измерений. При мостовых измерениях образец постоянно находится под воздействием измерительного поля фиксированной частоты в условиях переходных и стационарных тепловых режимов. В алгоритме наших экспериментов измерительное поле переменной частоты напряженностью $E \leq 1$ В/см включалось только после установления стационарной температуры (вариация $\pm 0.02^\circ\text{C}$). По завершении частотного сканирования поле выключалось. Данная процедура приближена к наиболее объективной методике измерения диэлектрических свойств по собственным тепловым шумам, исключаящей в принципе внешнее воздействие на образец.

Каждое частотное сканирование в интервале 1 – $2 \cdot 10^7$ Гц занимало около 3 мин, причем процесс запускался с частоты 1 Гц. Такой режим позволял минимизировать пироэлектрические возбуждения, в том числе областей, не охваченных электродами. В названных условиях полученные результаты отражают истинные, не искаженные свойства образца даже в лабильных структурных фазах.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 соответственно представлены 3D-портреты $\epsilon'(lg f, T)$ и $\text{tg } \delta(lg f, T)$, где f — частота, T — температура (в $^\circ\text{C}$). Все результаты показаны максимально подробно, поскольку столь обширный экспериментальный материал по классическому объекту публикуется впервые. В немногих предшествующих работах, известных авторам, приводились данные дисперсии только для одного значения температуры.

Качественными отличиями 3D-портрета (рис. 1) от многочисленных ранее опубликованных зависимостей $\epsilon'(f = \text{const}, T)$ являются вид частотной дисперсии в парафазе, широкий локальный минимум ϵ' в интервале $T_{C1} \rightarrow T_{SW}$ и скачкообразный (в узком температурном интервале) выход из этого минимума. Закономерности в показанных координатах воспроизводились во всех измерениях, что позволяет воспринимать их как объективные свойства образца монокристалла. Эти особенности и будут основным предметом обсуждений, которые представим методикой определения температур структурных изменений с помощью 3D-портретов. Методика ранее

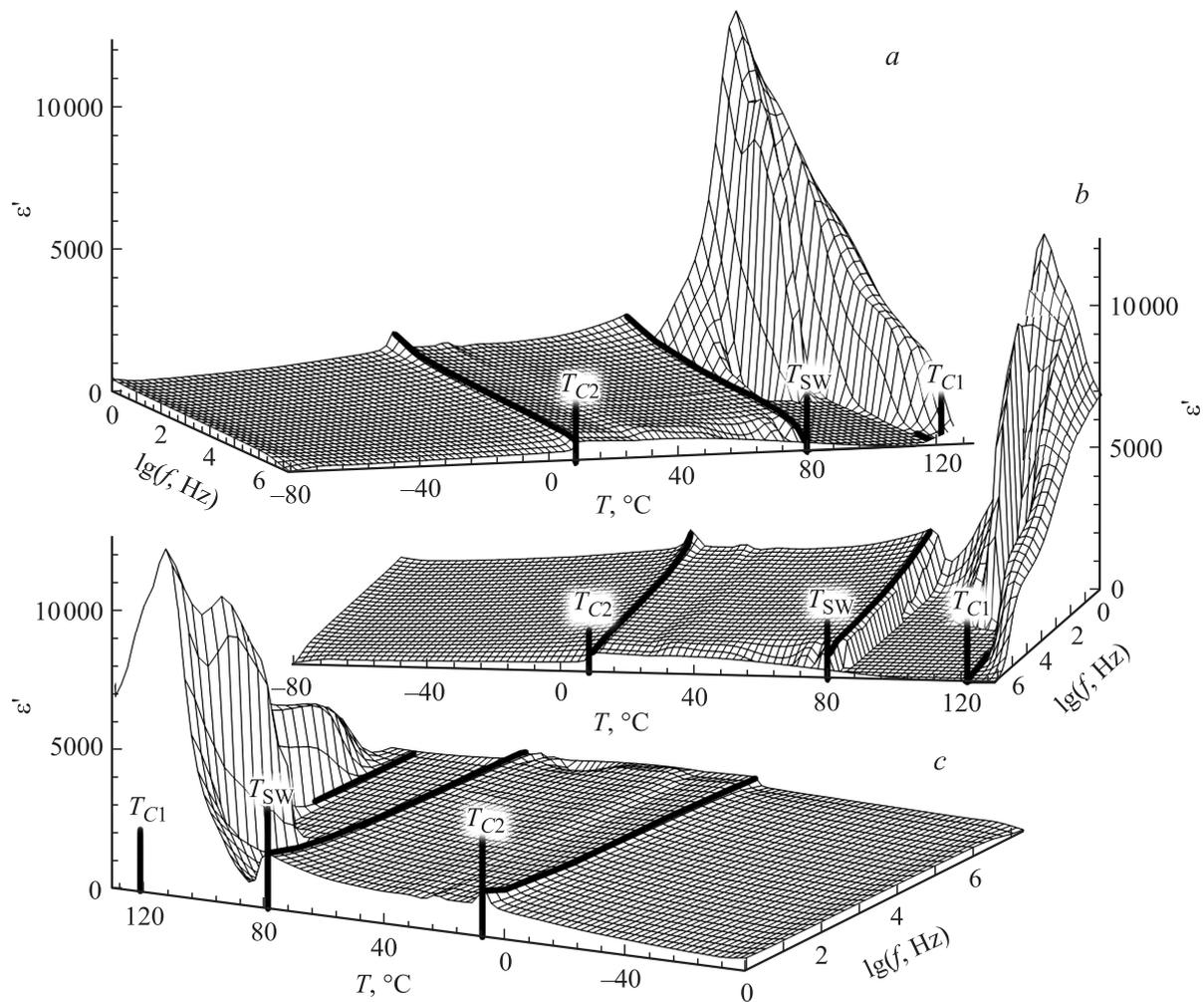


Рис. 1. 3D-портрет $\varepsilon'(\lg f, T)$ совершенного монокристалла BaTiO_3 . *a* — вид со стороны сегнетофазы и высоких частот, *b* — вид со стороны парафазы и высоких частот, *c* — вид со стороны сегнетофазы и низких частот. $T_{C1} = 121.5^\circ\text{C}$ — температура сегнетоэлектрического фазового перехода, T_{C2} — температура перехода из тетрагональной в ромбическую фазу, T_{SW} — температура переключения структурного состояния образца.

была использована для монокристаллов ТГС, здесь показана возможность ее распространения на BaTiO_3 .

Любое изменение структуры ячейки корректирует поляризуемость и диссипацию энергии в изучаемом образце, что непосредственно отражается на дисперсии зависимостей $\varepsilon'(\lg f, T)$ (рис. 1) и $\text{tg } \delta(\lg f, T)$ (рис. 2). Характер изменения дисперсии (качественное или количественное) должен соотноситься со степенью изменения структуры.

Представленные 3D-портреты позволяют выделить температурные области изменения структуры и посредством анализа близлежащих температурных сечений $\varepsilon''(\lg f, T = \text{const})$ и $\text{tg } \delta(\lg f, T = \text{const})$ установить точное значение этих критических температур. Зависимости $\varepsilon'(\lg f, T = \text{const})$ и $\text{tg } \delta(\lg f, T = \text{const})$ (рис. 3–5) в температурных сечениях, конкурируя в информативности, дополняют друг друга. Проиллюстрируем отмеченное выше. Рис. 1, 2 наглядно демонстрируют ка-

чественное изменение в области T_{C1} . Температурные сечения $T = 122$ и 121°C (рис. 3) дают возможность количественно определить значение T_{C1} .

Кривые, соответствующие $T = 122^\circ\text{C}$ (рис. 3, *a*), отражают реакцию классического релаксационного процесса на внешнее электрическое поле. Реакция формируется двумя компонентами: проводящей (постоянная времени релаксации $\tau = 10^{-2.1131} = 7.71$ ms, пик $\text{tg } \delta$ на частоте $f = 10^{2.6414} = 438$ Hz) и дипольной релаксацией (постоянная времени релаксации $\tau = 10^{-5.1044} = 7.86$ μs , пик $\text{tg } \delta$ на частоте $f = 10^{6.2255} = 1.681$ MHz).

При понижении температуры на 1°C (рис. 3, *b*) конфигурация тех же зависимостей кардинально меняется. Проводящая компонента ε' становится доминирующей. Ее постоянная времени релаксации уменьшается ($\tau = 10^{-2.4653} = 3.43$ ms), частота пика $\text{tg } \delta$ ($f = 10^{4.0501} = 11.222$ kHz) и его величина увеличиваются. Дипольная компонента ε' приобретает мини-

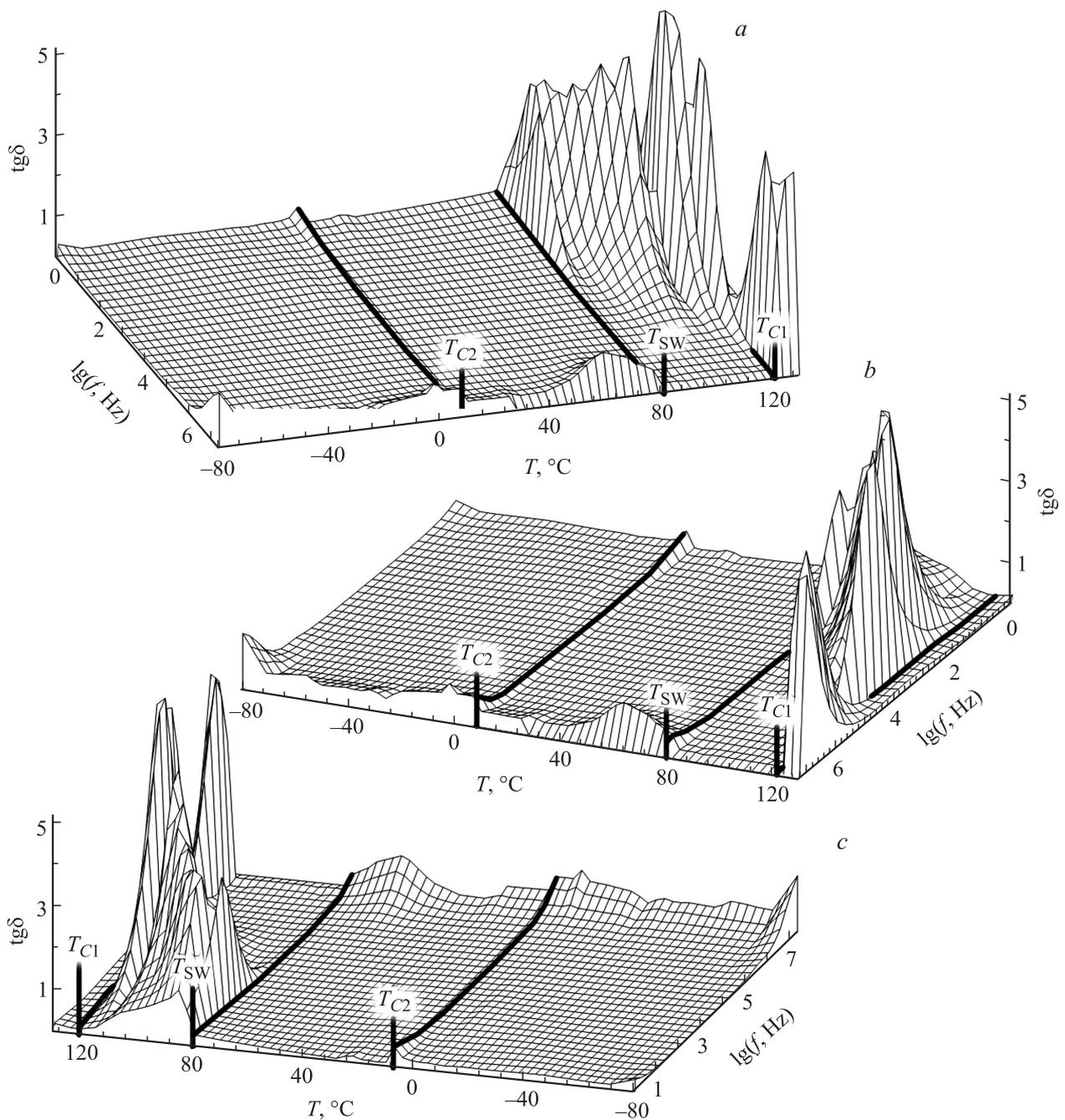


Рис. 2. 3D-портрет $\text{tg } \delta(\lg f, T)$ совершенного монокристалла BaTiO_3 . *a* — вид со стороны сегнетофазы и высоких частот, *b* — вид со стороны парафазы и высоких частот, *c* — вид со стороны сегнетофазы и низких частот. Обозначение температур то же, что на рис. 1.

мальное значение, характерное для высокочастотного интервала при $T = 122^\circ\text{C}$ (рис. 3, *c*). Пик $\text{tg } \delta$ смещается за пределы изученных частот.

Приведенные данные показывают практическое отсутствие дисперсии $\varepsilon'(\lg f, T)$ в нашем частотном интервале после затухания проводящей компоненты отклика (рис. 1). Возвращение пика $\text{tg } \delta$ в изученный интервал частот наблюдается только при отрицательных температурах, что и можно отметить при -80°C (рис. 2).

Данные рис. 3 однозначно указывают на структурное изменение в образце между 122 и 121°C , что с приемлемой погрешностью позволяет принять значение температуры фазового перехода из кубической в последующую структурную модификацию равной $T_{C1} \sim 121.5^\circ\text{C}$.

Обсуждение реакции диэлектрических параметров на изменение структуры в широком частотном интервале показало как будто равноценную информативность коррекции и поляризуемости, и дисси-

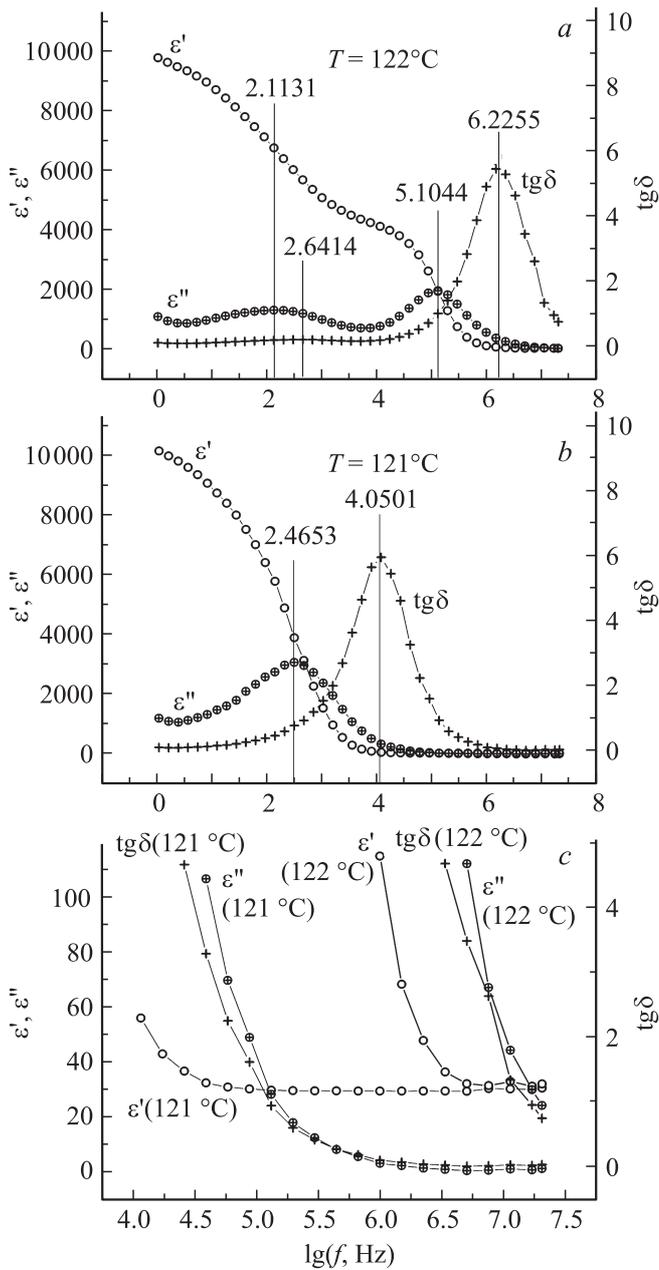


Рис. 3. Сведенные на один график температурные сечения 3D-портретов $\epsilon'(\lg f, T)$ и $\text{tg}\delta(\lg f, T)$ при $T = 122$ (a) и 121°C (b). c — высокочастотная часть сечений, соответствующие температуры указаны около кривых. Отмеченные на рисунке частоты пиков ϵ'' и $\text{tg}\delta$ использованы в тексте для определения постоянных времени релаксации τ и характеристических частот соответственно.

пации. Рис. 3,с показывает, однако, что диссипация более чувствительна к изменениям структуры, чем поляризуемость. Об этом свидетельствует, в частности, область высоких частот (рис. 3,с): при $\lg f > 6.5$ $\epsilon'(\lg f, T = 122^\circ\text{C})$ и $\epsilon'(\lg f, T = 121^\circ\text{C})$ практически идентичны, в то время как зависимости $\text{tg}\delta(\lg f, T = 122^\circ\text{C})$ и $\text{tg}\delta(\lg f, T = 121^\circ\text{C})$ существенно различаются. Ранее такая же закономерность отме-

чалась в области $T_C \pm 1^\circ\text{C}$ на монокристаллах ТГС [1]. Высказанное методическое наблюдение является общим. Определение температуры скачка диэлектрической проницаемости T_{sw} (рис. 1) проведем по описанной процедуре (рис. 4). Изменения диэлектрических параметров на рис. 4 отражают процесс перехода от одного состояния структуры (сечения 83 и 82°C) к другому (сечения 79 и 78°C). Перескоки на кривых $\epsilon'(\lg f, T = \text{const})$ и $\text{tg}\delta(\lg f, T = \text{const})$ между двумя предельными значениями не являются свидетельством принципиальной особенности того или иного частотного интервала, а соответствуют усредненным по объему поляризуемости и потерям в момент сканирования этого частотного интервала. Температура завершения переходного процесса должна зависеть от времени: при длительной выдержке он должен заканчиваться при повышенной температуре. В условиях наших измерений оправдано принять $T_{\text{sw}} \sim 79.5^\circ\text{C}$.

В настоящее время микроскопика структурного изменения и энергетические соотношения этого переключения не изучены. Понимание его позволит объяснить „рецидив“ этого явления при температурах ниже установившегося состояния (рис. 1, 2 особенность на высоких частотах в области 65°C).

Низкотемпературный структурный переход (рис. 1, 2) из тетрагональной в ромбическую фазу при температу-

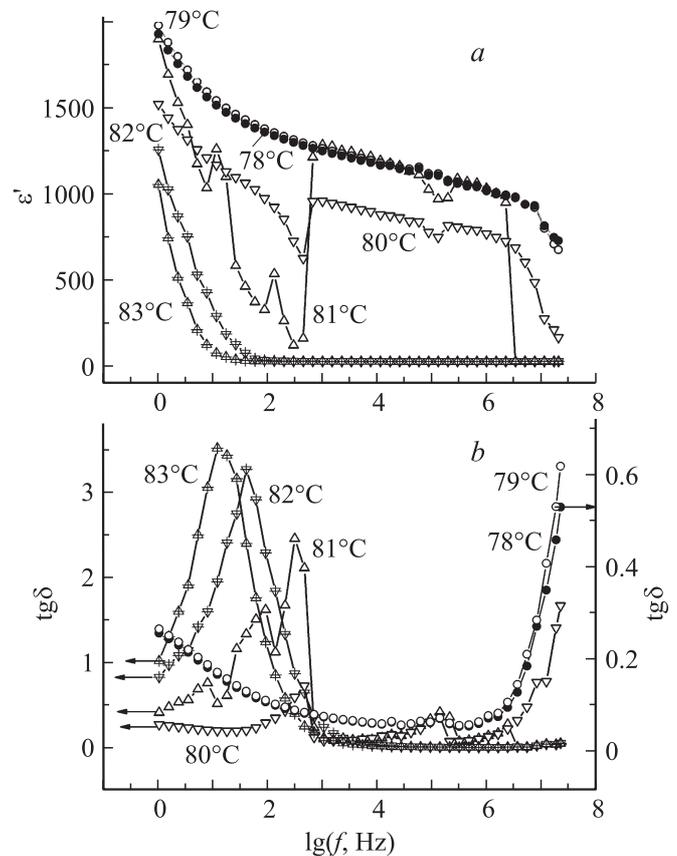


Рис. 4. Зависимости $\epsilon'(\lg f, T = \text{const})$ (a) и $\text{tg}\delta(\lg f, T = \text{const})$ (b) для температурных сечений $78\text{--}83^\circ\text{C}$.

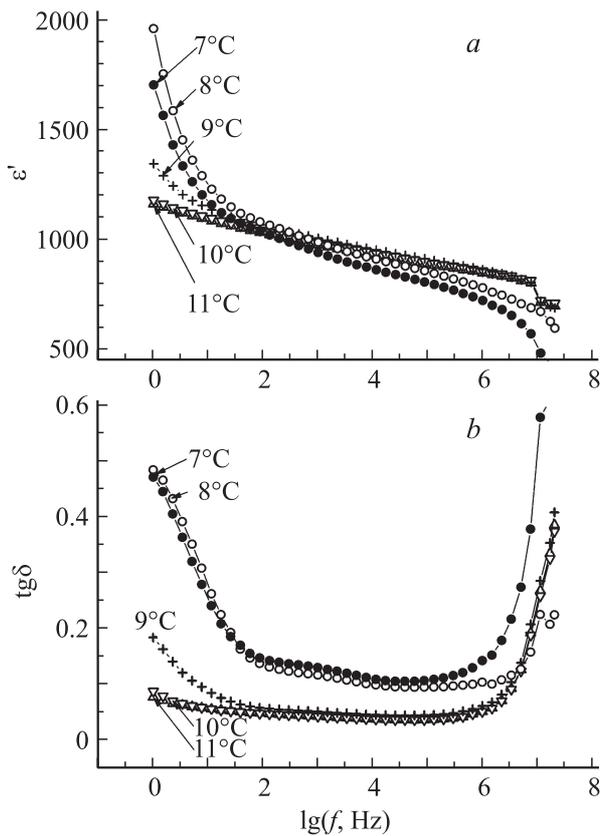


Рис. 5. Зависимости $\varepsilon'(\lg f, T = \text{const})$ (a) и $\text{tg } \delta(\lg f, T = \text{const})$ (b) для температурных сечений 7–11°C.

ре T_{C2} менее четко выражен по сравнению с предыдущим. Обсуждаемая методика тем не менее позволяет определить значение температуры T_{C2} вполне удовлетворительно. На рис. 5, a нетрудно видеть предельные устойчивые значения $\varepsilon'(\lg f, T = \text{const})$ для температур 11 и 10°C и температур 8 и 7°C. Кривая для 9°C соответствует переходной (между двумя фазами) области температур. Кривые весьма близки в широком интервале частот, что затрудняет однозначное определение значения T_{C2} . Зависимости $\text{tg } \delta(\lg f, T = \text{const})$ (рис. 5, b) снимают неоднозначность определения T_{C2} . С приемлемой ошибкой можно принять $T_{C2} \sim 8.5^\circ\text{C}$.

Обратим внимание на локальный максимум значений ε' и $\text{tg } \delta$ в области T_{C2} на низких частотах (рис. 1, 2). Его появление при пониженных температурах может быть обусловлено уменьшением ширины запрещенной зоны при структурном изменении.

3D-портреты $\varepsilon'(\lg f, T)$ и $\text{tg } \delta(\lg f, T)$ (рис. 1, 2) не выявляют никаких сингулярностей, которые можно было бы связать с вкладом в диэлектрический отклик доменных стенок. По-видимому, малая (~ 2 nm) толщина доменных стенок [11] и отсутствие в отклике переполаризационной компоненты нашли отражение в монотонном поведении $\text{tg } \delta(\lg f, T)$ в изученных интервалах частот и температур.

Представленные на рис. 1, a результаты наших измерений в области фазового перехода T_{C1} качественно отличаются от привычных зависимостей диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(f = \text{const}, T)$, неоднократно обсуждавшихся при исследовании монокристаллов BaTiO_3 .

В самом типе наших образцов нет сомнений, BaTiO_3 идентифицируется по ростовой предыстории и известным температурам двух фазовых переходов: $T_{C1} \sim 121.5^\circ\text{C}$, $T_{C2} \sim 8.5^\circ\text{C}$. Проблема состоит в классификации перехода при T_{C1} и выяснении причин его особенностей. Переход не может быть отнесен к привычному для сегнетоэлектриков виду парафаза \rightarrow сегнетофаза. При $T > T_{C1}$ диэлектрическая дисперсия зависимости $\varepsilon'(\lg f, T)$ демонстрирует (рис. 3, a) драматическое убывание на частотах $f \leq 1$ MHz, что совершенно не характерно для парафазы этого сегнетоэлектрика, в которой дисперсия ранее не отмечалась вплоть до частот $\sim 10^{10}$ Hz [12]. В области $T_{\text{SW}} < T < T_{C1}$ (рис. 1) зависимость $\varepsilon'(\lg f, T)$ показывает резкий (с фронтом менее 1°C), спад и далее плоский минимум без признаков дисперсии в рассмотренном нами диапазоне частот. Температурное сечение зависимости $\varepsilon'(10 \text{ kHz}, T)$ (рис. 6, a) ни в коей мере не типично для сегнетофазы BaTiO_3 . Подобные проявления свойственны антисегнетоэлектрикам группы перовскитов ABO_3 и хорошо изучены. В монокристалле PbZrO_3 также имеют место

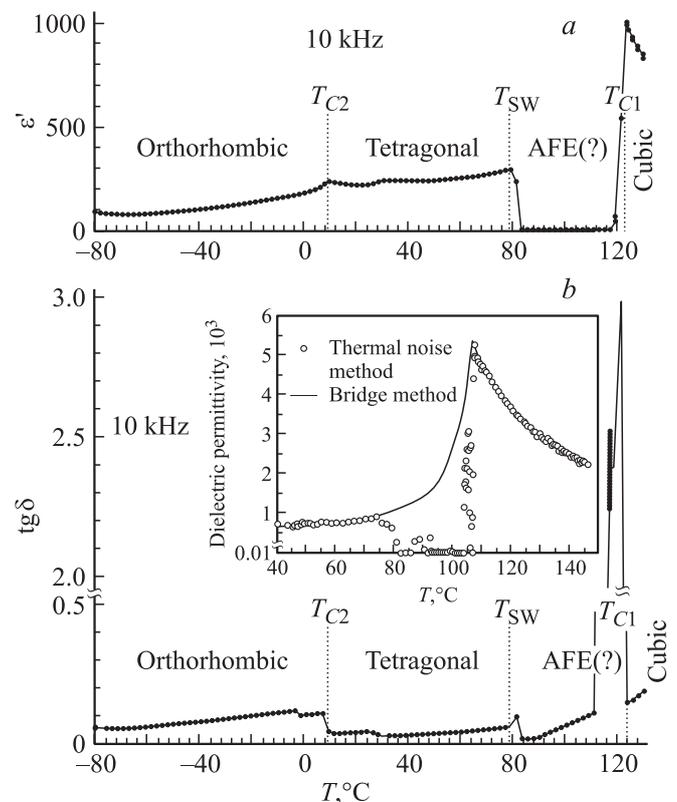


Рис. 6. Зависимости $\varepsilon'(10 \text{ kHz}, T)$ (a) и $\text{tg } \delta(10 \text{ kHz}, T)$ (b). На вставке представлена зависимость $\varepsilon'(T)$ из работы [14], иллюстрирующая связь результатов экспериментов с методикой измерений (см. текст). Структурная фаза при $T \leq T_{C1}$ предположительно антисегнетоэлектрическая (AFE).

низкочастотная дисперсия в парафазе ($f \leq 20$ MHz), столь же резкий спад значения $\varepsilon'(f = \text{const}, T)$ в АСЭ-фазе, минимальное изменение $\varepsilon'(f = \text{const}, T)$ при дальнейшем снижении температуры и уход дисперсии в область ~ 200 MHz [13]. Аналогия в поведении является существенным доводом для классификации перехода при T_{C1} как близкого к АСЭ-переходу.

В упомянутой выше теории BaTiO_3 [10] параэлектрическая фаза рассматривается как созданная сверхрешеткой из восьми элементарных ячеек, в которой формируются по осям X, Y, Z АСЭ-состояния. Фазовые переходы обсуждаются как последовательная трансформация АСЭ-состояний в полярные по осям X, Y, Z в отдельных температурных точках, но не в температурных интервалах. Наши же эксперименты (рис. 1, 6, а) позволяют отметить следующее: 1) предположительно антисегнетоэлектрический характер парафазы BaTiO_3 ; 2) формирование при T_{C1} АСЭ-состояния; 3) затягивание переключения АСЭ-состояния в СЭ-состояние (тетрагональную фазу) до температуры $T_{\text{SW}} \sim 79.5^\circ\text{C}$.

Причину таких отличий от предсказаний теории следует искать, на наш взгляд, в особенностях, характерных для фазовых переходов первого рода. К сожалению, авторам неизвестна диаграмма фазовых состояний BaTiO_3 в координатах температура–электрические (включая внутренние) поля–механические деформации. Такая диаграмма могла бы стать основой обсуждения кинетики фазовых переходов.

Ключевой для фазовых переходов первого рода, как известно, является проблема возникновения в структуре критического зародыша — крупномасштабной флуктуации параметра порядка, инициирующей изменение фазы. При переходе условия зародышеобразования определяют существование метастабильного состояния и его температурный предел. Уровень ростовой или привнесенной внешними воздействиями дефектности, формирующей устойчивые полярные зародыши, обуславливает как сам факт присутствия метастабильной фазы, так и ее затягивание в тетрагональную фазу. Одним из таких внешних воздействий является использование мостового метода измерений. На вставке к рис. 6, б, с любезного разрешения авторов работы [14] приведены зависимости $\varepsilon'(f = \text{const}, T)$, полученные двумя методами на образце из той же ростовой партии, что и наши. Нетрудно видеть, что длительное приложение измерительного поля меняет состояние образца, приводит к исчезновению минимума, ранее наблюдавшегося по диэлектрическим шумам, и скачка $\varepsilon'(f = \text{const}, T)$ в точке перехода.

В этом случае, возможно, измерительное поле активизирует в зависимости $\varepsilon'(\lg f, T)$ вклад положительно заряженных кислородных вакансий, неотъемлемо присутствующих даже бесцветным высокосвершенным образцам. В работе [15] показано возрастание их подвижности при переходе от комнатных температур к области фазового перехода в 10^4 раз. После снятия поля и понижения температуры они замораживаются в приэлектродных областях, изменяя внутреннее поле образца. В случае

достоверности такого предположения зависимости на рис. 6, а и вставке к рис. 6, б должны иметь общий характер для совершенных образцов.

В технически чистых, слабо окрашенных образцах, выращенных методом Ремейки, в силу их дефектности метастабильная фаза не должна наблюдаться. В более совершенных бесцветных образцах, выращенных по методу Чохральского и подвергнутых механической обработке, такая фаза должна эпизодически проявляться в коротком температурном интервале (см. рис. 1 в работе [14]). И только в исключительных по качеству образцах эта фаза должна распространяться до температуры возрастания спонтанной поляризации P_S , близкой к насыщению. В области $T_{\text{SW}} \sim 79.5^\circ\text{C}$ P_S достигает насыщения [16], и образец в интервале $\Delta T \sim 2^\circ\text{C}$ (рис. 4) переходит в тетрагональную фазу.

Принципиальными свойствами метастабильной фазы являются повышенный электрический шум в широком спектре частот и зависимость значения T_{SW} от длительности наблюдений. Источником первого являются флуктуации полярных зародышей докритического размера. Продолжительная выдержка образца при постоянной температуре сдвигает температуру T_{SW} вверх.

В результатах наших измерений возможные шумы Баркгаузена не нашли отражения, о чем свидетельствует наглядная воспроизводимость проявления обсуждаемой особенности в широких температурном ($\sim 40^\circ\text{C}$) и частотном (~ 20 MHz) интервалах. Применительно к шумовой методике измерений при стационарных температурах их влияние также не отмечено [17].

4. Заключение

Исследованные в интервалах $f = 1-2 \cdot 10^7$ Hz, $T = -80-130^\circ\text{C}$ 3D-портреты $\varepsilon'(\lg f, T)$ и $\text{tg } \delta(\lg f, T)$ совершенного монокристалла BaTiO_3 , выращенного методом Ремейки, характеризуют переход из параэлектрической фазы (121.5°C) как близкий к антисегнетоэлектрическому с последующим переходом в тетрагональную фазу при 79.5°C . По ряду признаков интервал $121.5-79.5^\circ\text{C}$ определен как метастабильная фаза, типичная для фазовых переходов первого рода. Выразим надежду, что развитие теории [10] позволит количественно описать изложенные выше экспериментальные факты.

Авторы выражают признательность Б.А. Струкову за предоставление образцов BaTiO_3 и И.В. Шнайдштейну за объяснение деталей измерений диэлектрических свойств методом тепловых шумов.

Список литературы

- [1] В.К. Новик, А.М. Лотонов, Н.Д. Гаврилова. ФТТ **48**, 6, 969 (2006).
- [2] В.К. Новик, А.М. Лотонов, Н.Д. Гаврилова. ФТТ **49**, 7, 1268 (2007).

- [3] В.К. Новик, А.М. Лотонов, Н.Д. Гаврилова. Вестн. МГУ. Сер. Физика, астрономия **5**, 27 (2006).
- [4] В.К. Новик, А.М. Лотонов, Н.Д. Гаврилова. ФТТ **51**, 7, 1338 (2009).
- [5] А.И. Баранов, И.И. Хасинсич, С.В. Родин. Кристаллография **31**, 3, 501 (1986).
- [6] В.К. Новик, А.М. Лотонов, Н.Д. Гаврилова. В сб.: Материалы XII Междунар. конф. „Физика диэлектриков“ (Диэлектрики-2011). Спб. (2011). Т. 1. С. 112.
- [7] В.А. Непочатенко, А.Ю. Кудзин. Нано- и микросистемная техника **6**, 31 (2006).
- [8] J.P. Remeika. J. Am. Chem. Soc. **76**, 740 (1954).
- [9] Y. Yoshimura, M. Morioka, A. Kojima, N. Tokunaga, T. Koganezawa, K. Tozaki. Phys. Lett. A **367**, 394 (2007).
- [10] Q.S. Zhang, T. Cagin, W.A. Goddard. Proc. Nat. Acad. Sci. USA **103**, 40, 14695 (2006).
- [11] Q.S. Zhang, W.A. Goddard. Appl. Phys. Lett. **89**, 18, 182903 (2006).
- [12] E. Stern, A. Lurio. Phys. Rev. **123**, 1, 117 (1961).
- [13] K. Roleder, M. Maglione, M.D. Fontana, J. Dec. J. Phys.: Cond. Matter **8**, 10669 (1996).
- [14] П.С. Бедняков, И.В. Шнайдштейн, Б.А. Струков. ФТТ **53**, 2, 328 (2011).
- [15] Q.S. Zhang. Atomic simulation of barium titanate. Dr. Sc. Thesis. California Institute of Technology (2004). P. 75; <http://thesis.library.caltech.edu/4303/1/thesis.pdf> 30.10.2012
- [16] W.J. Merz. Phys. Rev. **76**, 1221 (1949).
- [17] J.J. Brophy, S.L. Web. Phys. Rev. **128**, 2, 584 (1962).