

## НАНОТЕХНОЛОГИИ В ОПТИКЕ И ЭЛЕКТРОНИКЕ

УДК 666.1.031; 620.3; 537.226.4

НАНОНЕОДНОРОДНОСТИ В СТЁКЛАХ И РЕЛАКСОРАХ:  
КАК, КОГДА И ПОЧЕМУ ОНИ ВОЗНИКАЮТ? (ОБЗОР)\*

В. К. Малиновский

*Институт автоматизации и электрометрии СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1  
E-mail: malinovskiy@iae.nsk.su*

Проведён анализ данных о структурах стёкол и релаксоров на нанометровых масштабах. Установлено, что сходство структур стёкол и релаксоров на наноуровне связано с процессом их получения из высокотемпературной фазы исходных продуктов: охлаждением жидкости (расплава стекла) и кристалла (релаксора). Экспериментальные сведения о механизме образования наноструктур могут быть использованы в технологических целях.

*Ключевые слова:* структура, нанонеоднородности, стёкла, релаксоры.

**Введение.** В конце 70-х — начале 80-х годов прошлого столетия очень популярным было научное направление, связанное с разработкой и созданием оптических компьютеров. Этому посвящено несколько тематических выпусков журнала «Автометрия» в 1976–1986 гг. Реализация проекта предполагала создание материалов как для постоянной, так и для реверсивной памяти сверхбольшого объёма, а также управляемых электрическим полем модуляторов света с экстремально низкими управляющими напряжениями. Решением материаловедческих проблем занялись во многих странах. Свет, считавшийся раньше тонким инструментом для исследования твёрдых тел, оказался эффективным источником изменения таких важных оптических характеристик стёкол, как поглощение и двулучепреломление. Речь идёт, конечно, не о тривиальном нагреве пучками света большой интенсивности, а об изменении свойств стёкол за счёт поглощения единичных квантов.

*Когда такие эффекты возможны?*

*Тогда, когда структура стёкол неоднородна на наномасштабах.*

В этом случае энергия поглощённого кванта света превращается в энергию локальных колебаний нанобласти. Первоначально спектр фононов в нанобласти сильно отличается от планковского. Время жизни локализованных фононов на 1–2 порядка превышает характерный период их колебаний. Замедление отвода энергии приводит к интересному явлению — структурным перестройкам в стёклах под действием света сколь угодно малой интенсивности — каждый поглощённый квант может изменить структуру той нанобласти, где произошёл акт поглощения [1, 2]. Структурные изменения наблюдались наиболее ярко в халькогенидных стёклах и в той или иной мере во всех других стёклах и аморфных материалах [3].

*Неясным оставался вопрос: как, когда и почему такие структурные неоднородности возникают?*

Оказалось, что неоднородности на наномасштабах определяют свойства и другого класса материалов — релаксоров, которые рассматривались как возможные кандидаты

\*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-02-00189).

на роль идеальных модуляторов света. Впервые данные о необычных диэлектрических свойствах двойных перовскитов состава  $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ , где  $\text{B}'$  — ионы валентностью 2+ и 3+, а  $\text{B}''$  — высоковалентные ионы 4+ и 5+, опубликованы в 1958 году [4]. С тех пор проведены сотни работ, в которых исследовались свойства таких соединений. Они оказались необычными: зависимость  $\varepsilon_{\max}(T)$  не была резкой при фазовом переходе из сегнетоэлектрической в парафазу, что и определило название этих соединений — релаксоры. Позднее экспериментально обнаружена важная отличительная особенность релаксоров: много выше температуры фазового перехода в парафазе при температуре  $T_{\text{Б}}$  (температура Бернса) в образцах возникали полярные нанобласти (PNR — Polar Nanoregion), в то время как средние по ансамблю величины соответствовали кубической решётке [5–7].

В этой публикации мы обсудим результаты выполненных нашей научной группой и другими авторами работ по стёклам и сегнетоэлектрическим кристаллам, данные о структуре стёкол и релаксоров на наномасштабах, процессы формирования наноструктур. Будет показано, что нанонеоднородности в стёклах возникают при переходе от маловязкого (аррениусовского) состояния жидкости (расплава) к высоковязкому (неаррениусовскому). Температура, при которой осуществляется такой переход, зависит от сложности архитектуры составляющих жидкость молекул. Мы покажем также, что процесс формирования нанонеоднородностей в релаксорах подобен процессу стеклообразования. Роль расплава играет при этом катионная подрешётка, а минимальный размер определяется параметрами перовскитовой ячейки.

**Стёкла.** По определению, стекло — это такое состояние аморфного вещества, которое получается при затвердевании переохлаждённой жидкости. К сожалению, наши знания о структуре жидкостей весьма ограничены и подобное определение, можно сказать, повисает в воздухе.

Многие учёные придерживаются представлений о том, что стёкла более или менее структурно гомогенны вплоть до молекулярного уровня, и рассматривают структурные характеристики, используя модель случайной сетки [8]. В этой модели предполагается, что каждый структурный элемент — элементарная ячейка — повторяется в образце по всем трём измерениям, но атомы или ионы несколько смещены из их кристаллического положения, задаваемого периодичностью, за счёт изгиба или растяжения связей. Ключевое положение этой модели — структура всех стёкол «гомогенна» в той же степени, как и у кристаллов.

Считается, что при затвердевании жидкости ближний порядок, определяемый составом соединения, сохраняется, но дальний порядок отсутствует. С другой стороны, всё большее число исследователей склоняются к мысли о том, что в аморфных и стеклообразных материалах помимо ближнего имеется некоторый средний, «промежуточный» порядок: локальная структура стёкол и аморфных тел совпадает со структурой их кристаллического «прототипа» либо имеет другую, возможно и нефёдоровскую симметрию. Область кристаллического упорядочения охватывает, по разным оценкам, от нескольких десятков до ста атомов и имеет диаметр  $\sim(1,0-1,5)$  нм. Из-за малости этого размера вещество остаётся рентгеноаморфным.

Впервые точка зрения, указывающая на некоторое упорядочение и микронеоднородность стёкол, высказана А. А. Лебедевым в 1921 году [9]. Примечательно, что его сообщение было опубликовано задолго до разработки современной теории жидкого состояния и предпереходных явлений и в известной мере их предвосхищало.

Наиболее принципиальным всегда был вопрос о том, как устроены границы между областями стекла со «средним» порядком. Предложенная А. А. Лебедевым и экспериментально обоснованная рядом советских исследователей кристаллитная теория строения стекла рисует структуру поликомпонентных стёкол следующим образом: стекло состоит из ряда взаимосвязанных областей с ближним или средним порядком. В первом приближении

эти области рассматриваются как кристаллиты, центральные части которых характеризуются составом и упорядочением, близким к таковым для кристаллов-прародителей, а периферия как по составу, так и строению является переходной от одной области к другой. Непериодическое сочленение разных областей между собой вызывает возникновение дефектов разного типа (точечных, линейных и т. д.). Различные аспекты проблемы стеклообразования многократно рассматривались на всесоюзных совещаниях «Стеклообразное состояние», проводимых в Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова (Ленинград) с 1939 года.

Возможна и другая картина: небольшие фрагменты различных кристаллических структур разделены мономерами («плавают» в окружении мономеров). Вопрос о гомогенной (случайная сетка) и гетерогенной (кристаллиты) структурах стёкол (замороженных жидкостей) дискутируется более 100 лет и однозначно не решён до сих пор. Моделирование структуры стёкол различными методами показало, что в ней нет ни идеальных нанокристаллитов, разделённых рыхлой сеткой, ни абсолютной однородности по плотности или упругим константам [10, 11].

Согласно современным представлениям дефектами, которые обуславливают потерю в стекле и аморфном теле дальнего кристаллического порядка, могут являться распределённые линейные дефекты типа дисклинаций. Введение дисклинаций устраняет противоречие между двумя главными требованиями структурообразования: минимизацией локальной энергии и максимально плотным заполнением пространства. Дисклинации разбивают аморфные тела (и стёкла, в частности) на области, в которых в значительной степени сохраняется кристаллический порядок. Плотность дисклинаций должна быть очень высокой, а характерное расстояние между ними — порядка нескольких межатомных расстояний — определяет радиус корреляции структуры (см. [12] и ссылки в ней). Введение дисклинаций объединяет достоинства непрерывной сетки Захариазена и кристаллическую упорядоченность на масштабах в несколько межатомных расстояний микрокристаллитной модели Лебедева, а также решает проблему границ. Нам представляется, что с введением дисклинаций многолетний спор о том, является ли стекло смесью кристаллитов или оно похоже на непрерывную сетку, может потерять свою актуальность.

*Определялись ли размеры неоднородностей в стёклах экспериментально?*

*Да, много раз и разными методами.*

Прямые методы изучения структурных особенностей стёкол — рассеяние нейтронов и рентгеновских лучей. Пионерскими в нашей стране были работы ленинградской стекольной школы [13]. Если в структуре стёкол есть неоднородности, то регистрируемые в этих методиках пики уширяются из-за потери корреляции в повторяющихся фрагментах, определяющих появление соответствующего пика в структурном факторе. Как правило, при этом возникает резкий пик, названный первым острым дифракционным максимумом. Установлена связь этого пика с характерным размером неоднородностей. Для стёкол разного типа масштаб неоднородностей  $\sim 1$  нм. Пространственная неоднородность стёкол и аморфных тел с характерным масштабом  $\sim 1$  нм приводит к появлению универсальных особенностей в колебательных свойствах [14–16]. Возникает избыточная (по сравнению с дебаевской) плотность колебательных состояний (ПКС) в области энергий 2–10 мэВ (3–15 К). Избыточная ПКС наблюдается во всех стёклах: она проявляется в низкоэнергетических спектрах неупругого рассеяния нейтронов, низкочастотных спектрах комбинационного рассеяния (бозонный пик), спектрах дальнего ИК-поглощения, а также в низкотемпературной теплоёмкости и теплопроводности.

На основании многочисленных экспериментальных данных можно считать твёрдо установленным, что структурная сетка стекла разбита на нанометровые области (кластеры). Опыты с поляризованным светом показали также, что такие кластеры анизотропны и похожи на своих кристаллических прародителей [17].

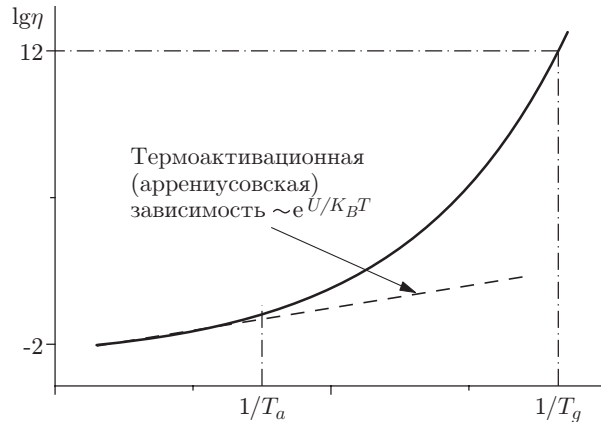


Рис. 1. Характерный вид зависимости логарифма вязкости от обратной температуры. При некоторой температуре  $T_a$  наступает отклонение экспериментальной кривой от термоактивационного (аррениусовского) закона

Вернёмся снова к определению: стекло — это такое состояние аморфного вещества, которое получается при затвердевании переохлаждённой жидкости.

*Возникает вопрос: зависит ли структура жидкости от температуры?*

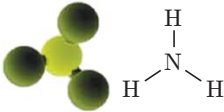
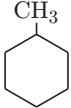
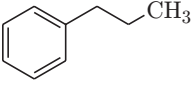

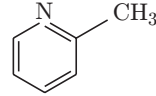
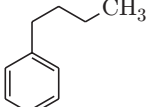
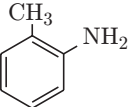
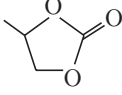
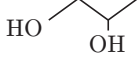
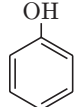
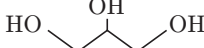
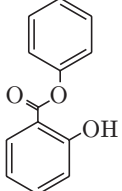
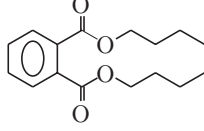
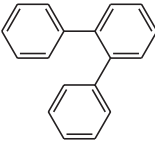
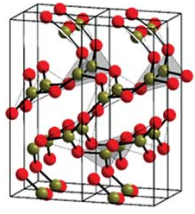
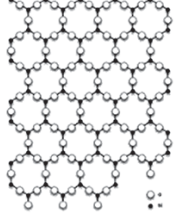
*Ответ: да, зависит.*

При высоких температурах жидкость находится в маловязком состоянии и описывается на языке молекулярных столкновений. Динамика молекул не зависит от их окружения. Температурная зависимость коэффициента вязкости описывается аррениусовским (термоактивационным) законом. С понижением температуры возникает отклонение от термоактивационного закона (рис. 1). Зависимости, подобные изображённой на рисунке, были получены многократно разными авторами и для различных стёкол [18–20].

С чем связано отклонение от термоактивационного закона? Мы предположили, что это происходит из-за образования в жидкости нанометровых кластеров. Они возникают при некоторой температуре  $T_a$  (см. рис. 1). Величина  $T_a$  зависит от сложности строения молекул, составляющих жидкость. Можно ожидать, что при организации кластеров в жидкости в начале процесса структурные образования растут беспрепятственно до взаимного соприкосновения, а затем существенными становятся стерические запреты (см. таблицу). Из таблицы видно, что чем сложнее молекулы, тем выше температура  $T_a$  [21, 22]. Вопрос о роли стерических ограничений при анализе процесса образования кластеров в жидкости требует дополнительного изучения.

Какой будет молекулярная динамика жидкости с большой вязкостью (при  $T < T_a$ )? Для ответа на этот вопрос были изучены контуры линий комбинационного рассеяния в стеклующихся пиколине и толуоле [23]. Показано, что в маловязком (аррениусовском) состоянии величина неоднородного уширения линий мала (близка к нулю). При уменьшении температуры ниже  $T_a$  происходит существенный рост величины неоднородного уширения, наличие которого свидетельствует о неэквивалентном окружении различных молекул вещества. Неоднородное уширение продолжается вплоть до температуры стеклования  $T_g$ , когда наблюдается переход к более слабой температурной зависимости (рис. 2).

Другая методика, которая была использована для исследования вопроса о температуре зарождения нанометровых структур, — рассеяние Мандельштама — Бриллюэна [24]. Появление нанометровых структур должно повысить интенсивность упругого рассеяния света. Из экспериментальных спектров авторы [24] определили температурные зависимости скорости звука и отношения интегральной интенсивности центральной линии к ин-

Азот $N \equiv N$ 43,7 К [22]	Аммиак  159 К [22]	1-пропанол $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\   &   &   &   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O} \\   &   &   &   \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$ 182 К [22]	Этанол $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$ 213 К [21]
Толуол  225 К [21]	Пропилбензол  240 К [22]	Бензол  244 К [22]	$\alpha$ -пиколин  250 К [21]
Бутилбензол  268 К [22]	Орто-толуидин  279 К [21]	Пропиленкарбонат  290 К [21]	Пропиленгликоль  305 К [21]
Фенол  314 К [22]	Глицерин  366 К [21]	Салол  402 К [21]	Дибутилфталат  405 К [*]
о-терфенил  408 К [*]	Оксид бора  1100 К [22]	Оксид кремния  >5000 К [22]	—

\*Данные предоставлены В. А. Поповой.

тенсивности бриллюэновского дублета (отношение Ландау — Плачека). Для достаточно высоких температур экспериментально найденное отношение Ландау — Плачека хорошо описывается теорией [25]. При понижении температуры отклонение от теории существенно нарастает (рис. 3). Переход от одного режима к другому наблюдается вблизи  $T_a$  для всех исследованных нами материалов [26]. Увеличение отношения Ландау — Плачека ниже  $T_a$  связано с ростом упругой компоненты. Этот рост объясняется образованием нанометровых структур, приводящих к дополнительному рассеянию.

При дальнейшем охлаждении жидкости приходим к температуре стеклования  $T_g$ . Динамические кластеры, время жизни которых в жидкости было  $10^{-14}$ – $10^{-12}$  с, замораживаются, и жидкость на макромасштабах становится твёрдым телом (стеклом). Известно, что в стекле распределение кластеров по размерам описывается логнормальным распределением [27]. Какое распределение кластеров по размерам возникает при  $T_a$ , каким образом

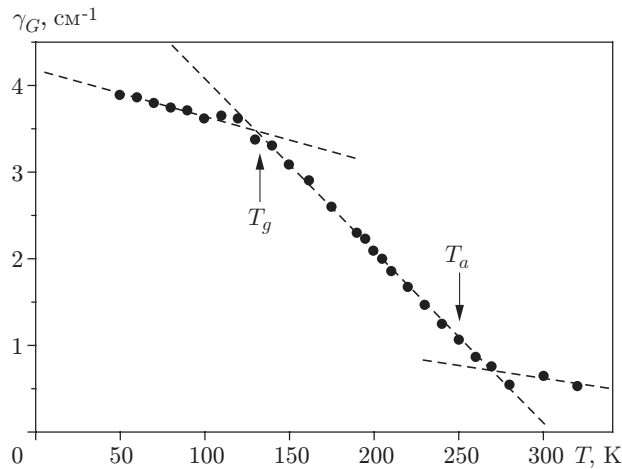


Рис. 2. Температурная зависимость неоднородного уширения колебательной линии в  $\alpha$ -пиколине. Изломы наблюдаются при специфических температурах  $T_a$  и  $T_g$

оно трансформируется при приближении температуры к  $T_g$  и трансформируется ли — это нерешённые на сегодня вопросы. Сам же факт возникновения кластерной структуры при  $T_a$  можно считать твёрдо установленным.

**Релаксоры.** Релаксорное состояние отличается от нормального сегнетоэлектрического шириной температурной области, в которой происходит фазовый переход, его зависимостью от электрического поля и частоты, а также отклонением температурной зависимости диэлектрической проницаемости от закона Кюри — Вейсса.

Изначально для объяснения релаксорного поведения предполагалось, что перовскито-подобные кристаллы композиционно разупорядочены, и это приводит к вариации температур фазового перехода на микроскопических расстояниях [28]. Позднее [29] была предложена дипольно-стеклянная модель низкотемпературного состояния и резко возросла активность исследований микроскопических свойств. Стало ясно, что, основываясь только на статистических моделях без учёта структуры на микро- и наноуровнях, получить достоверную модель релаксора не удастся. Ключевые слова дипольно-стеклянная модель были произнесены, а дальнейшие попытки увидеть аналогию со стёклами оказались, как нам представляется, довольно вялыми.

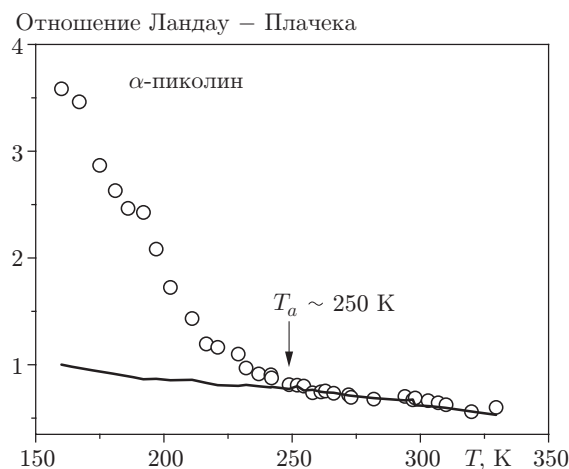


Рис. 3. Температурная зависимость отношения Ландау — Плачека для  $\alpha$ -пиколина. Хорошо виден излом при  $T_a$

Уже отмечалось, что одной из особенностей релаксоров считается существование специфической температуры, при которой по ряду признаков (отклонению температурной зависимости показателя преломления  $n(T)$  от линейной [5–7]; аномалии поведения диэлектрической проницаемости [30], упругого модуля [31, 32], акустической эмиссии [33]; особенностям в рассеянии нейтронов [34] и спектрах комбинационного рассеяния света [35]) в параэлектрической фазе можно судить о полярных нанобластях. Полярные области зарождаются при температурах, значительно превышающих температуру фазового перехода  $T_m$  (при которой диэлектрическая проницаемость максимальна). При этом, судя по рентгеновской дифракции, релаксоры сохраняют в среднем centrosymmetricную кубическую структуру, где сегнетоэлектричество запрещено. Подробное обсуждение специфических свойств релаксоров разного состава проведено в работе [36].

Согласно нейтронным данным [37] размер PNR  $\sim 1,5$  нм и практически не зависит от температуры. Параметр перовскитовой ячейки  $\sim 0,4$  нм, т. е. каждый PNR состоит из десятка ячеек.

Форма PNR эллипсоидальная при  $T \leq T_c$  (температура фазового перехода) и сферическая при высоких температурах [38]. Предполагавшаяся ранее композиционная разупорядоченность (химическая неоднородность) может быть компонентом структуры релаксоров, но в контексте данной работы мы рассматриваем «химические» нанобласти как один из факторов, влияющих на формирование и поведение полярных нанобластей, но не определяющий.

Появление PNR ниже температуры Бернса ( $T_B$ ) наблюдается также в просвечивающей электронной микроскопии, но регистрируемый размер на порядок больше, что может быть связано со спецификой методики (с облучением электронным пучком) или поверхностью [39].

Для PMN (магнониобата свинца), в котором ионы ниобия и магния разупорядочены по своим октаэдрическим позициям, удалось обнаружить смещение сегнетоактивных ионов из centrosymmetricных положений. Было показано [40], что эти смещения случайны по направлению, т. е. можно сделать вывод о том, что в PMN и других кубических релаксорах существуют «замороженные» случайные поля, создающие уже при высоких температурах случайные диполи, взаимодействие между которыми тоже случайно. Вопрос о роли этих полей в поведении релаксоров рассматривался в [41] и обсуждается до сих пор [42]. Считается, что роль замороженных случайных полей является определяющей в формировании релаксорных свойств.

Появление и размер PNR зависят от состава кристалла. Большое количество данных о связи релаксорных свойств с микроскопическими характеристиками кристаллов получены при изучении твёрдых растворов PMN-PT [40]. Установлено, что в зависимости от состава можно создать как релаксорные, так и нормальные сегнетоэлектрические характеристики образцов. Это свидетельствует о том, что чрезвычайно важную роль играет структура кристалла на наноуровне, т. е. возможность (как и в стёклах) формирования устойчивых замороженных областей.

В последние годы установлено, что PNR образуются и в обычных типичных сегнетоэлектриках. Возникновение PNR было продемонстрировано при изучении температурной зависимости показателя преломления [43], двулучепреломления [44], рассеяния Мандельштама — Бриллюэна [45] и акустической эмиссии [46] в классическом сегнетоэлектрике — кристалле титаната бария ( $\text{BaTiO}_3$ ). В этом кристалле впервые наблюдалось нарушение симметрии, приводящее к появлению сигнала генерации второй гармоники в параэлектрической фазе [47, 48].

Что является причиной и движущей силой образования PNR? Ведь даже выше температуры фазового перехода (в парафазе) кристалл представляет собой твёрдое тело с достаточно жёсткой структурой.

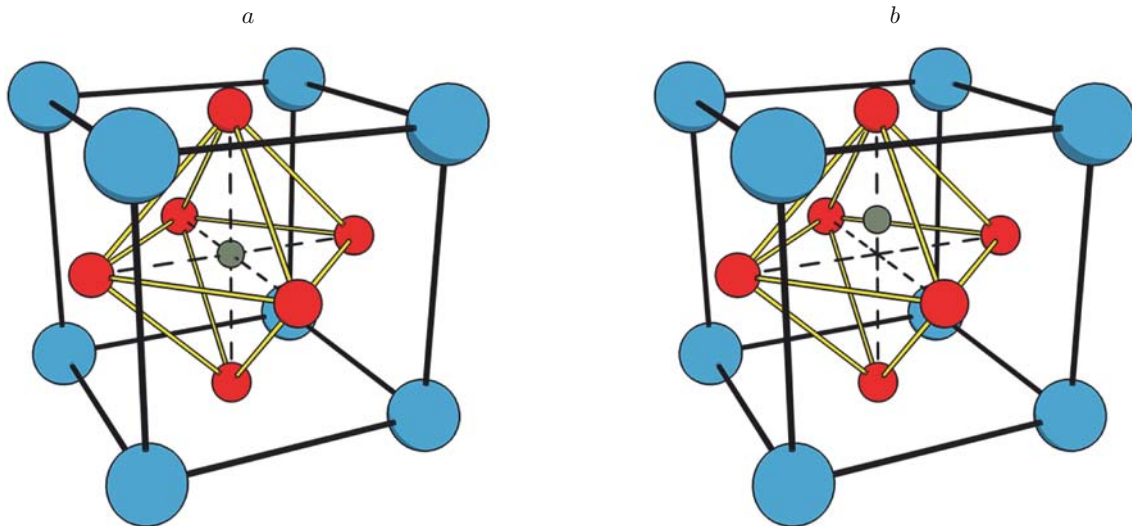


Рис. 4. Элементарная ячейка кристалла  $\text{BaTiO}_3$ :  $a$  — в парафазе ион  $\text{Ti}^{4+}$  в центре элементарной ячейки;  $b$  — ниже  $T_B$  ион  $\text{Ti}^{4+}$  фиксирован в одном из своих возможных положений

Рассмотрим в качестве модельного примера типичный сегнетоэлектрик  $\text{BaTiO}_3$ . При высокой температуре вследствие интенсивного теплового движения ион  $\text{Ti}^{4+}$  непрерывно перебрасывается от одного кислородного иона к другому. Усреднённое во времени его положение совпадает с центром элементарной ячейки. Из-за центральной симметрии такая ячейка не обладает дипольным моментом (рис. 4,  $a$ ).

При охлаждении ниже  $T_B$  энергия теплового движения становится недостаточной для переброса титана из одного равновесного положения в другое. Ион  $\text{Ti}^{4+}$  локализуется вблизи одного из окружающих его кислородных ионов. Нарушается кубическая симметрия в расположении заряженных частиц, и элементарная ячейка приобретает дипольный момент. Искажается форма ячейки: она вытягивается по направлению оси, проходящей через центры ионов кислорода и титана, сблизившихся между собой. Симметрия превращается при этом из кубической в тетрагональную (рис. 4,  $b$ ).

Взаимодействие между дипольными моментами соседних ячеек приводит к тому, что смещение ионов титана происходит в них согласованно в одном направлении, что, в свою очередь, формирует домены. В парафазе  $\text{BaTiO}_3$  имеет в среднем кубическую структуру, но при этом катионная подрешётка представляет собой (в структурном отношении) полностью разупорядоченную систему (есть много вариантов смещения ионов титана). Ион титана может смещаться к одному из ионов кислорода в вершинах октаэдров, к паре на одном из рёбер, к трём на одной из граней. Эти возможные варианты и определяют образование PNR с различной ориентацией спонтанной поляризации. Выше температуры  $T_B$  любые направления смещения  $\text{Ti}^{4+}$  не фиксированы. Ниже  $T_B$  возникает много «нанокристалликов» с замороженным произвольным направлением поляризации. Из-за разориентации на границах формируются деполаризующие поля и механические напряжения. Тепловые флуктуации задают время жизни таких состояний при уменьшении температуры от  $T_B$  до точки фазового перехода  $T_C$ . Область существования PNR в кристалле  $\text{BaTiO}_3$  определена с использованием усовершенствованной методики наблюдения генерации второй гармоники [49] (рис. 5).

Полярные области не являются независимыми и взаимодействуют друг с другом через тепловые флуктуации, деполаризующие поля, упругие деформации. Результат такого взаимодействия — либо появление при понижении температуры до  $T_C$  доменов относительно крупного размера и переход в сегнетоэлектрическое состояние, либо полная хаотизация



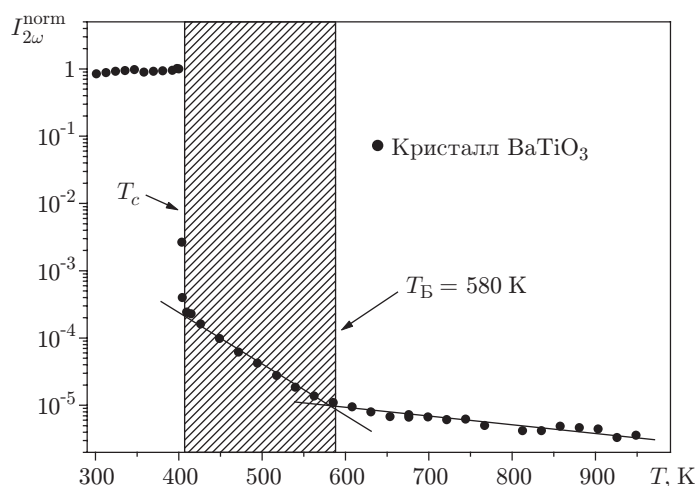


Рис. 5. Интенсивность генерации второй гармоники в монокристалле  $BaTiO_3$ . Хорошо видно нарастание нецентросимметричной фазы в температурном интервале  $T_B - T_c$

направлений поляризации и формирование дипольного стекла. Конечное состояние образца в значительной мере определяется величиной приложенного электрического поля и сложностью состава: для многокомпонентных систем появляются своего рода стерические запреты и вероятность формирования дипольного стекла повышается.

Кристаллы сегнетоэлектриков, обладающие совершенным структурным порядком (трансляционно-инвариантные кристаллы), имеют резкие (чёткие) аномалии в точке фазового перехода  $T_c$  (скачок теплоёмкости, максимум диэлектрической проницаемости и т. д.). Общим свойством всех сегнетоэлектрических кристаллов является размытие фазового перехода при увеличении концентрации дефектов. Чем дефектнее кристалл, тем шире переход. В то время как в идеальном кристалле доменная стенка может свободно перемещаться по кристаллу под действием сколь угодно малого поля, в реальном кристалле она привязана к дефектам. В рассмотренном примере мы видим, что зародыши несимметричной полярной фазы возникают непрерывно в силу симметричных свойств решётки. Минимальный размер неоднородностей связан с тем, что каждый сегнетоактивный ион находится в «клетке», образованной кислородными ионами. Ниже температуры  $T_B$  процесс очень похож на процесс в жидкости при  $T_a$  — формирование наноструктуры и её заморозка с образованием кластеров в жидкости. Роль жидкости (расплава) в случае релаксоров играет катионная подрешётка кристалла, а рост и ограничение размера доменов определяются взаимодействием между соседними нанобластями. Если продолжить аналогию с жидкостями, то в случае релаксоров роль  $T_g$  в стёклах играет  $T_c$  в кристаллах.

Уже отмечалось, что в ранних моделях для объяснения уширения фазового перехода предполагались вариации состава релаксоров на наномасштабах [28]. Из-за вариации состава в локальных областях меняется температура Кюри, что и уширяет переход. Мы считаем, что «химическая» неоднородность возможна и её существование приведёт к уширению перехода. Но её наличие не необходимо! Появление PNR делает кристалл неоднородным по пространству: охлаждение катионной подрешётки формирует нанобласти со статистически распределёнными направлениями поляризации. PNR взаимодействуют между собой, образуя области большего масштаба (домены). Это взаимодействие осуществляется, как мы уже отмечали, через деполяризующие поля, упругие деформации, тепловые флуктуации. Провести количественный анализ поведения таких сложных систем не представляется возможным.

Различие между «хорошими» сегнетоэлектриками и релаксорами связано с особенностями локальной структуры (при неизменности кубической структуры в среднем). Как пра-

вило, релаксоры — многокомпонентные окислы и допустимые вариации локальной структуры весьма широки. В реальных перовскитовых образцах можно иметь различные состояния композиционного беспорядка в зависимости от условий роста кристаллов.

**Заключение.** Установлено, что сходство структур стёкол и релаксоров на наноразмерном уровне связано с процессом их получения из высокотемпературной фазы исходных продуктов: охлаждения жидкости (расплава стекла) при  $T = T_a$  и кристалла (релаксора) ниже  $T = T_B$ . При формировании наноструктуры важной является сложность элементарных фрагментов: варьируя состав, можно сдвигать температуру  $T_a$  в стёклах и получать как обычный сегнетоэлектрик, так и релаксор из перовскитовых соединений. Параметры релаксора зависят также от того, проводится ли охлаждение в присутствии электрического поля или без него.

Предполагается, что при высоких температурах состояние катионной подрешётки в случае релаксоров можно рассматривать как расплав, который при охлаждении ниже температуры  $T_B$  замораживается, фиксируя случайное распределение катионов ( $Ti^{4+}$  в случае  $BaTiO_3$ ) в разных положениях относительно кислородных ионов. Температура Бернса и температура  $T_a$  в стёклах определяют границу перехода между аррениусовским и неаррениусовским поведением жидкости. Температуру Бернса можно рассматривать как аналог температуры  $T_a$  для стёкол.

Автор благодарит д-ра физ.-мат. наук Н. В. Суровцева и канд. физ.-мат. наук А. М. Пугачева, совместно с которыми были проведены исследования, а также В. А. Попову, составившую таблицу.

В публикации использованы материалы доклада на заседании секции «Физика сегнетоэлектриков и диэлектриков» Научного совета «Физика конденсированных сред» (10.12.2013 г., Москва).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Malinovsky V. K., Zhdanov V. G. Local heating and photostructure transformations in chalcogenide vitreous semiconductors // Journ. Non-Cryst. Solids. 1982. **51**, N 1. P. 31–44.
2. Malinovsky V. K., Surovtsev N. V. Optical memory in chalcogenide glasses // Chalcogenide Lett. 2012. **9**, N 2. P. 79–84.
3. Малиновский В. К. Индуцируемые светом явления памяти в кристаллах и стеклах: Дис. . . . д-ра физ.-мат. наук. Новосибирск, 1982. 295 с.
4. Смоленский Г. А., Аграновская А. И. Диэлектрическая поляризация и потери некоторых соединений сложного состава // ЖТФ. 1958. **28**, № 7. С. 1491–1493.
5. Burns G., Scott B. A. Index of refraction in 'dirty' displacive ferroelectrics // Solid State Commun. 1973, **13**, N 3. P. 423–426.
6. Burns G., Dacol F. H. Crystalline ferroelectrics with glassy polarization behavior // Phys. Rev. B. 1983. **28**, N 5. P. 2527–2530.
7. Bhalla A. S., Guo R., Cross L. E. et al. Measurements of strain and the optical indices in the ferroelectric  $Ba_{0.4}Sr_{0.6}Nb_2O_6$ : Polarization effects // Phys. Rev. B. 1987. **36**, N 4. P. 2030–2035.
8. Zachariasen W. H. The atomic arrangement in glass // Journ. Amer. Chem. Soc. 1932. **54**, N 10. P. 3841–3851.
9. Лебедев А. А. О полиморфизме и отжиге стекла // Тр. ГОИ. 1921. Т. 2. С. 1–26.
10. Elliott S. R. Physics of Amorphous Materials. London: Longman, 1990. 504 p.
11. Саркисов Г. Н. Структурные модели воды // УФН. 2006. **176**, № 8. С. 833–845.
12. Новиков В. Н. Наноструктура и низкоэнергетические колебательные возбуждения в стеклообразных материалах: Дис. . . . д-ра физ.-мат. наук. Новосибирск, 1991. 236 с.

13. **Вайполин А. А., Порай-Кошиц Е. А.** Рентгенографическое исследование стеклообразных халькогенидов мышьяка // Стеклообразное состояние: Тр. III Всесоюз. совещ. Л.: АН СССР, 1960. С. 470–473.
14. **Malinovsky V. K., Sokolov A. P.** The nature of boson peak in Raman scattering in glasses // *Solid State Commun.* 1986. **57**, N 9. P. 757–761.
15. **Малиновский В. К., Новиков В. Н., Соколов А. П.** О наноструктуре неупорядоченных тел // *УФН.* 1993. **163**, вып. 5. С. 119–124.
16. **Малиновский В. К., Новиков В. Н., Соколов А. П.** Особенности динамики и пространственных корреляций в генезисе стеклообразного состояния // *Физика и химия стекла.* 1996. **22**, вып. 3. С. 204–221.
17. **Zhdanov V. G., Kolomiets B. T., Lyubin V. M., Malinovskii V. K.** Photoinduced optical anisotropy in chalcogenide vitreous semiconducting films // *Phys. Status Solidi A.* 1979. **52**, N 2. P. 621–626.
18. **Ediger M. D., Angell C. A., Nagel S. R.** Supercooled liquids and glasses // *Journ. Phys. Chem.* 1996. **100**, N 31. P. 13200–13212.
19. **Angell C. A.** Ten questions on glassformers, and a real space 'excitations' model with some answers on fragility and phase transitions // *Journ. Phys.: Condens. Matter.* 2000. **12**, N 29. P. 6463–6475.
20. **Nemilov S. V.** Interrelation between shear modulus and the molecular parameters of viscous flow for glass forming liquids // *Journ. Non-Cryst. Solids.* 2006. **352**, N 26–27. P. 2715–2725.
21. **Popova V. A., Surovtsev N. V.** Temperature dependence of the Landau-Placzek ratio in glass forming liquids // *Journ. Chem. Phys.* 2011. **135**, N 13. 134510.
22. **Surovtsev N. V.** On the glass-forming ability and short-range bond ordering of liquids // *Chem. Phys. Lett.* 2009. **477**, N 1–3. P. 57–59.
23. **Surovtsev N. V., Adichtchev S. V., Malinovsky V. K.** Transition from single-molecule to cooperative dynamics in a simple glass former: Raman line-shape analysis // *Phys. Rev. E.* 2007. **76**, N 2, Pt. 1. 021502.
24. **Popova V. A., Pugachev A. M., Surovtsev N. V.** Rayleigh-Brillouin scattering study of a simple glass former: Evidence of locally favored structures // *Phys. Rev. E.* 2010. **82**, N 1. 011503.
25. **Фабелинский И. Л.** Молекулярное рассеяние света. М.: Наука, 1965. 511 с.
26. **Попова В. А., Малиновский В. К., Суровцев Н. В.** О температуре зарождения наноразмерной структуры стёкол // *Физика и химия стекла.* 2013. **39**, № 2. С. 189–198.
27. **Malinovsky V. K., Novikov V. N., Sokolov A. P.** Log-normal spectrum of low-energy vibrational excitations in glasses // *Phys. Lett. A.* 1991. **153**, N 1. P. 63–66.
28. **Физика сегнетоэлектрических явлений** /Под ред. Г. А. Смоленского. Л.: Наука, 1985. 396 с.
29. **Viehland D., Jang S. J., Cross L. E.** Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors // *Journ. Appl. Phys.* 1990. **68**, N 6. P. 2916–2921.
30. **Viehland D., Jang S. J., Cross L. E., Wuttig M.** Deviation from Curie-Weiss behavior in relaxor ferroelectrics // *Phys. Rev. B.* 1992. **46**, N 13. P. 8003–8006.
31. **Lushnikov S. G., Fedoseev A. I., Gvasaliya S. N., Kojima S.** Anomalous dispersion of the elastic constants at the phase transformation of the  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  relaxor ferroelectric // *Phys. Rev. B.* 2008. **77**, N 10. 104122.
32. **Смоленский Г. А., Юшин Н. К., Смирнов С. И.** Акустические свойства кристалла магнониобата свинца — сегнетоэлектрика с размытым фазовым переходом // *ФТТ.* 1985. **27**, № 3. С. 801–806.

33. **Dul'kin E., Raevskiy I. P., Emelyanov S. M.** Акустическая эмиссия и тепловое расширение кристаллов  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  и  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{—PbTiO}_3$  // ФТТ. 2003. **45**, № 1. С. 151–155.
34. **Wakimoto S., Stock C., Birgeneau R. J. et al.** Ferroelectric ordering in the relaxor  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  as evidenced by low-temperature phonon anomalies // Phys. Rev. B. 2002. **65**, N 17. 172105.
35. **Svitelskiy O., Toulouse J., Yong G., Ye Z.-G.** Polarized Raman study of the photon dynamics in  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  crystal // Phys. Rev. B. 2003. **68**, Is. 10. 104107.
36. **Bokov A. A., Ye Z.-G.** Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure // Journ. Mater. Sci. 2006. **41**, N 1. P. 31–52.
37. **Gehring P. M., Hiraka H., Stock C. et al.** Reassessment of the Burns temperature and its relationship to the diffuse scattering, lattice dynamics, and thermal expansion in relaxor  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  // Phys. Rev. B. 2009. **79**, N 22. 224109.
38. **Fu D., Taniguchi H., Itoh M. et al.** Relaxor  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ : A ferroelectric with multiple inhomogeneities // Phys. Rev. Lett. 2009. **103**, N 20. 207601.
39. **Yoshida M., Mori S., Yamamoto N. et al.** TEM observation of polar domains in relaxor ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  // Ferroelectrics. 1998. **217**, N 1. P. 327–333.
40. **Вахрушев С. Б.** Процессы микроскопической перестройки структуры в сегнетоэлектриках с размытыми фазовыми переходами и родственных материалах: Дис. . . д-ра физ.-мат. наук. С.-Пб., 1998. 86 с.
41. **Glinchuk M. D., Farhi R., Stephanovich V. A.** Relaxor ferroelectrics in random field theory framework // Ferroelectrics. 1997. **199**. P. 11–24.
42. **Phelan D., Stock C., Rodriguez-Rivera J. A. et al.** Role of random electric fields in relaxors // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2014. **111**, N 5. P. 1754–1759.
43. **Burns G., Dacol F. G.** Polarization in the cubic phase of  $\text{BaTiO}_3$  // Solid State Commun. 1982. **42**, N 1. P. 9–12.
44. **Takagi M., Ishidate T.** Anomalous birefringence of cubic  $\text{BaTiO}_3$  // Solid State Commun. 2000. **113**, N 7. P. 423–426.
45. **Tsukada S., Hiraki Y., Akishige Y., Kojima S.** Enhanced polarization fluctuation in KF-substituted  $\text{BaTiO}_3$  single crystals // Phys. Rev. B. 2009. **80**, N 1. 012102.
46. **Dul'kin E., Petzelt J., Kamba S. et al.** Relaxor-like behavior of  $\text{BaTiO}_3$  crystals from acoustic emission study // Appl. Phys. Lett. 2010. **97**, N 3. 032903.
47. **Liberts G. V., Fritsberg V. Ya.** SHG investigations in the paraelectric phase of perovskite type ferroelectrics // Phys. Status Solidi A. 1981. **67**, N 1. K81.
48. **Горелик В. С., Максимов О. П., Митин Г. Г., Сущинский М. М.** Температурная зависимость интенсивности второй оптической гармоники в титанате бария // ФТТ. 1973. **15**, вып. 6. С. 1688–1692.
49. **Pugachev A. M., Kovalevskii V. I., Surovtsev N. V. et al.** Broken local symmetry in paraelectric  $\text{BaTiO}_3$  proved by second harmonic generation // Phys. Rev. Lett. 2012. **108**, N 24. 247601.

*Поступила в редакцию 8 мая 2014 г.*