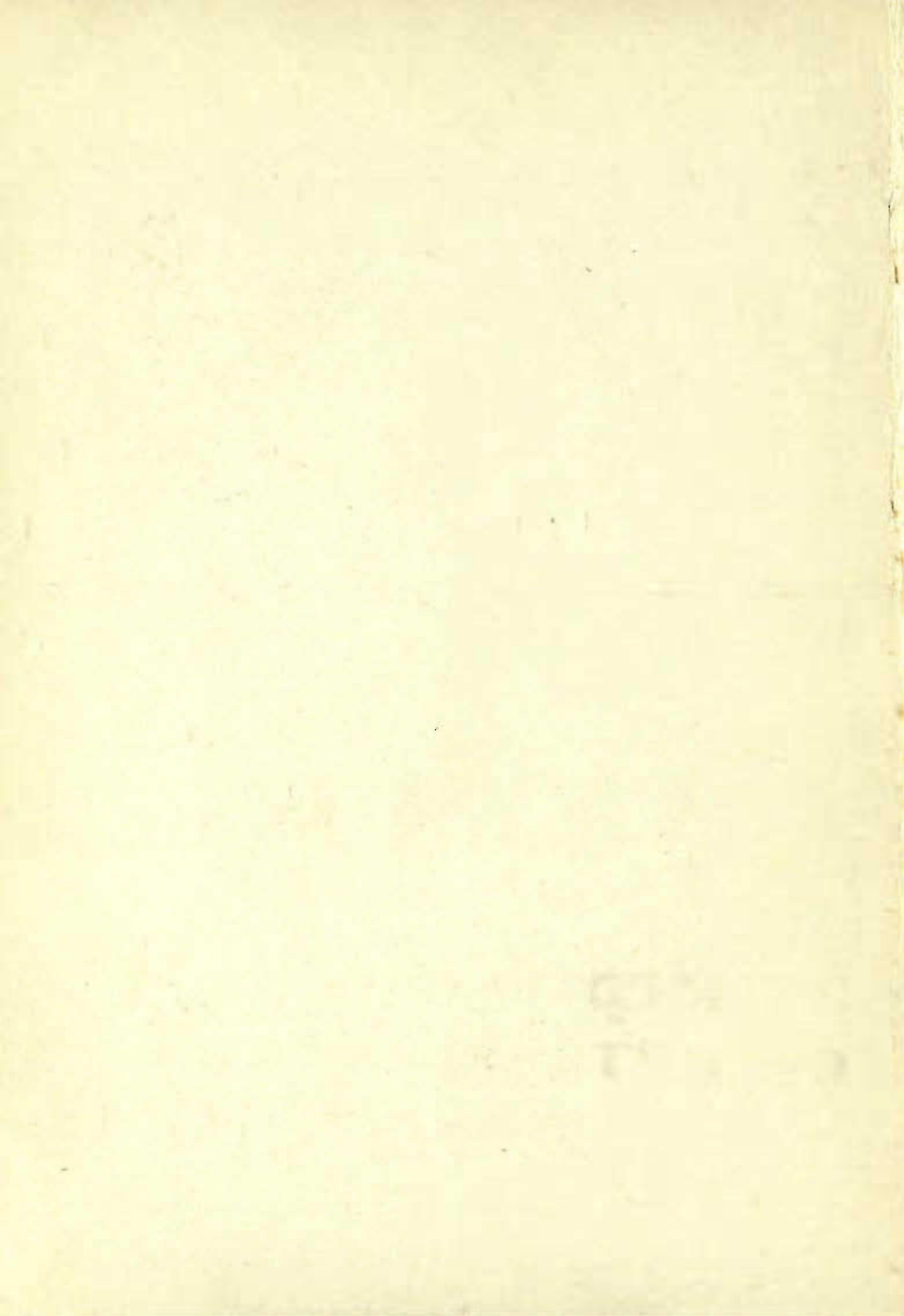


УЧЕНЫЕ
ЗАПИСКИ

**Электрооптическая
сегнетокерамика**



Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки

Проблемная лаборатория физики
сегнето- и пьезоэлектриков

Ученые записки
Латвийского государственного университета
имени Петра Стучки
том 230

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКАЯ СЕГНЕТОКЕРАМИКА



Латвийский государственный университет
Рига 1975

Электрооптическая сегнетокерамика. Учен. зап. ЛГУ им.
П. Стучки, 1975, т. , 299 с. Отв. редактор Фрицберг В. Я.

Настоящий сборник посвящен проблемам электрооптической керамики в целом и сегнетокерамике состава ЦТСЛ (цирконат-титанат свинца, модифицированный лантаном) в частности.

Дается сравнительная оценка физико-химических характеристик известных электрооптических материалов с выявлением места, которое среди них занимает электрооптическая сегнетокерамика. Включены обзоры физических свойств и современных направлений в технологии получения электрооптической сегнетокерамики. Рассмотрены также принципы построения светомодулирующих устройств на основе этого материала.

Рассматриваются результаты исследований сегнетоэлектрических, оптических, электрооптических, электрических, электромеханических, упругих, рентгеноструктурных и микроструктурных свойств электрооптической керамики, проведенных в Проблемной лаборатории физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков ЛГУ им. П. Стучки за период с 1970 по 1974 год. В отдельных статьях излагаются проблемы технологии получения электрооптической сегнетокерамики, приводится методика измерений, анализируются особенности физических свойств сегнетокерамики состава ЦТСЛ в области морфотропной границы, даются результаты исследования динамики электрооптического эффекта, а также изучения оптически индуцированного изменения двупреломления (ОИИД) в прозрачной сегнетокерамике.

Табл. - 8, илл. - 77, библиогр. - 424.

© Латвийский государственный университет, 1975

Э 20403-083v. I40-75
М 812(II)-75

ПРЕДИСЛОВИЕ

Получение сегнетокерамики, прозрачной в диапазоне видимой и близкой инфракрасной области света и обладающей к тому же четко выраженными электрооптическими свойствами, по праву считается одним из важнейших результатов, достигнутых физикой и химией сегнетоэлектриков в последнее время.

Мощным стимулом к такому качественному скачку явились запросы новой отрасли техники — оптоэлектроники. Развитие последней диктует необходимость поиска материалов, например, для формирователей страниц голографических систем "памяти", транспарантов для параллельной обработки информации, широкоапертурных устройств отображения, многоканальных световых модуляторов, устройств для защиты глаз и светочувствительных приборов от вспышек в окружающей среде, ячеек для логической обработки дискретной информации и т.д.

Первые сообщения об уникальных свойствах электрооптической керамики и перспективах ее применения появились в период 1967 — 1969 гг. и связаны, главным образом, с именами С.Ленда и П.Течера (США). Необходимой предпосылкой для этого явилась разработка и освоение новой технологии получения сегнетокерамики — так называемого горячего прессования. Здесь роль пионеров принадлежит Г.Хартлиггу и его сотрудникам (США), а у нас в Советском Союзе — коллективу работников Ростовского госуниверситета под руководством Е.Г.Фесенко.

Среди других материалов, потенциально представляющих интерес для оптоэлектроники (сегнетоэлектрические монокристаллы, различные полупроводниковые структуры, жидкие кристаллы и др.), сегнетокерамика выгодно отличается своей относительно малой стоимостью, возможностью работы в микросекундном диапазоне и даже более коротких длительностей воздействующих электрических импульсов при хорошей контрастности и разрешающей способности. Сегнетокерамика обла-

дает свойствами "запоминания" информации на практически неограниченное время без затраты мощности на хранение информации, удовлетворительным сохранением исходных физических параметров после числа циклов переполаризации порядка 10^9 и больше. В то же время многие задачи, связанные с использованием этого перспективного материала, еще подлежат решению.

Работа в области электрооптической сегнетокерамики в Проблемной лаборатории физики сегнето- и пьезоэлектриков ЛГУ им. П.Стучки была начата в 1969 г. Первоначально образцы синтезировались на небольшой установке горячего прессования, любезно представленной нам Е.Г.Фесенко. В дальнейшем была создана более мощная технологическая база. Большую роль в деле быстрого и успешного развития работ электрооптического направления сыграло то обстоятельство, что к 1970 г. в лаборатории уже был создан достаточно широкий набор современных методик для всестороннего, комплексного исследования физических свойств сегнетокерамики, включая методики структурных, электрофизических, упругих, теплофизических и других исследований. На этой базе развитие довольно специфической методики исследований электрооптических свойств керамики не представляло особых затруднений.

Отрадно отметить, что в работу над новым направлением активно включились молодые сотрудники лаборатории - А.Р. Штернберг и А.Э.Круминь, собравшие вокруг себя группу энтузиастов - студентов физико-математического факультета ЛГУ им. П.Стучки (У.Ю.Ильин, Г.В.Либерт, А.Э.Калениек, П.П.Капостиньш). Новые возможности в методическом плане открыло использование установки для одновременного исследования поляризационных и электрооптических характеристик сегнетокерамики, разработанной в 1973 г. при участии инженеров нашей лаборатории - Э.Э.Шитца, Г.В.Несауле и М.А. Логина. По ряду вопросов нас любезно консультировал и многостороннюю поддержку оказал И.С.Рез.

Работы по электрооптической керамике представляют интерес не только с прикладной точки зрения. Следует особен-

но подчеркнуть, что прозрачная - практически беспористая керамика является достаточно совершенным и поэтому весьма подходящим объектом для исследования основных физических свойств вещества, представленного в виде твердого раствора. Последнее обстоятельство позволяет поднять на новый более высокий уровень весь комплекс работ, проводимых в области фундаментальных исследований сегнетоэлектрических твердых растворов. Действительно, хорошо известно, что обычная керамика обладает дефектами, которые сильно затрудняют фундаментальные исследования, в то время как получение твердых растворов в виде достаточно крупных монокристаллов представляет собой исключительно сложную задачу.

Кроме того, в последнее время мы предприняли также некоторые попытки макетирования светомодулирующих устройств на основе электрооптической сегнетокерамики с целью выяснения применимости получаемого материала и уточнения используемых принципов для создания соответствующих приборов. Последнее скорее является логическим завершающим этапом в цикле: получение - исследование - применение материала.

В настоящем сборнике основное внимание сосредоточено на сегнетокерамике состава ЦТСЛ (цирконат-титанат свинца, модифицированный лантаном). Открывается сборник вводной статей видного советского специалиста по проблемам оптоэлектроники - И.С.Реза. В него включены два обзора, написанные А.Р.Штернбергом, посвященные физическим свойствам ЦТСЛ, современным направлениям в технологии получения этого материала, а также принципам построения светомодулирующих устройств на основе электрооптической сегнетокерамики. В отдельных статьях излагаются проблемы технологии получения, методика измерений, а также некоторые экспериментальные результаты комплексных исследований электрооптической керамики, проведенных в Проблемной лаборатории физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков ЛГУ им. П.Стучки за период с 1970 по 1974 годы. Часть работ по исследованию оптически индуцированного изменения двупреломления в керамике ЦТСЛ,

проведена нами совместно с группой сотрудников Института физики АН Латвийской ССР, руководимой чл.-корр. АН ЛатвССР К.К.Шварцом.

Настоящий сборник предназначен для специалистов, работающих в области получения и исследования электрооптической керамики и разработки оптоэлектронных элементов на ее основе. Может быть использован также аспирантами, специализирующимися в области физики твердого тела, а также студентами, проходящими обучение в спецлабораториях.

В.Фрицберг

20

И.С.Рез

О НЕКОТОРЫХ ПЕРСПЕКТИВАХ В РАЗРАБОТКЕ ЭЛЕКТРО- ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

Одной из основных тенденций развития техники в последние годы является резкое возрастание удельного веса исследований, направленных на обеспечение переработки непрерывно увеличивающихся потоков информации. Естественно, что при этом все большее внимание уделяется процессам обработки информации, могущим выполняться с наибольшим технически осуществимым быстродействием. По очевидным соображениям, такими процессами, в первую очередь, являются оптические, что предопределяет концентрацию усилий разработчиков на выяснении возможностей различных оптоэлектронных систем.

Одними из важнейших элементов любых оптоэлектронных систем являются разнообразные устройства управления световыми потоками (когерентными и некогерентными), а их эффективность, если отвлечься от схемотехнических решений, определяется совокупностью физических характеристик используемых рабочих тел.

Поэтому имеются основания полагать задачу оценки относительных возможностей улучшения имеющихся материалов для устройств управления светом или создания новых, лучших по технически важным свойствам, одной из важнейших.

Настоящая работа представляет попытку поиска некоторых путей решения этой задачи для оптоэлектроники, в первую очередь видимого и отчасти ближних УФ и ИК-диапазонов.

Публикация предлагаемой работы в сборнике "Электрооптическая сегнетокерамика" правомерна благодаря той значимости, которую приобрели исследования по электрооптической керамике за последние годы.

После первых публикаций американских авторов в 1969

году /I, 2/ к настоящему времени появилось более 200 статей, патентов, проспектов фирм и других материалов, обстоятельно рассмотренных в обзоре /3/ и в двух обзорных статьях А.Р.Штернберга /4, 5/, помещенных в настоящем сборнике.

Поэтому в данной работе ограничимся оценкой сравнительного достоинства известных электрооптических материалов, выявлением места, занимаемого среди них электрооптической керамикой, после чего предпримем попытку охарактеризовать некоторые возможные пути разработки прозрачной керамики для оптоэлектронных применений. Составим (по данным работ 6, 7, 8) таблицу I - сравнительных характеристик некоторых сегнетоэлектрических кристаллов и керамик. В таблицу I включены основные сегнетоэлектрические монокристаллы, которые уже нашли или могут найти применение в электрооптике, типичные по характеристикам, наряду с данными по двум представительным типам керамики цирконата - титаната свинца с лантаном, разработанным в Латвийском Госуниверситете.

По имеющимся в литературе данным при изготовлении выпускаемых промышленностью приборов и устройств практически используются лишь кристаллы дигидро- и дидейтерофосфата калия и ниобата и танталата лития; остальные материалы не продвинулись далее изготовления макетов и экспериментальных образцов приборов и детального исследования свойств материалов.

Применяемые в промышленности кристаллы различаются в первую очередь по технологии их выращивания, существенно влияющей на предельно реализуемые размеры элементов и их оптическую однородность. Выращиваемые из растворов кристаллы дигидро- и дидейтерофосфата калия обеспечивают практически любые необходимые технике требования к геометрии и оптическому качеству элементов, однако элементы из мягких водорастворимых кристаллов требуют специальных мер защиты при эксплуатации. Особенностью кристаллов рассматриваемого типа является также их высокая лучевая

Таблица I

Сравнительные характеристики некоторых сегнетоэлектрических кристаллов и керамики

Вещество	Диапазон прозрач. (мкм)	Показатель преломлен. ($\lambda=0,589$ мкм)	ϵ_{10} МГц ($T=20^{\circ}C$)	ρ_V (ом.см) ($T=20^{\circ}C$)	$V/\lambda/2$ (кВ)	Лучевая прочность (Мвт/см ²)
Танталат-ни бат калия	0,4-4,5	$n_1 = n_2 = 2,318$ $n_3 = 2,277$	12000	$\geq 10^{11}$	$0,05 \leq 1$	
Титанат бария	0,4-4,5	$n_1 = n_2 = 2,41$ $n_3 = 2,36$	$\epsilon_1 = \epsilon_2 = 2300$ $\epsilon_3 = 135$	$\geq 10^{11}$	$0,5 \leq 1$	
Ниобат стронция-бария	0,4-4,5	$n_1 = n_2 = 2,31$ $n_3 = 2,37$	$\epsilon_3 = 450$	$\geq 10^{11}$	$0,4 \leq 1$	
Титанат свинца	0,4-4,5	$n_1 = n_2 = 2,668$ $n_3 = 2,659$	$\epsilon_3 = 31$	$\geq 10^{10}$	$0,7 \leq 1$	
Ниобат бария-натрия	0,4-4,5	$n_1 = 2,322$ $n_2 = 2,321$ $n_3 = 2,218$	$\epsilon_3 = 32$	$\geq 10^{11}$	$1,6 \leq 1$	
Ниобат лития	0,4-4,5	$n_o = 2,378$ $n_e = 2,277$	$\epsilon_1 = \epsilon_2 = 43$ $\epsilon_3 = 28$	$\geq 10^{11}$	$2,6 \leq 1$	
Танталат лития	0,4-4,5	$n_o = 2,1834$ $n_e = 2,1878$	$\epsilon_1 = \epsilon_2 = 41$ $\epsilon_3 = 43$	$\geq 10^{11}$	$2,5 \leq 1$	
Дидейтеро-арсенат цезия	0,22-1,6	$n_o = 1,567$ $n_e = 1,548$	$\epsilon_1 = \epsilon_2 = 72$ $\epsilon_3 = 61$	10^8	$2,0 \geq 300$	
Дидейтеро-фосфат калия	0,20-1,6	$n_o = 1,508$ $n_e = 1,470$	$\epsilon_1 = \epsilon_2 = 61$ $\epsilon_3 = 22$	$10^{10} - 10^{11}$	$3,8 \geq 300$	
Дигидро-фосфат калия	0,20-1,3	$n_o = 1,512$ $n_e = 1,470$	$\epsilon_1 = \epsilon_2 = 46$ $\epsilon_3 = 22$	$10^{10} - 10^{11}$	$7,5 \geq 300$	
Керамика ЦТСЛ 10,5/65/35	0,4-6,0	$n = 2,51$	$\epsilon = 4000$	$\approx 10^{13}$	$10 \approx 1$	
Керамика ЦТСЛ 9/65/35	0,4-6,0	$n = 2,5$	$\epsilon = 3500$	$\approx 10^{13}$	$3 \approx 1$	

прочность, как абсолютная, так и проявляющаяся в отсутствие индуцируемых лазерным излучением изменений показателя преломления (так называемого "*optical damage*").

Выращиваемые из расплавов кристаллы ниобата и танталата лития более устойчивы к воздействиям внешней среды при эксплуатации, но характеризуются несколько меньшей оптической однородностью и значительно меньшими реализуемыми рабочими апертурами и размерами элементов из-за технологических ограничений. Этим кристаллам, также как практически всем кристаллам кислородно-октаэдрического типа, присуща та или иная степень ухудшения оптической однородности при воздействии лазерного излучения со сравнительно малой плотностью мощности. Кристаллы обоих упомянутых типов позволяют при правильном учете их физических свойств создавать электрооптические элементы приборов, удовлетворяющих современным требованиям. Помимо четырех относительно серийно применяемых кристаллов в таблице I перечислены некоторые новые кристаллы, выращиваемые из расплавов и растворов и находящиеся на различных уровнях технологической отработанности. По общепринятым оценкам ни один из них пока не является серьезным конкурентом для "лидеров" при ожидаемом к концу поступающего пятилетия (1975 - 1980 гг.) резком подъеме производства оптоэлектронных приборов.

Несколько иначе обстоит дело с электрооптической керамикой. Несмотря на то, что в настоящее время она еще не вышла из экспериментальной отработки ни в одной из промышленно развитых стран, многообразные возможности ее использования подробно рассмотренные в /4/, в сочетании с потенциально большей технологичностью и экономичностью изготовления элементов из электрооптической керамики позволяют утверждать, что для большого числа технических решений, обеспечиваемых присущими ей свойствами, электрооптическая керамика явится базовым материалом.

Меньшая стоимость сырья для керамики, значительно более доступного, даже при резком повышении требований к его химической чистоте, чем "осч" соли, окислы и дейтериевая

вода, необходимые для выращивания монокристаллов дает основание рассчитывать при ожидаемом крупном масштабе производства на стоимость элементов из оптической керамики не более чем в 3 - 5 раз превышающую стоимость элементов подобной геометрии из пьезоэлектрической или конденсаторной керамики.

Все последующие статьи сборника посвящены различным аспектам оценки характеристик электрооптической керамики по существу одного типа - предложенных Лендом с сотрудниками составов типа цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном /1, 2, 3/. Эти составы - ЦТСЛ, относящиеся к классической сегнетоэлектрической керамике перовскитного типа заведомо не исчерпывают кристаллохимических возможностей создания электрооптических керамических материалов на основе структур иных типов.

Переходим к краткому анализу некоторых из имеющихся исходных данных для проведения грубо приближенных прогнозных оценок. Рассмотрим условия возможности проявления интересующих нас свойств у поликристаллических - керамических материалов. Эти условия могут быть подразделены на две группы - необходимые и вспомогательные, обеспечивающие проявление свойств первой группы.

Первым требованием к поликристаллическому материалу, предназначенному для электрооптических применений является наибольшая реализуемая деформируемость исходной сферической оптической индикатрисы под воздействием управляющего электрического поля (или некоторой совокупности полей, например, электрического и поля упругих напряжений).

Вторым требованием является высокая степень оптической изотропности в сочетании с возможно более малым оптическим поглощением в рабочем участке оптического спектра, а также малыми диэлектрическими (упругими) потерями.

Третье требование первой группы - очевидная необходимость проявления первых двух характеристик в эксплуатационно удобном интервале температур и давлений.

К "обеспечивающей" группе свойств могут быть отнесены такие особенности веществ, как их селективность - в чистом

виде или с малыми флюсуемыми добавками, не ухудшающими рабочих характеристик, стойкость к различным факторам, воздействующим при эксплуатации - механико - климатическим, радиационным, химическим и иным, сохраняемость рабочих параметров во времени, в том числе при эксплуатации, технологическая воспроизводимость параметров и некоторые другие. Характеристики второй группы, несмотря на их значимость, менее критичны, в связи с принципиально открываемой современной техникой возможной поливариантностью их удовлетворения.

В соответствии с приведенной выше укрупненной классификацией необходимых свойств рассмотрим некоторые направления желательных поисков исследований.

Наибольшей деформируемости оптической индикатрисы можно ожидать у существенно гетеродесмических структур с высокими показателями преломления. В этом случае можно рассчитывать на проявление высокой квадратичной (или линейной - при ацентричности структуры) электрооптической активности. Примером подобных структур можно считать семейство халкогалогенидов ртути типа $Hg_3B_2C_2$, где $B = S, Se, Te$; $C = F, Cl, Br, J$. /9, 10, 11, 12, 13, 14/. Все перечисленные соединения кристаллизуются в нецентросимметричной пространственной группе кубической сингонии $T^S = J2, 3$. В элементарной ячейке - 4 стехиометрических единиц /15, 16/.

Относительно подробнее других членов семейства ртути-халкогалогенидов изучен теллурихлорид ртути $Hg_3Te_2Cl_2$. Нитше методом сублимации вырастил кристаллы этого соединения объемом до $4 \times 4 \times 4$ мм³ /17/. Кристаллы светложелтого цвета, с краем поглощения у 0,45 мкм. Показатель преломления - $n(\lambda = 0,463 \text{ мкм}) = 3,06$ и $n(\lambda = 0,700 \text{ мкм}) = 2,68$. ИК-край точно не определен, но по аналогии с другими халкогалогенидами и галогенидами ртути, материал должен быть прозрачен не менее, чем до $\lambda = 30$ мкм. Кристаллы при атмосферном давлении плавятся с разложением, при давлении собственных паров порядка 20 атм расплав затвердевает при 620°C. Кристаллы сульфохлорида ртути прозрачны во всем видимом диапазоне, но существуют в нескольких кристаллографических модификациях.

По аналогии с киноварью (HgS) и каломелью (Hg_2Cl_2) у кристаллов рассматриваемого семейства можно ожидать умеренного линейного электрооптического эффекта, сочетающегося с необычно высокими упругооптическими характеристиками /18, 61/. Учитывая установленную трудность выращивания крупных кристаллов оптического качества представляется весьма заманчивым путь получения оптической керамики меркурохалкогалогенидов методами близкими к технологии горячего прессования, тем более, что у этих структур можно ожидать и значительного квадратичного электрооптического эффекта.

Следующим кристаллохимическим семейством со структурой, позволяющей рассчитывать на получение технически применимой электрооптической керамики является семейство сульванита - Cu_3AX_4 , в котором кристаллизуется значительное число изоморфных соединений (с $A = V, Nb, Ta$; $X = S, Se, Te$) /19, 20/. Представляет интерес, что ширина запрещенной зоны у сульванитов уменьшается в ряду $S \rightarrow Se \rightarrow Te$, но возрастает в последовательности $V \rightarrow Nb \rightarrow Ta$.

Были синтезированы кристаллы танталоселенида меди Cu_3TaSe_4 /21/, у которых измерен показатель преломления $n(\lambda = 0,64 \mu\text{м}) = 2,75$ и электрооптический коэффициент $3 \cdot 10^{-8}$ ед С.Г.С.Э. Край поглощения у Cu_3TaSe_4 лежит при $0,6 \mu\text{м}$; оптические свойства лучше у танталосульфида таллия Tl_3TaS_4 /22/, плавящегося при 590°C и обладающего сопротивлением $2 \cdot 10^{10}$ ом.см. при ширине запрещенной зоны $2,60 \text{ эв}$.

В США в 1965 г. появилось сообщение об измерении значительного квадратичного электрооптического эффекта в материалах типа ситаллов - текстура микроскопических кристаллов в матрице из силикатного стекла, сохраняющих прозрачность /23/. Количество закристаллизовавшейся фазы (в первых экспериментах - ниобата натрия) достигало 70% с размерами кристаллов до 1000 \AA . В /25/ для электрооптических ситаллов был предложен ряд более сложных составов, у которых экспериментально были получены такие же величины квадратичных электрооптических коэффициентов, как и у кристаллов сегнетоэлектрических перовскитов в параэлектрической фазе, в том числе

танталата-ниобата калия (КТН) /24/. Материалы данного типа прозрачны от 0,5 до 5 мкм и принципиально могут быть получены в виде оптически однородных блоков, достаточных для практического использования размеров.

По-видимому, потребуется переход от классической "стекляной" технологии получения ситаллов, методом "расстекловывания" расплава к горячему прессованию электрооптически активной тонкодисперсной кристаллической фазы с соответственно подобранной стеклофазной матрицей.

Семейство борацита с кристаллохимической точки зрения представляет определенный интерес из-за широких возможностей замены строительных элементов в этом структурном типе. Структурой типа борацита обладают соединения формулы $Me_3^{2+} B_7 O_{13} X^-$, где M^{2+} - *Mg, Ni, Co, Fe, Zn, Cd, Cu, Cr*, X^- - *Cl, Br, F*, а также могущие быть полученными твердые растворы индивидуальных соединений. Высокотемпературная параэлектрическая фаза обладает кубической симметрией, низкотемпературная сегнетоэлектрическая - ромбической /26/. При различных вариантах заполнения узлов решетки температура Кюри изменяется от 798°K для кадмий-хлорборацита до 10°K для хром-бромборацита. Показатели преломления борацитов довольно высоки ($n=1,67 \pm 1,70$ /27/); полоса прозрачности определяется характером заселения катионных подрешеток и в максимуме достигает 0,35-5,5 мкм. Получение крупных монокристаллов борацитов оптического качества достаточно затруднительно; не исключено, что правильным подбором связующей стеклофазы удастся получить оптическую керамику с интересными для практики свойствами, в том числе с сочетанием дипольного и спинового упорядочения. Высокая твердость борацитов (≥ 7 по Мосу) является дополнительным аргументом в пользу попыток создания борацитной электро-(магнито) оптической керамики с оптимизированными величиной $T_{Кюри}$ и характером размытия фазового перехода. Наиболее современную сводку борацитов в связи со структурой см. в /45, 46/.

Следующим семейством кубических электрооптических кристаллов, для которого рационально выяснение применимости тех-

нологии оптической керамики является семейство лангбейнитов $Me_2^+ Me_2^{2+} (SO_4)^{2-}$, где Me^+ - *K, Rb, Cs, Tl, NH_4*; Me^{2+} - *Mg, Ca, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni*; S - *S, Se* /28, 29/. Возможна также замена тетраэдрического аниона $[SO_4]^{2-}$ на $[BeF_4]^{2-}$ /30, 31/ или на $[PO_4]^{3-}$ - в этом случае в катионной подрешетке по узлам $2Me^+$ размещаются Me^+ и Me^{2+} , например, *Ba* и *K*, а по узлам $2Me^{2+}$ - $2Me^{3+}$, например, *Fe* или *Cr* /32/. У части лангбейнитов измерен линейный электрооптический эффект /32, 34, 35/, но, по-видимому, структуры с оптимальными характеристиками еще не синтезированы. Показатели преломления лангбейнитов колеблются от 1,535 /27/ до 1,73 /34/. Область прозрачности у фторобериллитных аналогов, по-видимому, сильно смещена в УФ - диапазон. Край поглощения в ИК-диапазоне лежит у 4,5 - 5 мкм. Несмотря на принадлежность к энантиоморфной кубической пространственной группе $R\bar{2}_13$ лангбейниты обладают малой оптической активностью /36/, что облегчает задачу их использования в виде оптической керамики, у которой, при допуске структуры введения в катионные подрешетки магнитноактивных ионов возможно возникновение спинового упорядочения с соответствующим усилением электрооптических характеристик.

Необычными оптическими характеристиками могут обладать члены семейства мелилита, образующие изоморфный ряд от окерманита ($Ca_2MgSi_2O_7$) до геленита ($Ca_2Al_2Si_2O_7$) /37-41/. При тетрагонально-скаленоэдрической симметрии всех членов ряда ($J42m$) у них наблюдается закономерное изменение знака в пределах полосы прозрачности, т.е. каждый член ряда, оставаясь микроскопически одноосным, на какой-то длине волны становится оптическим аналогом кубического кристалла, лишённого двупреломления. Возможность управления этой дисперсией оптической "псевдокубичности" путем целенаправленного изменения состава образующих керамику кристаллов является уникальной, позволяя, в принципе, подбирать псевдокубическую среду для необходимой длины волны. Более выраженные электрооптические характеристики, по-видимому, вероятны у структур с элементами, обладающими большей элек-

тронной поляризуемости (Ba, Pb, Ge) /40/; большая прозрачность в ультрафиолете у фторобериллатного аналога /42,43/ $Na_2LiBe_2F_7$; повышения прозрачности в ИК-диапазоне можно ожидать у сульфомелилитов /44/, например (Ca(La, Nd) Al_3S_7). На основе материалов последнего типа не исключается создание лазерных матриц с редкоземельными активными ионами, у которых одновременно будут выражены также электрооптические и, может быть, нелинейные оптические свойства.

Завершим сказанном выше рассмотрение некоторых относительно "экзотических" возможностей разработки новых видов электрооптической керамики, предлагаемых к изысканию, исходя из кристаллохимических соображений. Укажем лишь, что и в "классической" группе перовскитной сегнетокерамики имеются значительные еще не использованные резервы. Так, в работе /47/ сообщается об аномально большом коэффициенте квадратичного электрооптического эффекта у керамики на основе титаната свинца (g_{44} до $0,06 \text{ м}^4/\text{кул}^2$), а в /48/ подчеркивается наличие таких же аномальных по величине характеристик и у сложных перовскитов с размытым фазовым переходом состава $K_{1/2}Pb_{1/2}Zn_{1/6}Nb_{5/6}O_3$.

Заведомо, использование принципов модифицирования свойств перовскитных структур, разрабатываемых, например, Фесенко/49/или Веневцевым/50/, обеспечит значительное улучшение достигнутых в настоящее время характеристик составов типа ЦТСЛ.

В заключение оговорим еще одну область возможных использований особых свойств электрооптической сегнетокерамики в оптоэлектронике, а именно - оптическую запись дискретных данных в материалах типа ЦТСЛ французскими исследователями /51, 52, 53/.

В данном случае присущая всем кислороднооктаэдрическим сегнетоэлектрикам склонность к возникновению отблигаемых изменений показателей преломления при воздействии фотонов с энергией больше пороговой была использована для

записи голограмм и дискретной информации при облучении аргоновым лазером с одновременным наложением электрического поля. Разработанный процесс позволяет проводить электрическую селекцию и суммирование двух записанных изображений, а также селективное оптическое стирание; это открывает перспективу применения электрооптической сегнетокерамики в устройствах отображения и оптических процессорах, выполняющих ряд логических операций.

К работам /51 - 53/ примыкают также результаты /54/, где установлен фотохромный эффект в легированной примесью керамики типа ЦТСЛ и показана возможность термического отжига индуцированной светом окраски. По-видимому, на керамические системы смогут быть распространены также приемы повышения диффракционной эффективности при записи голограмм в слое сегнетозлектрика, диффузионно насыщенные специальными добавками (например - меди /55, 56/ или железа /57/). То же, вероятно, окажется справедливым и при создании оптических волноводных элементов интегральной оптики методами ионной имплантации /58/ или ионного травления /59/ на электрооптической керамике вместо более дорогих и меньших по размерам монокристаллов.

Один из основных создателей электрооптической сегнетокерамики, Хартлинг в /60/ заявил о своей уверенности в том, "что ЦТСЛ выиграет соревнование в электрооптических применениях у жидких кристаллов и светодиодов благодаря своей высокой оптической прозрачности, контрасту, скорости переключения и стойкости к усталости".

Можно присоединиться к этому оптимистическому утверждению, лишь дополнив его указанием на высокую актуальность разработки вопросов создания и других видов электрооптической керамики, наряду с ЦТСЛ. Если настоящая работа сумеет усилить интерес к исследованиям в предлагаемых направлениях, то ее цель будет достигнута.



Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Land C.E., Thacher P.D. Proc. IEEE, 1969, V.57, 751.
2. Thacher P.D., Land C.E. IEEE Trans. Electron Dev., 1969, V.16, 515.
3. Land C.E., Thacher P.D., Haertling G.H. Applied Solid State Science, 1974, V.4, chapter "Electrooptic ceramics", 138-233.
4. Штернберг А.Р. В настоящем сборнике, 21 - 133.
5. Штернберг А.Р. В настоящем сборнике, 134 - 169.
6. Рез И.С. - В сб. "Титанат бария", М, "Наука", 1973, 110.
7. Adhav R.S., Vlassopoulos, 1974 Intern. Quant. Electron Conf. VIII, Abstr. 313.
8. Handbook of Lasers. Chem. & Rubber Publishing Co., Cleveland, 1972, 451-452.
9. Puff H., Küster J. Naturwissenschaften, 1962, V.49, 299, 464.
10. Puff H., Köhlschmidt R. Naturwissenschaften, 1962, V.49, 299.
11. Puff H., Harbain A., Hoop K.P. Naturwissenschaften, 1966, V.53, 274.
12. Puff H., Heine D., Lieck G. Naturwissenschaften, 1968, V.55, 298.
13. Бацанов С.С., Абаулина Л.И. - Известия СО. АН СССР, 1961, №10, 67.
14. Бацанов С.С., Коломийчук В.Н., Дербенева С.С., Эренбург Р.С. 'Неорганические материалы', 1973, т.9, №7, 1098.
15. Arrivillius K. Arkiv Kemi, 1967, V.26, 497.
16. Fruch A.I., Gray H. Acta Cryst. 1968, V.B24, 156.
17. Mitsche R. Mat. Res. Bull. 1972, V.7, 679-684.
18. Boyd W.L., Boyd G.D., Carter H.L. J. Appl. Phys., 1967, V.38, 4090.
19. Hulliget F. Helv. Phys. Acta, 1961, V.34, 379.
20. Van Arkel A., Crevescoeur C., Less J. Common Metals, 1963, V.5, 177.
21. Mitsche R., Wild P. J. Appl. Phys. 1967, V.38, №13, 5413.

22. Вайполин А.А., Горюнова Н.А., Орлов В.М., Соколова В.И., Цветкова Е.В. — "Физика. Сборник рефератов XXVII научной конференции ЛИСИ". Л., 1969, 15-17.
23. Borelli N.F., Herczog A., Maurer R.D. Appl. Phys.Lett., 1965, V.7, Nr5, 117.
24. Borelli N.F. J. Appl. Phys., 1967, V.38, Nr11, 4243.
25. Allen R.A., Herczog A. US Patent Nr 3114066, 1963.
26. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Посыников Р.Е., Шур М.С. "Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики". Л., 1971, Гл. XIX.
27. Винчелл А.Н., Винчелл Г. "Оптические свойства искусственных минералов", М., 1967, 161.
28. Рез И.С. — "Кристаллография", 1960, т.5, №1, 63.
29. Gattow G., Zemann A., Z.Anorg. Allg. Chem., 1958, V.293, 233.
30. Aléonard S., LeFur Y. Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist. 1967, V.90, Nr2, 168.
31. Genty M., LeFur Y., Aléonard S. Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., 1968, V.91, Nr3, 237.
32. Mass R. Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., 1972, V.95, Nr3, 405.
33. Buhner C.F., Ho L. Appl. Optics, 1964, V.3, 314.
34. Василевская А.С., Ганеев И.Г., Рез И.С., Сохин А.С. — "Кристаллография", 1969, т.14, №3, 421.
35. Emenegger F., Nitsche R., Miller A. J. Appl. Phys., 1968, V.39, Nr7, 3039.
36. Иванов Н.Р., Коняк Ч. — "Кристаллография", 1974, т.19, №6, 1216.
37. Штрунц Х. Минералогические таблицы, М., 1962.
38. Brisi C., Abbatita F. Atti acad. sci, Torino, cl. sci. Fis. mat. nat., 1961, V.95, 263.
39. Brisi C. Ann. Chim. (Roma) 1964, V.54, 673.
40. Alam M. et al. J. Appl. Phys., 1968, V.39, Nr10, 4728.
41. Durif A., Porrat F. Bull. Soc. Franc. miner. crist. 1958, V.81, 107.

42. Gattow G., Zemann A., Z.Anorg. Allg. Chem., 1958, V.293, 233.
43. Brunton G. Mater. Res. Bull., 1972, V.7, Nr7, 64I.
44. Lozach A., Guittard M., Flahaut J., Mater. Res. Bull. 1973, V.8, Nr1, 75.
45. Nelmes R. J. Phys., 1974, V.C7, Nr2I, 3840.
46. Nelmes R., Thornley F. J. Phys., 1974, V.C7, Nr2I, 3855.
47. Nomura S., Arima H., Kojima F. Jap. J. Appl. Phys., 1973, V.12, Nr4, 53I.
48. Kojima F., Nomura S. J. Phys. Soc. Japan., 1973, V.35, Nr2, 624.
49. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М., Атомиздат, 1972.
50. Венеццев Д.Н. Докт. диссерт. М., ФИАН СССР, 1970.
51. Micheron F., Hermosin A., Bismuth G., Nicolas J., C.R., 1972, V.274B, Nr5, 36I.
52. Micheron F., Maheu G., Trotier J. Appl. Optics, 1974, V.13, Nr4, 784.
53. Micheron F., Rouchon J., Vergnolle M. Appl. Phys. Lett., 1974, V.24, Nr12, 605.
54. Tanaka K., Hamakawa Y. Electronic Letters, 1974, V.10, Nr17, 350.
55. Tahida A., Mikami O., Miyazawa S., Sumi M. Appl. Phys. Lett., 1972, V.21, Nr5, 192.
56. Mikami O. Opt. Commun., 1974, V.II, Nr1, 30.
57. Shah P., Rabson T., Tittel F., Gaylord T. Appl. Phys. Lett., 1974, V.24, Nr3, 130.
58. Wei D., Lee W., Bloom L. Appl. Phys. Lett., 1974, v.25, Nr6, 329.
59. Kaminow I., Ramaswamy V., Schmidt R., Turner E. Appl. Phys. Lett., 1974, V.24, Nr12, 622.
60. Hertling G. Opt. Spectra, 1973, V.7, Nr10, 12.
61. Forman R., Brewer W., Parker H., 1974 Intern. Quant. Electr. Conf. VII, abstr., C4.

2н

А.Р.Штернберг

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОКЕРАМИКИ И ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ СВЕТОМОДУЛИРУЮЩИХ УСТРОЙСТВ НА ЕЕ ОСНОВЕ
(обзор)

В В Е Д Е Н И Е

Возможность получения прозрачной в видимой и близкой инфракрасной области света сегнетокерамики, наличие выраженных электрооптических (ЭО) свойств материала обуславливают ее применимость в оптоэлектронике и оптической технике. Основными функциями ЭО материалов в оптоэлектронных узлах являются преобразование электрических сигналов в оптическую информацию или управление оптическими параметрами среды (например, абсорбцией, светопропусканием, рассеянием) при помощи электрического сигнала по заданной программе.

Впервые идея создания устройства для отображения информации на основе ЭО эффекта (в ZnS) была опубликована Кейзи /1/ в 1936 году и Арденне /137/ в 1938 году. С открытием и исследованием сегнетоэлектриков решается проблема повышения ЭО чувствительности. Уже в 1954 году Андерссоном /2/ была предложена идея применения сегнетоэлектрических кристаллов в запоминающих устройствах со считывающим световым лучем. Имелись в виду материалы с высокой прямоугольностью петли диэлектрического гистерезиса; адресация при помощи матричной селекции.

В конце семидесятых годов после проведения ряда исследовательских работ в США, Франции, ФРГ взамен проекционных трубок типа "Eidophor" /139/ (запись на масляной пленке; изображение проецируется на экран при помощи шлиреноптики) предложено устройство, названное "Titus" /140/ (разработка

Мари из фирмы "Thomson CSF"). Аналогичный принцип устройства предложен также Моором и Дон Пейсом /I4I/. Следует отметить также ранние работы и приоритет Арденне, о чем он сам и напоминает в /I42/ авторам статьи /I4I/ Моору и Дон Пейсу. "Titus" - это устройство отображения с пространственно - временной модуляцией прозрачности на основе кристалла *DKDP*; запись производится электронным лучем.

Устройство типа *PROM* /I43/, разработанное "Itex Corp," имеет оптическую адресацию. Обычно оно выполняется на основе монокристаллов *ZnS* или *Bi₁₂SiO₂₀*, обладающих одновременно линейным ЭО эффектом и фотопроводимостью. Но, так как последние материалы не сегнетоэлектрики, они обладают недостаточной ЭО чувствительностью, что приводит к низкой эффективной модуляции. Весьма логическим продолжением развития ЭО устройств с оптической адресацией является создание "Phototitus" /I44/ - разработка группы французских ученых. Устройство создано на основе пластины из *DKDP*, на которую дополнительно нанесен селеновый фотопроводящий слой.

Не переходя к более основательному изложению принципов построения и анализу характеристик ЭО устройств на основе сегнетоэлектрических монокристаллов, поскольку это не является целью данного обзора, отметим лишь, что именно исследованию ЭО свойств классических сегнетоэлектрических монокристаллов, поиску новых составов, разработке новых принципов приборостроения уделялось внимание химиков, физиков и инженеров в шестидесятых годах. Ограничимся лишь перечислением наиболее известных материалов и некоторых литературных ссылок к ним:

- *KDP* - технологически наиболее отработанный кристалл; основной недостаток - сравнительно большие управляющие поля /3, 4, 5, 6/; обладает линейным ЭО эффектом;

- *DKDP* - обладает линейным ЭО эффектом; наиболее выгодный кристалл для работы вблизи температуры Кюри ($T_c \approx -50^\circ\text{C}$) /I45, I46/;

- *LiTaO₃* /7/, *LiNbO₃* /8/ - линейные кристаллы, требующие управляющих полей примерно на порядок ниже чем в *KDP*;

- *KTN* - кристалл, обладающий квадратичным ЭО эффектом; характеризуется хорошим быстродействием (порядка сотен МГц); основные трудности связаны с выращиванием стехиометрически однородных пластинок данного состава /9, 10, 11/;

- *PMN* - обладает квадратичным ЭО эффектом; технологически довольно хорошо отработанный кристалл /12, 13, 147, 148, 163/;

- $Gd_2(MoO_4)_3$ - сегнетоэлектрик - ферроэластик; является оптически двуосным кристаллом при комнатной температуре ($T_c \approx 159^\circ C$), но относительно "медленный" материал; очень большая работа по исследованию ЭО свойств и возможностям применений этого кристалла проделана Кумадой и сотрудниками из фирмы "Hitachi" (Япония) /14, 149, 150, 151/, а также рядом других авторов /152, 153/;

- $Bi_4Ti_3O_{12}$ - оптически двуосный кристалл; характеризуется оригинальной доменной структурой, что и используется для записи оптической информации /15, 16, 17/;

- $Pb_5Ge_3O_{12}$ - одноосный кристалл; процесс переполаризации сопровождается энантиморфным преобразованием, т.е. направление вращения плоскости поляризации света изменяется на обратное /154, 155, 156/.

Последние три кристалла имеют сравнительно короткую историю исследования, но, с другой стороны, благодаря своим оригинальным ЭО свойствам, обоснованно претендуют на применение в оптоэлектронных устройствах.

Сегнетоэлектрические монокристаллы в основном, находят применение при создании высокочастотных ЭО модуляторов, ЭО дефлекторов, отображающих устройств как с амплитудной, так и с фазовой (иногда и цветовой) модуляцией, формирователей страниц для голографической записи информации. При проектировании устройств всегда, однако, следует помнить, что монокристаллы обычно дороги и ограничены по размерам. Поэтому при создании приборов с большой активной площадью ЭО материала конкурентноспособными становятся ЭО сегнетокерамика, а также жидкие кристаллы

(более подробное сравнение сегнетоэлектрических монокристаллов и керамики по ряду свойств с точки зрения использования в ЭО устройствах будет даваться в заключение настоящего обзора).

В литературе имеется ряд хороших обзоров по ЭО свойствам сегнетоэлектрических монокристаллов /157/, отображающим устройствам /18/, светомодулирующим устройствам /20/, приборам дискретного отклонения светового луча /19/ на основе сегнетоэлектрических монокристаллов.

Следует упомянуть, что в последнее время на основе монокристаллов осуществлен и ряд оригинальных новых разработок, например, модулятор интенсивности света с волновой структурой на основе $LiTaO_3$ /158/, модулятор на основе $LiNbO_3$, предназначенный для сопряжения с волоконной оптикой /159/, оригинальный модулятор-волновод на основе $LiNbO_3$ /160/, устройство, построенное на сочетании пьезоэлектрических и ЭО свойств в $LiTaO_3$ для выполнения логических операций /161/ и т.д. Необычайно широким фронтом, высокими темпами и с хорошим выходом исследуется эффект оптически индуцированного изменения двупреломления (ОИИД) в монокристаллах с целью применения настоящего эффекта для записи фазовых голограмм. Информация об этих работах буквально переполняет страницы многих журналов, например, "*Appl. Phys. Lett.*" (более подробно к этому вопросу вернемся в разделе V настоящего обзора).

С другой стороны, одновременно с монокристаллами все интенсивнее исследуется ЭО сегнетокерамика. Анализу основных ЭО свойств керамики и принципам построения оптоэлектронных устройств на ее основе, что является главной задачей настоящего обзора, посвящаются все последующие разделы обзора.

В 1967 году появляется редакторская заметка Сарджена /21/, в которой сообщается о разработках сотрудников "*Sandia Labs*" (США) Ленда и Хартлинга. Предлагается использовать прозрачную сегнетокерамику в устройствах оптической памяти. Материал (керамика цирконата - титата

свинца, модифицированная висмутом (ЦТСВ) или лантаном (ЦТСЛ) был получен при помощи технологии горячего прессования, теоретические и практические основы которой для сегнетокерамики разработаны Хартлингом /22, 23/. Через несколько лет в результате быстрее прогресса можно с основанием говорить, что прозрачная ЭО сегнетокерамика в данное время является одним из перспективнейших материалов для оптоэлектроники, см. , например, оценки, высказанные некоторыми известными учеными /24, 25, 26, 214, 215/.

Устройства могут быть созданы на основе нескольких различных физических принципов, выбор, которых, в свою очередь, определяется свойствами используемого материала, способом ввода и вывода информации, а также техническими требованиями к конкретному устройству. С прикладной точки зрения целесообразно выделить следующие группы признаков:

- 1) устройство работает на основе двупреломления, рассеяния света или деполяризации рассеянного света;
- 2) применяется квадратичный, линейный ЭО эффект или эффект "ЭО памяти";
- 3) используется поперечный или продольный ЭО эффект;
- 4) используются 90° -ные или частичные 180° -ные переключения доменов;
- 5) керамика неполяризована, поляризована электрическим полем или создается преимущественное направление ориентации доменов путем смещающей деформации;
- 6) способ адресации - индивидуальный, матричный; сканирование - электрическим полем или световым лучем;
- 7) применяется монохроматический или белый свет; поляризованный или неполяризованный свет.

Сегнетокерамика характеризуется двумя основными принципиально различными ЭО эффектами:

- электрически управляемым двупреломлением,
- электрически управляемым рассеянием света.

Первым эффектом преимущественно обладает мелкозернистая керамика, вторым - крупнозернистая. Граница раздела

для керамики ЦТСЛ лежит на уровне диаметра зерен 2 мкм.

Уникальным свойством ЭО керамики является наличие "электрооптической памяти", которую с успехом намечается использовать в отдельных блоках запоминания информации, а также в оптических транспарантах с селективной выборкой информации. "ЭО память" реализуется на основе пропорциональной зависимости эффективного двупреломления Δn (или профиля рассеяния света) от величины остаточной поляризации ($P_{ост.}$). Последнюю, как известно, можно изменять воздействием электрического сигнала определенной формы, амплитуды и длительности. Следовательно, как остаточная поляризация, так и остаточное эффективное двупреломление (профиль рассеяния) определяется стабильной конфигурацией доменного рисунка в отсутствие электрического поля.

Линейный и квадратичный ЭО эффекты обуславливаются изменением Δn вследствие воздействия электрического поля. Линейный ЭО эффект в керамике является результатом изменения ЭО свойств в отдельных доменах (без наличия их переориентации). Квадратичный ЭО эффект обусловлен нелинейностью материала в парафазе или нахождением керамики в переходном состоянии, называемом "пенсегнетоэлектрически" (терминология из работы /27/).

Следовательно, то, каким ЭО эффектом - линейным, квадратичным или "ЭО памяти" - обладает данный сегнетокерамический материал, зависит главным образом от состава и сегнетоэлектрических свойств (температура Кюри, характер фазового перехода) данной керамики.

С хронологической точки зрения уместно указать, что исследование двупреломляющих и светорассеивающих свойств сегнетокерамики было начато практически одновременно - имеется в виду работа Леяда и Течера /28/, опубликованная в 1969 году. В дальнейшем большее внимание уделялось изучению двупреломления, а именно, в последние полтора - два года весьма интенсивно исследуются и светорассеивающие свойства ЭО керамики. В начальном этапе эксперименты по исследованию ЭО керамики проводились на основе поперечного

ЭО эффекта; сейчас усиленно изучается продольный ЭО эффект (направление вектора электрического поля и направление распространения света параллельны).

Более подробно изложению природы ЭО эффекта в сегнетокерамике, а также отражению хронологической эволюции и основных современных направлений в создании светомодулирующих устройств на основе ЭО керамики будут уделены следующие главы обзора.

1. ЭЛЕКТРИЧЕСКИ КОНТРОЛИРУЕМОЕ ДВУПРЕЛОМЛЕНИЕ

Мелкозернистая сегнетокерамика мало деполяризует проходящий через нее свет и является двупреломляющей. Тонкие пластинки сегнетокерамики действуют подобно одноосному кристаллу (в случае ЦТС - отрицательному) с оптической осью, ориентированной вдоль направления поляризации и эффективным двупреломлением $\Delta n = |\bar{n}_e - \bar{n}_o|$, зависящим от величины поляризации.

1. Поперечный электрооптический эффект

Для более наглядного обобщения возможных ЭО эффектов в керамике на основе двупреломления воспользуемся удачно составленной таблицей - схемой из работы /29/ воспроизведенной на рис. 1 (в настоящей таблице разбирается только поперечный ЭО эффект).

Введено условное разделение материалов на две подгруппы относительно формы петли диэлектрического гистерезиса. На рис. 1-А отображена форма петли гистерезиса для керамики, обладающей эффектом "ЭО памяти" (также линейным ЭО эффектом). Керамика первоначально поляризуется приложением электрического поля определенной величины до насыщения поляризации (кривая а - в) на рис. 1-А), потом поле снимается (кривая в - с). Остаточная поляризация в точке (с) в литературе обычно называется остаточной поляризацией

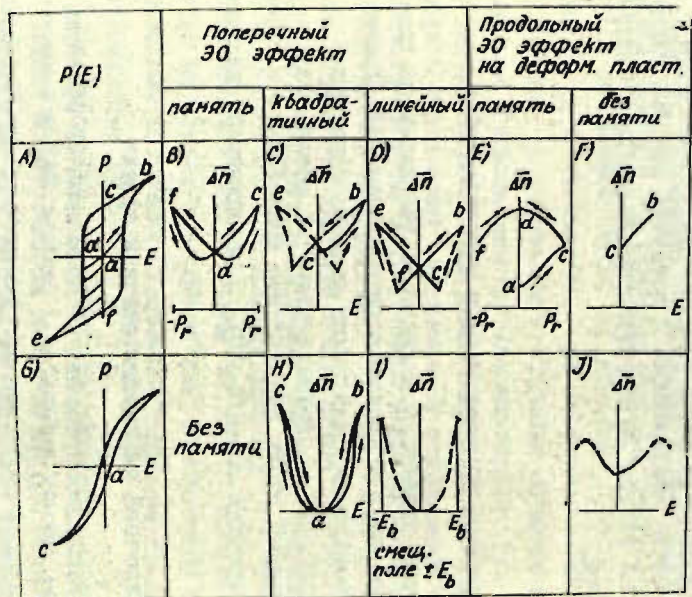


Рис. 1. Схематическое представление 30 эффектов, обусловленных изменением двупреломления в сегнетокерамике:

- с прямоугольной петлей гистерезиса (A) - клетки (B) - (F),
- с узкой петлей гистерезиса (G) - клетки (H) - (J) /29/.

насыщения (P_z). На рис. I-B дается характерная зависимость эффективного двуупреломления $\Delta\bar{n}$ от остаточной поляризации P_z для керамики, обладающей эффектом "ЭО памяти" при изменении P_z в пределах от $-P_z$ (точка f) через $P_z = 0$ (d) до $+P_z$ (c) и в обратном направлении (см. гистерезис). Величина двуупреломления $\Delta\bar{n}$ определяется при значении поля $E = 0$.

На рис. I-C иллюстрируется принципиальная возможность получения квадратичной зависимости $\Delta\bar{n}(E)$ в материалах с прямоугольной петлей гистерезиса (поле прикладывается в направлении насыщения ($c - b$)). Следует отметить, что данная "мода" не находит практического использования, так как вследствие заметного гистерезиса (см. прерывистую линию) эффект в большинстве случаев становится близким к линейному.

Рис. I-D иллюстрирует линейный ЭО эффект в "сегнето - жестких" материалах. Эффект практически не характеризуется гистерезисом в линейной части кривой $\Delta\bar{n}(E)$ - см. непрерывные линии на рис. I-D.

На рис. I-G изображена узкая петля диэлектрического гистерезиса, характерная для сегнетокерамических материалов без "ЭО памяти". Данная керамика при использовании квадратичного ЭО эффекта с успехом применяется в так называемом "оперативном" режиме переключения - т.е. материал становится двуупреломляющим вследствие приложения электрического поля, но возвращается в оптически изотропное состояние по окончании электрического воздействия при синхронном закорачивании электродов. Следует отметить, что функция $\Delta\bar{n}(E)$ имеет отклонение от квадратичного закона в районе более высоких значений амплитуды поля, где заметна тенденция к некоторому насыщению (см. рис. I-H). В материалах с узкой петлей гистерезиса наблюдается также зависимость $\Delta\bar{n}(E)$, по характеру близкая к линейному. Следует применять смещающее электрическое поле ($\pm E$ на рис. I-I) и работать в линейной части квадратичной кривой. Хотя и данная область весьма ограничена относительно ам-

плитуд воздействующего коммутлирующего поля, она характеризуется очень высокой чувствительностью.

а) Эффект "электрооптической памяти"

В рамках универсальной системы ЦТСЛ эффектом "ЭО памяти" характеризуются составы в области ABC фазовой диаграммы (см. рис. 2).

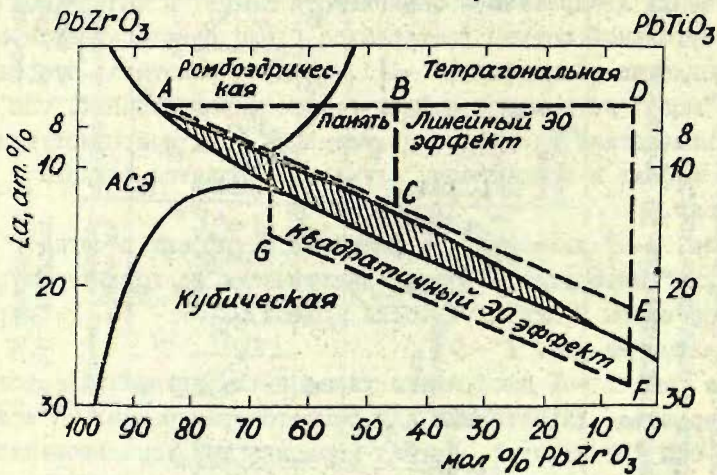


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ЦТСЛ /30/;
 $T = 20^{\circ}\text{C}$.

Эффект "ЭО памяти" исследовался также на некоторых других составах керамических твердых растворов на основе ЦТС;

- в мелкозернистой керамике ЦТС, модифицированной висмутом (ЦТСВ) /28, 31/;

в крупнозернистой керамике ЦТС, модифицированной барием (Ba) и оловом (Sn) /32, 33/. Последний материал более сложен по составу (обычно применяются также дополнительные добавки лантана или висмута и для него в круп-

в зернистом материале менее выражены светорассеивающие свойства (по сравнению с ЦТСЛ), что позволяет использовать эффект контролируемого двупреломления в керамике с размером зерен до 6 мкм и больше.

Очень близкой по свойствам (и даже по фазовой диаграмме) по отношению к ЦТСЛ является система гафната - титаната свинца, модифицированная лантаном (ГТСЛ). Система исследована Катченом и Хартлингом /34/, а также Айнгером /162/. Оказывается, что эта керамика все-таки уступает ЦТСЛ по оптическому качеству (прозрачности) в видимой области света. Разница в светопропускании еще более ощутима при сравнении ЦТСЛ с керамикой ЦТС, модифицированной висмутом, барием, оловом (сравнение, правда, ведется по ранним разработкам /28, 31, 32, 33/). Но, очевидно, немаловажный фактор оптического качества и является той причиной, почему практически во всех приборах на основе ЭО керамики в последнее время используется материал технологически более отработанной системы ЦТСЛ.

При исследовании поперечного ЭО эффекта в сегнетоэлектрической керамике, а также в устройствах на ее основе применяется поляризационно-оптическая система (рис. 1). Поляроиды находятся в скрещенном положении (угол $\varphi = 90^\circ$). Керамика поляризуется в направлении оси x_2 ; угол $\psi = 45^\circ$. Напряжение E подается от импульсного генератора. Свет распространяется вдоль оси x_3 .

В первых работах Ленда и Течера /28/ для создания световых клапанов использовалось 90° -ное переключение, т.е. вектор поляризации поворачивался из положения, параллельного поверхностям пластинки, в положение, перпендикулярное к ним (или наоборот). Это осуществимо при напылении совмещенных электродов на обеих плоскостях образца (на рис. 3 не показано) при соответствующей коммутации. Но настоящий способ не является самым рациональным для использования поперечного ЭО эффекта. Лендом и Течером в работах /28, 35/ и Малдонадо и Мейтцлером в /36/ разработан принцип 180° -го частичного переключения - величина Δn зависит

от компоненты переключаемого вектора поляризации вдоль оси x_2 , параллельной поверхностям пластинки. Следовательно, используется только часть диэлектрической (цикл $bcgd$) и ЭО петли гистерезиса (dc) - см. рис. I - А, В.

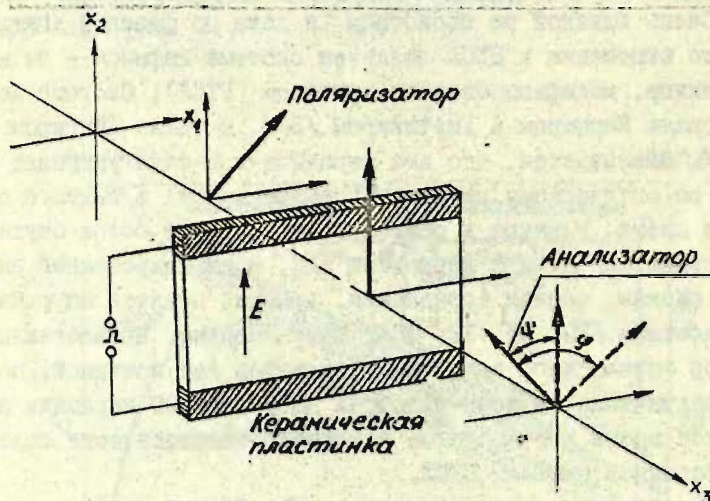


Рис. 3. Поляризационно-оптическая система для исследования поперечного ЭО эффекта в сегнетокерамике /28/.

"Запись - стирание" осуществляется в асимметричном режиме: $U_{\text{записи}} \approx 3E_c$ (точка b , рис. I-А); $U_{\text{стирания}} \approx E_c$ (точка g рис. I-В). После отключения напряжения ($E = 0$) уровни "записи" и "стирания" запоминаются (точки c, d на рис. I-А, В).

В общей форме эффект "ЭО памяти" можно записать:

$$\Delta \bar{n}(P, E) = \Delta \bar{n}(P_c, 0) \quad (I)$$

Физической основой данного выражения для эффективного дву-преломления $\Delta \bar{n}$ является:

- 1) пропорциональность истинному дву-преломлению (Δn) каждого домена;
- 2) учётывание усреднения по всем ориентациям доменов в

соответствующем состоянии поляризации керамики.

Для доказательства определяющей роли доменно-ориентационных процессов при объяснении эффекта "ЭО памяти" используется идея сравнения выражений для двупреломления и деформации. Эффективное двупреломление $\Delta\bar{n}(\theta)$ для отдельного домена при условиях поперечного ЭО эффекта можно записать /37/

$$\Delta\bar{n}(\theta) = \Delta n \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right), \quad (2)$$

где θ - угол между направлением приложенного электрического поля и вектором поляризации в домене.

При помощи интегрирования по θ , учитывая симметрию кристалла, получаем эффективные значения $\Delta\bar{n}$ для керамики:

- $\Delta\bar{n} = 0$, если образец термически деполаризован,

- $\Delta\bar{n} = (\frac{2}{\pi}) \Delta n$ в ромбоэдрической фазе и

- $\Delta\bar{n} = (\frac{\sqrt{3}}{\pi}) \Delta n$ в тетрагональной фазе при максимально

возможной ориентации доменов вдоль направления E /38/.

Экспериментально полученная величина $\Delta\bar{n}$ обычно значительно меньше теоретически рассчитанной; так, например, в /37/ для одного из составов на основе ЦТС получено $\Delta\bar{n}_{\text{эксп}} = 0,26 \Delta n$, а максимально возможное $\Delta\bar{n}_{\text{макс.}} \approx 0,64 \Delta n$.

Это объясняется отсутствием упорядоченности доменной структуры в керамике.

Другой пример - из экспериментальных кривых на рис.4 /40/ видна корреляция в температурной зависимости двупреломления $\Delta\bar{n}(T)$ для керамических (А, С) и монокристаллического (В) образцов. Кривые А и С получены на поляризованной керамике состава ЦТС, модифицированной висмутом (ЦТСВ 2/92/8 и ЦТСВ 2/80/20, соответственно). Следует обратить внимание, что значение двупреломления для монокристаллического образца промежуточной композиции (ЦТС 85/25) умножено на 0,24 с целью сопоставления с кривыми для керамики (т.е. $\Delta\bar{n} \approx 0,24 \Delta n$).

Величина $\Delta\bar{n}$, определяемая по формуле (2), в принципе может зависеть как от температурных изменений Δn , так и от $\cos \theta$. Ввиду сходства кривых для $\Delta\bar{n}(T)$ и $\Delta n(T)$ (рис.4) следует, однако, что доменная конфигурация существенно не

меняется вплоть до температуры Кюри, и что основную роль в определении функции $\Delta\bar{n}(T)$ играет изменение монокристаллических параметров данного материала от температуры. Особенности кривой А объясняются изменением как Δn , так, возможно, и $\cos\theta$ при фазовом переходе в пределах ромбоэдрической фазы, который имеет место в композициях данного состава.

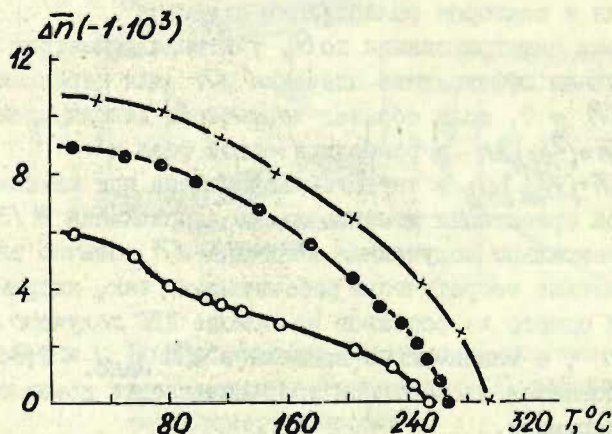


Рис. 4. Двупреломление в зависимости от температуры для поляризованных образцов ЦТС /40/;
 А - керамика ЦТСВ 2/92/8,
 В - монокристалл ЦТС 85/15, по оси y отложена величина $0,24 \Delta n$,
 С - керамика ЦТСВ 2/80/20.

Учида и Иведа в работе /38/ дают выражение для деформации в керамике в направлении, перпендикулярном приложенному полю:

$$\overline{s_1(\theta)} = \frac{1}{2} \sigma \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right), \quad (3)$$

где $\delta = (2/3)[c/a - 1]$ для тетрагональной фазы,
 $\delta = (\pi/2) - \alpha$ для ромбоэдрической фазы.

Нетрудно заметить сходство между выражениями (2) и (3), что подтверждается и экспериментально (рис. 5).

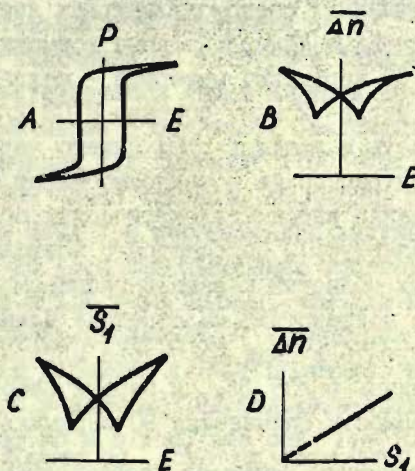


Рис. 5. Схематическое представление некоторых экспериментальных данных для ЭО керамики с прямоугольной петлей гистерезиса /29/: А - P(E); В - $\Delta n(E)$; С - $\Delta n(S_1)$, D - $\Delta n(S_1)$

Уместно указать, что по своей физической сущности Δn и δ не имеет "микроскопической" связи, но сходство появляется из-за аналогичной зависимости этих параметров от доменно-ориентационных процессов. С учетом (2) и (3) можно записать соотношение

$$\frac{\Delta n}{S_1} = - \frac{2 \Delta n}{\delta} \quad (4)$$

характеризующее наклон кривой D (рис. 5). Справедливость выражения (4) подтверждается известными экспериментальными данными. Так для керамики состава ЦТСД 2/65/35 отношение $\Delta n/S_1 = 13$ близко к значению $-2\Delta n/\delta = 14$, полученному на моно-

кристаллах /40/. Аналогично для материалов блочного состава: $\frac{\Delta n}{s_1} = 18$ для керамики ЦТС 80/20, и $-\frac{2\Delta n}{\delta} = 19$ для монокристалла ЦТС 85/15 /37/.

х х х

Уже в первой основополагающей работе Ленда и Течера /28/ на уровне единичных светомодулирующих ячеек были сформулированы основные функциональные возможности устройств на основе ЭО керамики; материал - мелкозернистая керамика (размер зерна < 2 мкм) состава ЦТСВ 2/65/35. Изучалась интенсивность и профиль проходящего через образец света, а также контрастность в зависимости от геометрии, режима коммутирования внешним электрическим полем и условий наблюдения (апертуры). Сообщается о возможности переключения локальных областей керамики размерами до 25 x 25 мкм без заметного воздействия на соседние элементы.

Светомодулирующие ячейки на основе материала ЦТСЛ 2/65/35 исследовались в /35, 36/. В первой работе к тому же обсуждаются возможности применения ЭО керамики для решения логических задач оптическим методом, во второй - исследуется быстродействие материала в широком интервале длительностей воздействующих импульсов (до 10 нсек). Следует отметить, что мелкозернистая керамика ЦТСЛ предпочтительнее материала ЦТСВ из-за меньших потерь на рассеянии /35/.

Керамика состава ЦТСЛ X/65/35 (X = 7 + 9) была использована для создания ЭО переключателя добротности для управления выходной мощностью импульсного рубинового лазера - работы Лендра и Маккарти /41, 164, 57/. Возможность размещения множества элементарных переключателей на одной керамической пластинке уменьшила бы значительно как габариты устройства, помещаемого в резонатор лазера, так и его стоимость по сравнению с использованием классической многоканальной ячейки Погкельса. Быстродействующий (в наносекундном диапазоне) переключатель добротности необходим для осуществления голографической записи быстропротекающих процессов в реальном масштабе времени. Параметры ЭО

ключа на основе ЦТСЛ исследовались при трех различных модах включения в моноимпульсном режиме (длительность импульсов до 70 нсек). При постоянной амплитуде поля наблюдается существенное уменьшение контрастности с уменьшением длительности импульсов (примерно в 50 раз при изменении длительности в интервале от 10^{-6} до 10^{-7} сек). Кривая времени включения ЭО затвора в зависимости от величины поля характеризуется двумя плато и крутым участком между ними. Отмеченные особенности объясняются различной энергией переключения для "мягких" (180° -ных) и "жестких" (71° -ных и 109° -ных) доменов. Оптические потери в ЭО затворе на основе ЦТСЛ при переключении импульсами длительностью 70 нсек - 6 дБ (при использовании просветляющих покрытий). Это значение в 1,8 раза больше, чем для классического модулятора на монокристалле *DKDP* (сравнение параметров ЭО ключей на основе керамики и *DKDP* проведено в /41, 57, 165/). Причина этого заключена не только в оптической прозрачности материала, но и в том, что при $t = 70$ нсек не удается получить "полуволновое" открытое состояние затвора ввиду появления искрения у электродов с увеличением управляющего поля. Можно конечно увеличить толщину керамической пластинки (а в месте с ней и длину оптического пути), но при этом встает проблема дальнейшего улучшения оптического качества (светопропускания, однородности) материала, которую необходимо решать при помощи оптимизации технологии получения керамики. Так, для материала, полученного горячим прессованием из химически соосажденного сырья (преимущества настоящей технологии см., например, в литературе /49/), Лендри и Маккарти определены наибольшие значения контрастности - 22,6 дБ при длительности импульса 70 нсек. Для сравнения керамика на основе сырья, полученного методом смешения окисей, имеет контрастность около 15 дБ.

С другой стороны, возвращаясь к вопросу применения, отметим работы Лендри /57, 165/, в которых показано, что при использовании керамики ЦТСЛ возможно управление лазерным излучением лишь для относительно небольших мощностей, так

как при плотностях $5,6 + 8,5$ Мвт/см² в материале возникает "оптическое повреждение".

Уже в работе /29/ авторами обсуждается возможность создания матриц запоминания информации на основе керамики. В дальнейших работах в отношении технического исполнения 30 устройств в режиме поперечного эффекта осуществлено множество интересных и оригинальных решений. Например, Хартлингом и др. /42/ предложено использовать азимутальный поворот вектора поляризации в плоскости и даже управление длиной оптического пути при помощи изменения толщины пластинки (генерация поверхностных волн).

Фрезер /43/ предлагает использовать гребенчатую систему электродов для поляризации керамики в плоскости пластинки. Последующая запись информации производится лазерным лучем, управляемым x - y дефлектором, вследствие термической деполаризации локальных участков керамики. Материал - ЦТСЛ 2/65/35, размер зерен - $1+2$ мкм, толщина пластинки - 15 мм, температура Кюри - 350°C , расстояние между электродами - 120 мкм, ширина электродов - 10 мкм, мощность лазерного луча - 25 мвт, диаметр пучка - около 2 мм, время деполаризации около 15 мксек. Интересно, что длина волны лазерного излучения ($3500 + 4000$ Å) находится в районе коротковолнового поглощения (фундаментальной абсорбции) материала и что аналогичное световое воздействие применяется и при исследовании эффекта так называемого оптически индуцированного изменения двупреломления ("optical damage") в сегнетокерамике (см. раздел У настоящего обзора).

Оригинальная идея использована Тейлором и др. /166/ при построении матриц светомодулирующих ячеек. Последовательно с матрицей в оптический путь ставится ее аналог (активный компенсатор), при помощи которого удается избежать нежелательного эффекта полукрытых состояний отдельных оптических вентилях, а также эффекта усталости. Размеры отдельных элементов - 130×130 мкм; контрастность 6 : 1, скорость включения элемента - 40 мксек, материал - керамика состава ЦТСЛ 2/65/35.

Не прибегая к перечислению всех известных работ по использованию керамики, обладающей эффектом "ЭО памяти", ограничимся лишь ссылками на несколько более интересные предложения (см. /44, 45, 46/. Уместно также указать, что, несмотря на свою привлекательность и оригинальность, многие предложения все-таки не являются жизнеспособными. Это обусловлено в основном трудностью технологической реализации устройства, а также появлением новых, более удачных решений.

б) Квадратичный электрооптический эффект

Керамика системы ЦТСЛ (см. рис. 2) в области $EFGH$ фазовой диаграммы характеризуется узкой петлей диэлектрического гистерезиса и обладает квадратичным ЭО эффектом. О получении и свойствах таких материалов сообщается в целом ряде работ, например /47, 48, 30, 37, 49/. Характерна сильно выраженная зависимость ЭО свойств от состава керамики (рис. 6), что, конечно, представляет большой интерес с точки зрения применения. Однако следует учитывать, что параллельно с повышением чувствительности материала к приложенному электрическому полю, возможно ухудшение некоторых других характеристик, например, быстродействия. Этот вопрос на данном этапе еще недостаточно исследован.

В отсутствие электрического поля Δn равно нулю. Волеизъявление воздействия полем происходит индуцирование макроскопического сегнетоэлектрического состояния и рост значения поляризации P . Известно, что для отдельного домена $\Delta n \sim P^2$, а в сравнительно малых полях $P \sim E$, следовательно, и $\Delta n \sim E^2$ /50/. Предполагается также лишь слабо выраженная зависимость доменной конфигурации (угла θ - см. формулу (2)) от интенсивности поля. При больших полях, в свою очередь, кривые $\Delta n(E)$ стремятся к насыщению, но кривые $\Delta n(P)$ сохраняют форму квадратичной зависимости.

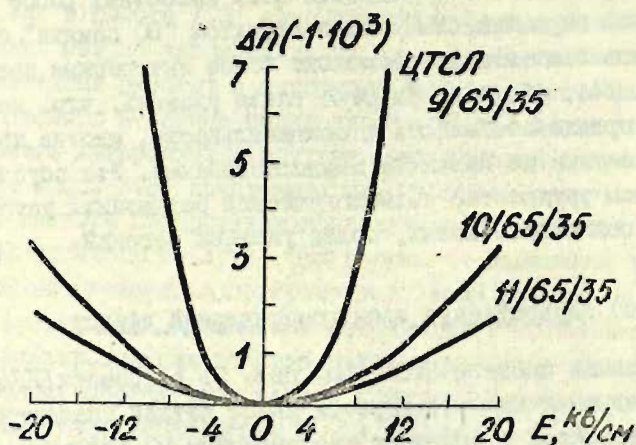


Рис. 6. Эффективное двупреломление $\Delta\bar{n}$ в зависимости от амплитуды электрического поля E для трех составов керамики ЦТСЛ /47/.

Уже в результате этого короткого анализа вырисовывается аналогичность ЭО свойств керамических материалов с узкой петлей гистерезиса соответствующим свойствам монокристаллов с размытым фазовым переходом, обладающих квадратичным ЭО эффектом, например, монокристаллов на основе магно-ниобата свинца. Следовательно, в данном случае в керамике преобладает "истинный" ЭО эффект и процессы доменной ориентации играют весьма малую роль (в отличие от эффекта "ЭО памяти"), о чем свидетельствует слабовыраженный гистерезис кривых на рис. 1 - 6, Н. С постепенным уменьшением концентрации лантана ($X < 9$) в составах ЦТСЛ X/65/35 гистерезис увеличивается и материал приобретает свойства "ЭО памяти".

Аналогично случаю эффекта "ЭО памяти" проследим связь между эффективным двупреломлением ($\Delta\bar{n}$) и деформацией ($\bar{\epsilon}_1$)

для материалов с узкой петлей гистерезиса (см. рис.7).

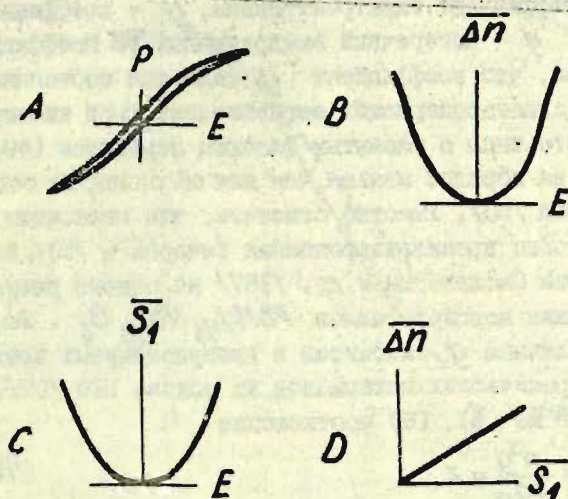


Рис. 7. Схематическое представление некоторых экспериментальных данных для ЭО керамики с узкой петлей гистерезиса /29/. А - $P(E)$; В - $\overline{\Delta n}(E)$; С - $\overline{s}_1(E)$; D - $\overline{\Delta n}(\overline{s}_1)$.

Квадратичная зависимость $\overline{s}_1(E)$ выполняется вследствие известного соотношения для деформации отдельного домена - $\sigma \sim P^2$ (электрострикция). Ленд и Течер в /37/ для материала ЦТС 71/29 с 29 ат. % добавок бария получают $-2\Delta n/\sigma = 15$ (см. выражение (4)).

Связь между двушреломлением и деформацией на основе материала ЦТСЛ 9/65/35 исследовалось и в работе /39/. Записываются соотношения для деформации

$$\overline{s}_1 = Q_{13} \frac{P^2}{3} \quad (5)$$

и двупреломления

$$\Delta n = -\frac{1}{2} n^3 g P^2, \quad (6)$$

где Q_{13} - коэффициент электрострикции, n - коэффициент преломления, g - поперечный квадратичный ЭО коэффициент. Предполагается, что коэффициент g является постоянной величиной для свинецсодержащих сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа с размытым фазовым переходом ($\approx 0,01$ м/кул²), что на порядок меньше, чем для составов, не содержащих ионы свинца /50/. Уместно отметить, что настоящая особенность подробно проанализированная Течером в /50/, впервые была обнаружена Смоленским и др. /167/ на основе результатов исследования монокристаллов $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$. Заметим также, что величина g находится в вышеупомянутых пределах и для ряда керамических материалов на основе ЦТС /37/.

Рассчитав из (5), (6) соотношение

$$\frac{\Delta n}{s_4} = \frac{n^3 g}{2Q_{13}} = Z \quad (7)$$

для керамики ЦТСЛ 9/65/35 ($\Delta n/s_4 \approx 16$), Карл и Гейзен /39/ предложили, что величина Z в соотношении (7) примерно постоянна для свинецсодержащих материалов, что в некоторой степени подтверждается также ранее изложенными экспериментальными результатами Ленда и Течера ($\Delta n/s_4 \approx 15$ и 18 для двух различных составов /37/).

Резюмируя, еще раз уточним, что соотношение $\Delta n/s_4 = -2\Delta n/\delta$ в данном случае имеет место не из-за наличия доменно-ориентационных процессов, а обусловлено зависимостью Δn и δ от P^2 .

Одновременно (в том же номере журнала), но независимо Мейтцлером и О'Брайеном в работе /27/ и Карлом и Гейзенем в /39/ было показано, что фазовое равновесие в керамике ЦТСЛ с соотношением $Zr/Ti = 65/35$ сильно зависит от состояния поляризации. Для иллюстрации воспользуемся фазовой диаграммой керамики в термически отожженном состоянии в зависимости от температуры (рис. 8).

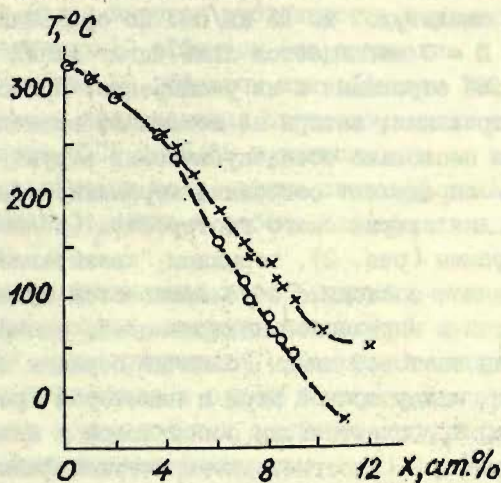


Рис. 8. Фазовая диаграмма для термически отожженной керамики ЦТСЛ X/65/35 в зависимости от температуры /27/.

o - по макс. $tg\delta$
 x - по макс. ϵ

Заметим, что составы, обладающие квадратичным $3Q$ эффектом (ЦТСЛ X/65/35, где $X \geq 9$) при комнатной температуре располагаются в области пьезоэлектрической фазы (по терминологии работы /27/). В пьезоэлектрическом состоянии вещество обладает некубической поляризованной структурой, однако спонтанная поляризация настолько мала, что в отсутствие внешних управляющих полей домены не образуются. Это доказывается отсутствием изменения потерь на рассеяние в точке Кюри, а также отсутствием какой-либо доменной структуры при наблюдении химически травленных образцов (например, ЦТСЛ 9/65/35 при $T = 20^\circ\text{C}$). Карлом и Гейзенем /39/ исследовалась кристаллографическая структура индуцированного полем сегнетоэлектрического состояния в керамике состава

ЦТСП 9/65/35 при комнатной температуре. Не было обнаружено ни тетрагонального, ни ромбоэдрического расщепления линий в поле амплитудой до 15 кв/см. По сравнению с результатами при $E = 0$ наблюдается лишь сдвиг линий в сторону меньших углов отражения и их расширение. Поскольку сдвинуты все отражения, авторы не исключают возможности существования несколько псевдокубических структур. Карл и Гейзен /39/ определяют состояние керамики, обладающей узкой петлей диэлектрического гистерезиса (область $EFGH$ фазовой диаграммы (рис. 2), термином "квазисегнетоэлектрическое". Данное состояние обусловливается существованием микрообластей с нарушенной поляризацией, размеры которых меньше длины световой длины (ближний порядок поляризации) в интервале между точкой Кюри и некоторой критической температурой T_K (практически совпадающей с нижней температурной границей псевдосегнетоэлектрической фазы - см. рис. 7). Воздействием электрического поля осуществляется переход в макроскопическое сегнетоэлектрическое состояние (дальний порядок поляризации), которое, однако, не устойчиво в нулевом поле при $T > T_K$. С другой стороны, уместно отметить, что при уменьшении температуры $T < T_K$ при $E = 0$, можно получить "переохлажденный" ближний порядок, который в данном случае необратимо преобразовывается в дальний порядок после воздействия электрическим полем.

Весьма аналогичное теоретическое представление излагается Кеве и Энисом в /54/. Вводится двухфазная модель, где фаза α - недвупреломляющая, фаза β - двупреломляющая, обладающая сегнетоэлектрическими и ферроэластическими свойствами.

Некоторая ясность, внесенная относительно фазовой структуры керамики ЦТСП X/65/35 в области $6 \leq X \leq 12$ вышеупомянутыми работами, позволяет объяснить повышенную чувствительность этих материалов к внешним электрическим или механическим воздействиям (что, конечно, является важным фактором при построении ЭО устройств), а также аномальные светорассеивающие свойства (см. раздел II данного обзора).

Именно отсутствием светорассеивающих центров при $E = 0$ объясняется и более высокая прозрачность керамики, обладающей квадратичным ЭО эффектом (по сравнению с керамикой, обладающей линейным ЭО эффектом или эффектом "ЭО памяти").

О результатах исследования двупреломляющих свойств керамики состава ЦТСЛ 9/65/35 в зависимости от величины амплитуды управляющего поля, длины световой волны и температуры сообщается также в работе Кхалафаллы и др. /168/ из "Honeywell Inc."

Вследствие объединения в себе хороших оптических свойств, контрастности, светомодуляционной способности и быстродействия сегнетокерамика, обладающая квадратичным ЭО эффектом и работающая в режиме поперечного эффекта является наиболее пригодной для создания модуляторов светового луча и спектральных фильтров.

Ченом, специалистом по "классическим" модуляторам, анализируется возможность применения мелкозернистой керамики состава ЦТСЛ 9/65/35 для построения ЭО модулятора /56/. Керамика привлекает к себе внимание возможностью создания многоканального модулятора на одной и той же пластинке, но, с другой стороны, на основе экспериментальных измерений Чен также показывает, что керамика состава ЦТСЛ 9/65/35 может применяться лишь в таких оптических устройствах, где необходима частота модуляции, не превышающая несколько МГц, и где не требуются большие апертуры. Действительно, наблюдается весьма монотонное ослабление ЭО эффекта в пределах частоты от 1 кГц до 1 МГц (в 7 раз по относительному "ЭО отклику").

В /55/ сообщается о применении керамики состава ЦТСЛ 9/65/35 для создания двупреломляющего фильтра, который помещается в резонаторе лазера на органическом красителе (родамин 6G) для перестройки генерируемой длины волны. Толщина образца - 0,4 см, светопропускание в изотропном состоянии составляет 55% при $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ (для уменьшения потерь на отражение применено просветляющее покрытие).

Излучаемая лазером длина волны перестраивается на $\Delta\lambda = 120 \text{ \AA}$ (в области 5800 \AA) при возрастании потерь энергии на выходе примерно в 50 раз (по сравнению с энергией выхода без перестраивающего элемента в резонаторе). При использовании пластинки толщиной $0,05 \text{ см}$ потери возрастают только в 10 раз. Желательно сузить ширину спектральной полосы излучения (меняется в пределах от 20 до 120 \AA), что наоборот, можно достигнуть увеличением толщины образцов до 1 см (с целью увеличения $\Delta\bar{n}d$). Последнее требует дальнейшего улучшения оптического качества образцов. Нежелательным является механизм рассеяния, который уже при сравнительно малых управляющих полях имел место в исследованной керамике (см. рис. 9). Поле вызывает формирование и рост доменов,

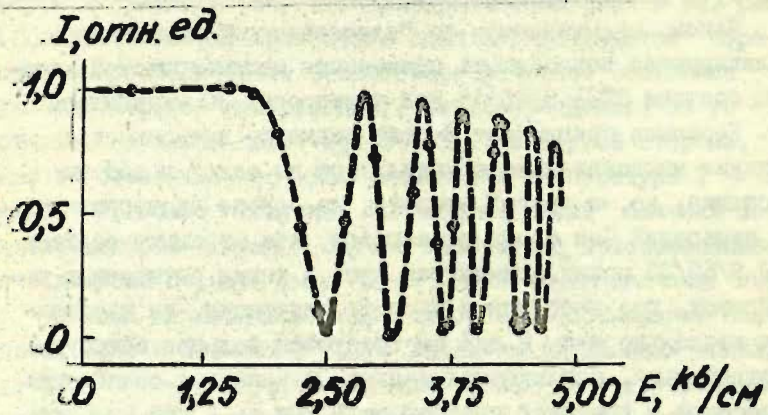


Рис. 9. Относительное светопропускание в зависимости от амплитуды прилагаемого электрического поля для керамики состава ЦТСИ 9/65/35 /55/. Поляризаторы в параллельном положении; толщина образца - $0,4 \text{ см}$; $\lambda = 579 \text{ нм}$.

причем последние действуют как центры рассеяния. Однако, несмотря на это, авторы /55/ полагают, что именно керамика состава ЦТСЛ 9/65/35 является наиболее подходящей для вышеизложенного применения.

Керамика состава ЦТСЛ 9/65/35 использована и в качестве материала для создания переключателя добротности для управления выходной мощностью рубинового импульсного лазера /57/ (об этом применении упоминалось уже в разделе I-а).

Уотеруорсом и Чайлтоном предлагается IO-элементный ЭО модулятор в линейном исполнении на основе керамической пластинки состава ЦТСЛ 9/65/35 /169/. Адресация - индивидуальная; поперечный ЭО эффект. Модулятор работает до длительностей электрических импульсов IO нсек; после IO¹⁰ циклов переключения не обнаружено изменение оптических либо ЭО параметров. Авторы предполагают, что такой модулятор может использоваться в качестве формирователя страниц при записи дискретной информации.

О создании формирователя страниц на той же керамике ЦТСЛ 9/65/35, но при помощи электродной системы иной конфигурации сообщается в работе /170/. Прибор содержит 256 апертур размерами 2,03 X 0,05 мм, работает с частотой до IOO кГц, обеспечивающей минимальную скорость записи 5 Мбит/сек; контрастность около 80 : 1. При испытании до 3,4 · IO¹⁰ циклов переключения не было обнаружено критических усталостных изменений параметров единичных световых клапанов устройства.

В /90, 91, 92/, а более подробно в /58, 170/ излагаются конструкционные особенности и технические характеристики светозащитных очков - широкоапертурного быстродействующего (в микросекундном диапазоне) оптического ключа. Применяется керамика состава ЦТСЛ 9/65/35; коммутирование в режиме поперечного эффекта при помощи гребенчатой системы электродов. Толщина керамической пластинки - 125 мкм; ширина зазора между электродами - 1 мм, ширина электродов 50 мкм, максимальное напряжение - 1500 вольт, контраст-

ность 7500 : 1 достигается примерно через 200 мксек после воздействия вспышки света (это постоянная времени срабатывания устройства, а не характеристика материала). Для "двухступенчатого" варианта очков (последовательно ставятся две керамические пластинки) получена контрастность около 10^6 : 1, но при этом уменьшается оптическая эффективность (до 13,7% по сравнению с 21% в обычном варианте). Потребность в надежных светозащитных очках в настоящее время велика как в различных отраслях промышленности, так и в научных лабораториях, например, при ручной сварке, для работающих в лазерной промышленности /89/ и т.д.

Широкоапертурные оптические ключи на основе ЭО керамики могут найти применение также в самолетных окнах /90,91/; для защиты светочувствительных приборов от нежелательных вспышек в окружающей среде.

Интересный модернизированный вариант очков - самоограничивающиеся ЭО фильтры с меняющейся оптической плотностью предлагаются Шюлером и Смитом /64, 171/. На гребенчатую систему электродов наносится дополнительный слой фотопроводника ($Cd_{1-x}Zn_xS$). Меняющимся в результате изменения интенсивности падающего на него света сопротивлением этого слоя контролируется приложенное к ЭО материалу (сегнетокерамике) напряжение, следовательно, и оптическая плотность фильтра. В результате уже не требуется управляющая внешняя электронная схема, примененная в светозащитных очках, упомянутых выше.

На основе режима так называемой "квазистатической памяти" Карлом и Гейзенем /39/ расширена область применения сегнетокерамики, обладающей квадратичным ЭО эффектом. Если по окончании воздействия коммутирующего электрического поля электроды не закоротить (как это осуществляется в режиме светового затвора), то релаксация в оптически изотропное состояние происходит сравнительно медленно (см. рис. 10). Отношение интенсивности света в положении "выключено" (первый максимум на кривой интенсивности света) к интенсивности в положении "выключено" (начальная контрастность -

2000 : I; после десяти минут в режиме "квазистатической памяти" - контрастность около 600 : I) уменьшается только в три раза.

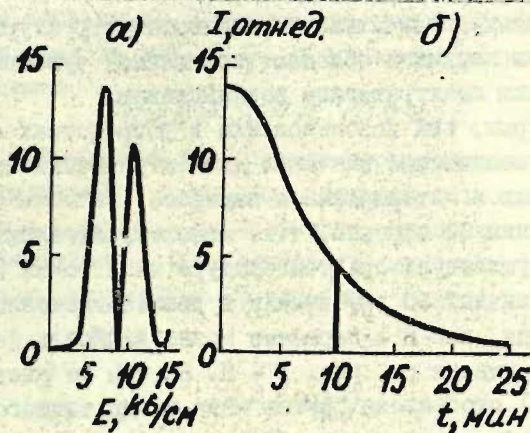


Рис. 10. К объяснению режима "квазистатической памяти" /39/: а) интенсивность света в зависимости от амплитуды приложенного поля; б) изменение интенсивности света при разомкнутой цепи. Керамика состава ЦТСН 9/65/35; толщина пластинки - 200 мкм; ширина зазора между электродами - 0,8 мм. Используется система скрещенных поляризатора - анализатора.

Настоящий режим привлекает, в основном, оптически изотропным состоянием в "положении "выключено", что практически не достижимо в обычных материалах с "ЭО память" в состоянии "стирания"; и, по мнению авторов /39/, сможет быть использован в системах отображения информации. "Квазистатическая память", разумеется, может быть реализована

также на любом материале в парафазе, но в последнем случае требуются более высокие управляющие поля.

В заключении обзора об ЭО свойствах керамики в квазисегнетоэлектрическом (или псевдосегнетоэлектрическом) состоянии можно сделать вывод:

- во первых, вследствие особенностей структуры настоящей составы керамики обладают повышенной чувствительностью к внешним электрическим воздействиям,

- во вторых, при использовании в устройствах следует учитывать увеличенные значения диэлектрических потерь (по сравнению с материалами в парафазе), а также особенности динамики ЭО эффекта, т.к. квазисегнетоэлектрическое состояние существует при температуре ниже точки Кюри.

Квадратичный ЭО эффект как в квазисегнетоэлектрическом состоянии, так и в парафазе можно записать формулой (6) - схематически см. рис. I - Н. На том же рисунке (рис. I - С) отображена другая мода квадратичного ЭО эффекта, которую можно записать следующим образом

$$\Delta n(P, E) = \Delta n(P_z, 0) + k_k E^2, \quad (8)$$

где k_k - нормированный коэффициент пропорциональности. Данный эффект исследовался в работах /28, 35, 32, 31/, появившихся с 1969 по 1971 годы, и в настоящее время не находит широкого применения. Коммутирование осуществляется на предварительно поляризованных до насыщения образцах. С точки зрения физической природы эффект имеет некоторое сходство с линейным ЭО эффектом в керамике.

в) Линейный электрооптический эффект

"Сегнетожесткая" (высококоэрцитивная) керамика состава ЦТСЛ с тетрагональной структурой после поляризования в полях $E \approx 2E_C$ обладает линейным ЭО эффектом (область $BDEC$ на фазовой диаграмме на рис. 2). Это уникальное свойство для сегнетокерамики, и материал состава ЦТСЛ является первым, на основе которого данный эффект обнаружен и исследован

/29, 30, 37, 47, 48, 49/. Линейная зависимость эффективно-го двупреломления $\Delta\bar{n}$ от интенсивности электрического поля E в области сравнительно малых полей может найти применение в таких ЭО устройствах, как световые модуляторы, не требующие дополнительных смещающих напряжений, оптроны, оптические датчики напряжения. Схематически линейный ЭО эффект проиллюстрирован на рис. I-D, и его можно записать следующим выражением

$$\Delta\bar{n}(P, E) = \Delta\bar{n}(P, 0) \pm k_{\Delta} E, \quad (9)$$

где k_{Δ} - нормированный коэффициент пропорциональности, зависящий от исследуемой композиции, условий технологии получения материала и условий эксперимента. Экспериментальные результаты исследования трех сегнетокерамических составов ЦТСЛ, обладающих линейным ЭО эффектом, даются на рис. II.

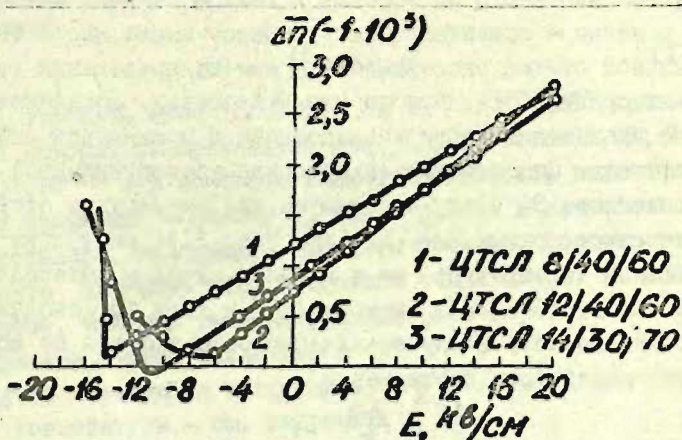


Рис. II. Эффективное двупреломление $\Delta\bar{n}$ в зависимости от интенсивности электрического поля для трех составов керамики ЦТСЛ, обладающих линейным ЭО эффектом /47/.

Материал поляризован в состояние положительной остаточной поляризации ($\div P_r$) - поле $E = 2E_C$ (≈ 30 кв/см). Кривые $\Delta\bar{n}(E)$ сохраняют свою линейность до $+20$ кв/см, а также в отрицательной области электрического поля вплоть до резкого переключения направления поляризации в районе E_C . Следует отметить, что в линейной части зависимости обнаружен очень слабый, но все-таки заметный гистерезис.

ЭО эффектом, близким к линейному, обладает также поляризованная более "сегнетомягкая" керамика (область ромбоэдрической фазы и "тетрагональный район" вне области $BDEC$ на рис. I), но, как правило, уже при весьма небольших полях нарушается линейность функции $\Delta\bar{n}(E)$.

Линейный ЭО эффект, наблюдаемый в сегнетокерамике, является истинным ЭО свойством материала, т.е. изменение эффективного двупреломления $\Delta\bar{n}$ является результатом усреднения линейного ЭО эффекта в каждом домене. Следовательно, доменно - ориентационные процессы имеют место только в начальной стадии эксперимента - при поляризации керамики - и, разумеется, при реполяризации. Последняя обычно не производится при исследовании и применении линейного ЭО эффекта. Подтверждением недоменно-ориентационной природы линейного ЭО эффекта является уже упомянутое отсутствие гистерезиса кривых $\Delta\bar{n}(E)$ (см. рис. II) (не только при комнатной температуре, но и в более широком интервале $(-60^\circ\text{C} \div +60^\circ\text{C}) / 29/$). Течером /40/ к тому же дополнительно показано, что в случае линейного ЭО эффекта не сохраняется линейность соотношения

$$\frac{\Delta\bar{n}}{\bar{s}_3} = \frac{\Delta n}{\delta} \quad , \quad (10)$$

предсказываемого доменно - ориентационной моделью^{х)}. Обнаружен заметный вклад электрострикции в \bar{s}_3 .

х) Соотношение (10) является фактически тем же уравнением (4); в данном случае лишь используется значение деформации в направлении приложенного электрического поля (\bar{s}_3).

С другой стороны, если проверить соотношение (10) для неполяризованной керамики ЦТСЛ I2/40/60, то линейный закон выполняется. Результаты были получены в зависимости от P_z (остаточной поляризации) ввиду большого вклада пьезоэлектрического эффекта в $\bar{\epsilon}_3$ и линейного ЭО эффекта в Δn . Правая сторона (10) для состава ЦТСЛ I2/40/60 не известна (не выращены монокристаллы данного состава), но использование соотношения (10) представляет возможность вычислить Δn для монокристалла на основе результатов измерений на керамике. Это сделано Течером /40/, где получено для монокристалла ЦТСЛ I2/40/60 значение $\Delta n = -0,0033$ (рентгенографические данные $c/a=1,014$ также получены на керамике).

Для количественной оценки линейного ЭО эффекта, по аналогии с монокристаллами, для керамики применяется поперечный линейный ЭО коэффициент χ_c , получаемый из выражения

$$\Delta n = -\frac{1}{2} n^3 \chi_c E. \quad (II)$$

Для составов ЦТСЛ I2/40/60, I4/30/70, 8/40/60, кривые $\Delta n(E)$ для которых изображены на рис. II, χ_c равно 1,09; 1,12; 1,02. 10^{-10} м/в соответственно. Производить количественное сравнение — оценку χ_c для керамики и известных монокристаллов, обладающих эффектом Покеельса (обычно такие данные получают при комнатной температуре) на совсем корректно, так как температура фазового перехода для этих материалов весьма различна, а $\chi_c = f(T)$. Обычно в таком случае пользуются коэффициентом g [м⁴/кул²], мало зависящим от температуры — см. например, в /40/.

Исследованию линейного ЭО эффекта в сегнетокерамике посвящены еще две работы Течера /59, 60/. В последней автором предлагается также устройство, работающее на основе линейного эффекта — измеритель напряжения с оптическим считыванием: в пределах напряжения 0 + 50 в. Светопротекание керамики меняется на 0,9% при изменении напряжения на 1 вольт. Выбор такого типа может найти применение в

условиях, когда нельзя осуществить омические приводы, а вместо них для ввода и вывода результатов применяется волоконная оптика. Материал — керамика состава ЦТСЛ I2/40/60, толщина пластинки — 200 мкм, зазор между электродами — 430 мкм, время срабатывания — 0,5 мсек, что весьма медленно по сравнению с временем срабатывания свободной пластинки из керамики ЦТСЛ I2/40,60 — 40 мсек (в некоторых экспериментах даже около 5 мсек /60/). Настоящее явление объясняется зажатым состоянием керамической пластинки в приборе /60/. Не было обнаружено изменений прозрачности, чувствительности или времени выключения устройства после воздействия $4 \cdot 10^6$ прямоугольными импульсами амплитудой 30 вольт, длительностью 1 мсек. Геометрия прибора в работе /60/ выбирается на основе расчетных результатов Бервальда /61/. Фактически устройство Течера нечто иное, как световой модулятор, для которого расчет геометрии в монокристаллическом исполнении в свое время проведен в работах Каминова, Тарнера /62/ и Чена /63/. Бервальд /61/ впервые рассчитал интенсивность электрического поля в зазоре между электродами, нанесенными на керамику. Все-таки следует указать, что работа /61/ произведена на весьма упрощенной модели (например, не учитывается диэлектрическая нелинейность). Автор в своих расчетах основывается на доменном механизме и светорассеивающих свойствах керамики, физика которых, по крайней мере, к 1969 году еще была не совсем понятна. Следовательно, расчет оптимальной конфигурации ЭО модулятора целесообразно провести на основе более реальной модели. Интересно также и то, что Чену /56/ более подходящей геометрией для построения модулятора представляется соотношение — $l/d \approx 0,75$, в то время как Течеру (по Бервальду) — $l/d > 2$, где l — ширина зазора между электродами, d — толщина керамической пластинки.

Варнадо и Смитом /55/ в качестве материала для построения дупреломляющего фильтра, помещаемого в резонатор лазера на красителях, параллельно с керамикой состава ЦТСЛ

9/65/35 (см. подраздел I, I - б) использовался также состав ЦТСЛ I2/40/60, обладающий линейным ЭО эффектом. При сравнении все-таки обнаруживаются некоторые преимущества керамики, обладающей квадратичным ЭО эффектом, во всяком случае по отношению к прозрачности. Светопропускание образца ЦТСЛ 9/65/35 толщиной 0,4 см - 55%; ЦТСЛ I^o/40/60 - толщиной 0,15 см - 44% (обе пластинки покрыты просветляющим слоем).

В заключение уместно указать на возможность наличия зависимости $\Delta n(E)$, близкой к линейной, в сегнетокерамических материалах, характеризующихся узкой петлей диэлектрического гистерезиса (рис. I - I). Следует работать под смещающим полем в весьма узком (но очень чувствительном) интервале управляющих полей в области линейного отрезка квадратичной зависимости $\Delta n(E)$.

2. Продольный электрооптический эффект

На предыдущих страницах обзора упоминалось о возможностях создания светомодулирующих устройств на основе 90^o-ных доменных переориентаций при использовании конфигурации электродов поперечного ЭО эффекта (т.е. активная, светомодулирующая часть сегнетоэлектрического материала находится в зазоре между непрозрачными электродами /28/). По своей сущности такой элемент работает на основе комбинации поперечной и продольной моды ЭО эффекта и при одном из положений коммутации направления электрического поля и распространения света совпадают.

В 1970 году сотрудники фирмы "Bell Telephone Labs." во главе с Мейтцлером обратились к способу оптической адресации и созданию многослойной системы сегнетокерамика - фотопроводник - прозрачные электроды - электроды для стирания - первых моделей устройств, названных "ferpic" /64/.

Сама идея создания "сандвича" аналогичного типа уже не является новой. Следует вспомнить патент Шаффера /65/

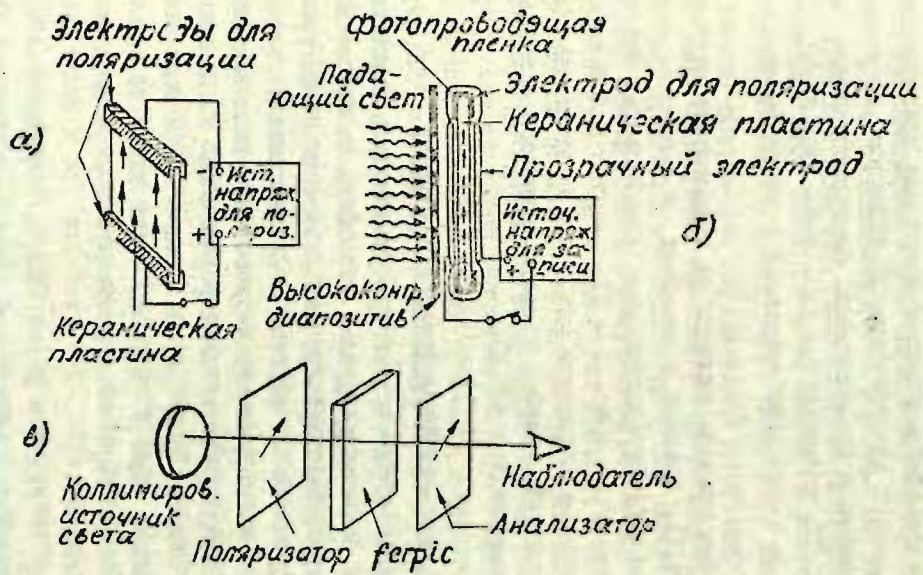


Рис. 12. Принципиальная схема "ferpic" /64/: а) предварительная поляризация пленки; б) запоминание изображения при помощи переориентации доменов в областях, соответствующих светлым участкам диапозитива (в результате переключения электрического поля в системе сегнетокерамика-полупроводник); в) проецирование записанного изображения.

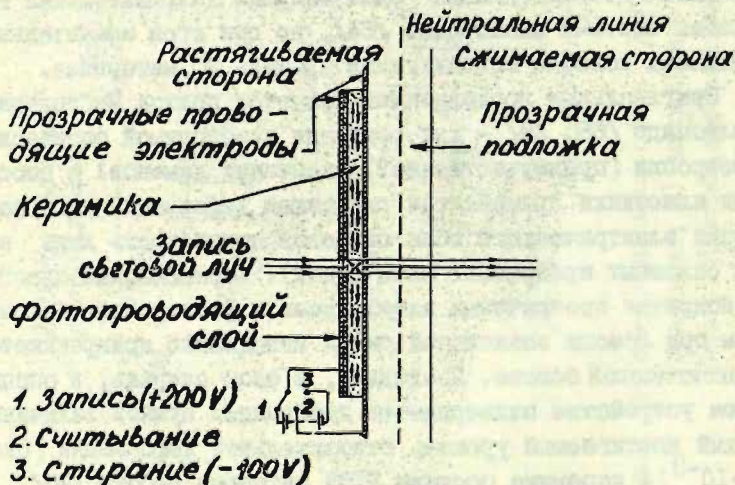
1961 г.), предлагающий элемент для запоминания информации на основе системы сегнетокерамика - фотопроводник, расчет устройства, проведенный Рекуа и Ханлетом /66/ в 1964 году, работу Каминса /67/ о сегнетоэлектрическом запоминающем устройстве с оптическим считыванием (1967 г.) и некоторые другие публикации.

Исходя из физических соображений, для того, чтобы при условиях продольного ЭО эффекта в сегнетокерамике получить изменение эффективного двуупреломления $\Delta\bar{n}$, необходимо иметь в плоскости xy (если свет распространяется по оси z) начальную анизотропию двуупреломления. В первых моделях это было решено предварительной поляризацией керамической пластинки в плоскости xy (см. рис. 12). К сожалению, настоящее простое решение не практично с точки зрения повторной записи и стирания информации - требуется заново поляризовать всю керамическую пластинку после каждого цикла. В дальнейшем, в целях осуществления локального стирания и реализации состояния "восстановления" была введена дополнительная гребенчатая система электродов /64/, но при этом значительно уменьшилась полезно используемая площадь ЭО материала.

Оригинальным продолжением является подход Мефтицлера и Малдонадо /68, 69/ - для создания необходимой оптической анизотропии (преимущественной ориентации доменов) в плоскости пластинки применяется сдвигающая деформация (для наложения электрического поля остается потребность лишь в двух сплошных прозрачных электродах). Керамическая пластинка, покрытая прозрачными электродами и фоточувствительным слоем при помощи эпоксидной смолы неподвижно прикрепляется к плексигласной основе. Последняя, в свою очередь, в специальном устройстве подвергается деформации нужной величины. Высокий достигаемый уровень относительной деформации (около $3 \cdot 10^{-3}$) в керамике состава ПТСМ авторами работы /70/ объясняется структурным фазовым переходом (искажение единичной ячейки вдоль оси деформации) и ферроэластической природой применяемого материала. Уникальной является ано-

мальная восприимчивость доменной структуры к внешним упорядочивающим (электрическим или механическим) полям /70, 71/. Последнее объясняется нахождением исследуемых составов (ЦТСЛ X/65/35, где $6 \leq X \leq 8$) в районе морфотропной границы между ромбоэдрической и тетрагональной фазами (см. фазовую диаграмму на рис. 2), а также полиморфным состоянием вещества /27/. Угол ромбоэдрического искажения, например, для керамики состава ЦТСЛ 8/65/35 составляет лишь 4° /71/. При помощи химического травления дополнительно установлено, что домены в исследуемых составах перекрывают границы зерен (прорастают через несколько зерен), что еще раз доказывает повышенную восприимчивость материала к внешним воздействиям /71/.

На рис. 13 изображено поперечное сечение устройства "ferpic" усовершенствованной конструкции (применена сдвигающая деформация) и принцип записи и стирания информации. Запись (положение переключателя I) производится локально (световым лучом) или в целом (с диапозитива) при амплитуде



° Рис. 13. Поперечное сечение устройства "ferpic" усовершенствованной конструкции /69/.

электрического поля +220 вольт - происходит остаточный поворот доменов, обуславливающий остаточное изменение $\Delta\bar{n}$ в локальных областях керамического материала. Записанная информация сохраняется без потерь энергии (положение 2) и может быть оптически считана в нужное время. Стирание (положение 3) производится при освещении одновременно всей пластинки или локальных областей при синхронном воздействии напряжения противоположной полярности --100 вольт. Величина напряжения зависит от конструктивных особенностей отдельного устройства; в /69/ - керамика состава ЦТСЛ 2/65/35, толщина пластинки - 75 мкм, фотопроводник - слой состава PVK (поливинилкарбазол). Уместно подчеркнуть, что именно возможность селективного стирания и записи информации является важным достоинством системы "ferpic". В работе /69/ дается также основательный технический расчет устройства.

Качественное объяснение продольного эффекта "ЭО памяти" в аспекте доменно-ориентационных процессов (данной моделью успешно объясняется также поперечный эффект "ЭО памяти" - см. раздел I, I-a) впервые подробно проведено в работе Малдонадо и Мейтцлера /69/. В свою очередь, очень наглядным представляется схематический анализ оригинальных результатов /69/, предложенный Лендом и Течером в /37/, а особенно Течером в /40/.

На рис. 14 отображена зависимость эффективного дву-преломления $\Delta\bar{n} = \bar{n}_x - \bar{n}_y$ от величины остаточной поляризации P_z для деформированной сегнетокерамической пластинки. Отрицательное двупреломление соответствует растяжению вдоль оси x, положительное - сжатию вдоль x (см. координатную систему на рис. 15). Точка А на рис. 14 соответствует деформированному состоянию керамической пластинки (перед этим материал находится в термически деполяризованном состоянии). В дальнейшем деформация не снимается, и все коммутирование проводится лишь электрическим полем, прикладываемым при помощи прозрачных электродов. После первого воздействия электрическим полем положительной полярности величина $\Delta\bar{n}$

увеличивается (точка В), а в результате последующих циклов $\Delta\bar{n}$ обратно меняется по кривой BB^I . Аналогичный результат получается и при сжатии вдоль оси x (см. рис. 14). Для объяснения полученных экспериментальных результатов воспользуемся рис. 15.

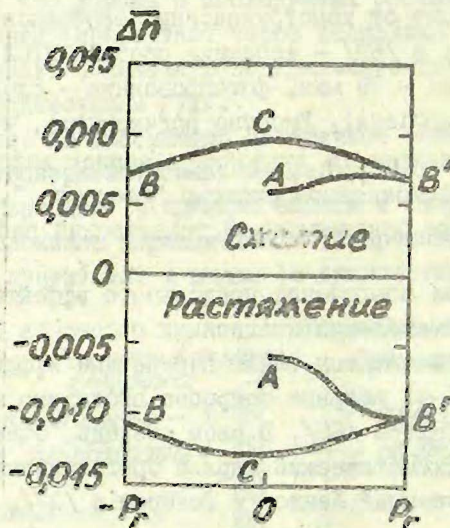


Рис. 14. Эффективное двуупределение $\Delta\bar{n} = \bar{n}_x - \bar{n}_y$ в зависимости от остаточной поляризации P_x для деформированной сегнетокерамической пластинки состава ЦТСЛ 2/65/35; $d = 75$ мкм; деформация - $3 \cdot 10^{-3}$ / 69, 40/.

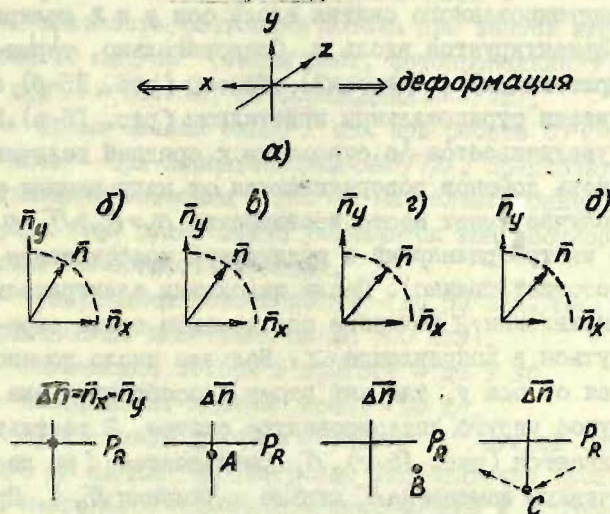


Рис. 15. Схематическое объяснение продольного эффекта "ЭО памяти" /40/:

- система координат для деформированной сегнетокерамической пластинки,
- коэффициенты преломления $\bar{n}, \bar{n}_x, \bar{n}_y$ в плоскости xu и двуупределение $\Delta\bar{n}$ в зависимости от остаточной поляризации P_z для термически деполаризованного недеформированного образца,
- $\bar{n}, \bar{n}_x, \bar{n}_y$ и $\Delta\bar{n}(P_z)$ для деформированной пластинки (растяжение вдоль x),
- $\bar{n}, \bar{n}_x, \bar{n}_y$ и $\Delta\bar{n}(P_z)$ для электрически поляризованного состояния,
- $\bar{n}, \bar{n}_x, \bar{n}_y$ и $\Delta\bar{n}(P_z)$ для электрически деполаризованного состояния.

В результате растяжения керамической пластинки вдоль оси x и упруго индуцированного сжатия вдоль оси y и z полярная ось доменов ориентируется вдоль x . Следовательно, термически деполаризованный (отожженный) образец (рис. 15-б) становится оптически отрицательным кристаллом (рис. 15-в). Коэффициент \bar{n}_y увеличивается по отношению к средней величине \bar{n} , так как часть доменов поворачивается от направления y (но в любом случае имеет место неравенство $n_e > \bar{n}_y > \bar{n}_x > n_o$, где n_e, n_o - экстраординарный и ординарный коэффициенты преломления соответственно). После наложения электрического поля в направлении $+Z$ полярные оси доменов также стремятся повернуться в направлении $+Z$. Большее число доменов поворачивается от оси y , так как этому способствует уже ранее упомянутое упруго индуцированное сжатие. В результате \bar{n}_y увеличивается (рис. 15-г), \bar{n}_x уменьшается (но по абсолютным значениям изменение \bar{n}_x меньше изменения \bar{n}_y). Природа изменения \bar{n}_x и поворота доменов от направления x более сложна /40/. После изменения полярности коммутирующего поля и при уменьшении $+P_z$ домены стремятся поворачиваться от направления $+Z$ в направлении $-Z$. Как известно, переключение доменов на 180° не дает вклада в изменение $\Delta\bar{n}$, чувствительны лишь 90° -ные переориентации. Большинство таких 90° -ных переориентаций осуществляется в направлении оси x , с тенденцией уменьшения натяжения в данном направлении, следовательно, \bar{n}_x уменьшается больше чем \bar{n}_y и $\Delta\bar{n} = \bar{n}_x - \bar{n}_y$ становится еще более отрицательным. Наибольшее число доменов в плоскости xu располагается при $P_z = 0$, следовательно $|\Delta\bar{n}|$ в этом случае имеет максимальные значения (рис. 15-д). При дальнейшем изменении остаточной поляризации в направлении $-Z$ двупреломление при $-P_z$ достигает тех же численных значений, что и при $+P_z$ (рис. 15-г) вследствие симметричной постановки эксперимента. В ходе последующих циклов новых эффектов не наблюдается и $\Delta\bar{n}$ обратимо меняется по направлению стрелочек на рис. 15-д (кривая BB^I на рис. 14).

Коротко о некоторых эксплуатационных характеристиках экспериментальных приборов типа "ferpic":

- плотность светового потока при записи информации около 10 мвт/см^2 (белый свет, фотопроводник *PVK/69/*; также при $\lambda = 514 \text{ мм}$, фотопроводник *CdS/72/*),
- время записи около 1 сек при работе с *PVK/69/*; около 10 мсек - при использовании *CdS/72/*. Предполагается, что в принципе возможна и работа на телевизионных частотах, но при этом существенно уменьшится контрастность и разрешающая способность прибора,
- разрешающая способность - до 50 лин./мм (при толщине керамической пластинки около 100 мкм),
- оптические потери в приборе - до 7 дб,
- коэффициент контрастности ≈ 10 дб,
- срок службы прибора - больше 10^8 циклов переключения /69/, но данный параметр еще недостаточно исследован. Более подробно с техническим исполнением и рабочими параметрами "ferpic" можно ознакомиться в патентной литературе, см., например, /73, 74, 75/; пути оптимизации параметров устройства анализируются в /72/.

Дальнейшим усовершенствованным вариантом "ferpic" являются устройства, работающие в отраженном свете - предложено Малдонадо и Андерсоном /76, 77/. В структуру прибора (см. рис. 13) между керамической пластинкой и фоточувствительным слоем дополнительно вносится мозаика из отражающих металлических ячеек (около 100 ячеек/см), окруженная непроводящей и непрозрачной матрицей. Преимуществами "ferpic", работающего в отраженном свете, являются:

- лучшая разрешающая способность вследствие использования более тонких керамических пластинок (при считывании свет два раза проходит через керамический слой, следовательно, увеличивается длина оптического пути, и при меньших управляющих полях достигим сдвиг фаз на $\lambda/2$),
- оптическая развязка записывающего и считывающего света,
- считывающий свет не проходит все устройство (уменьша-

ются оптические потери) и фотопроводящий слой может быть даже непрозрачным для считывающего луча.

При использовании фотопроводника CdS вместо PVK достигнута скорость записи 100 мксек /76/.

Интересно сообщение Дисабато и Фрезера /172/ о возможности применения системы "ferpic" в качестве быстродействующего устройства для выдачи информации: контрастность 30 : 1 при скорости записи пятна 10 мксек; размер метки - 40 мкм. В работе анализируется взаимосвязь между контрастностью, разрешающей способностью и скоростью переключения. Характеристики прибора сильно зависят от свойств фоточувствительного слоя ($Cd_{1-x}Zn_xS$). Темновое сопротивление для данного материала $> 10^{12}$ ом.см. Необходимая энергия светового потока при записи информации - 16 мдж/см² ($\lambda = 488$ нм; Ar лазер).

Принцип и средства деформирования керамической пластинки модифицированы Лендом и Смитом в /78/. Предлагается устройство, в котором преимущественная ориентация доменов осуществляется в результате деформации самой сегнетокерамической пластинки после приложения электрического воздействия. Хартлинг, Ленд и МакКинней /79/, в свою очередь, предлагают другой вариант - неподвижно закрепить ЭО керамику на прозрачный материал, обладающий сильными пьезосвойствами и деформировать последний (вместо с ним также керамически... слой) при помощи электрического поля.

Устройства типа "ferpic" могут быть использованы в качестве "медленных" (время записи около 100 мсек) устройств для записи, накопления и выдачи информации /72/. Именно невысокое быстродействие, а также неудовлетворительная разрешающая способность (≈ 50 лин./мм) на данное время не позволяют рассчитывать на удачное использование "ferpic" в качестве отдельных узлов в системе оптической (голографической) памяти /80, 175/, например, в качестве формирователя страниц или запоминающей среды. Но с другой стороны, следует отметить, что, благодаря оригинальным функциональным возможностям системы "ferpic", ею заинтересовались как

физики, так и инженеры. Идея "ferpic" излагается почти в любом обзоре о возможностях использования сегнетокерамики в информационной технике (см., например, /20, 173/).

х х х

При использовании электрической адресации не требуется нанесение фоточувствительного слоя на сегнетокерамику, что безусловно ведет к улучшению быстродействия, а также повышению оптической эффективности прибора (отсутствуют потери, вносимые фотопроводником). В данном случае также используется продольный эффект "ЭО-памяти" в механически напряженных сегнетокерамических пластинках, но применяется другой способ адресации, что с точки зрения физики явления ничего нового не вносит.

В /72/ ообщается о световом ключе большой активной площади ($\approx 2 \text{ см}^2$); быстродействие -- порядка 10 мксек; контрастность -- 20 дБ; оптические потери системы -- около 2 дБ. На основе использования двух таких ключей в соответствующей комбинации с призмами Волластона предлагается макет двухступенчатого дефлектора светового луча /72/.

С некоторым успехом применяется также метод матричной х-у адресации -- в данном случае несколько подавлен эффект паразитных наводок /72, 81/ по сравнению с использованием свободных пластинок. Малдонадо в /72/ демонстрируется устройство на 30x30 элементов. Сотрудниками фирмы "Radiation", в частности Робертсом /81/ и Драйком /82/, сообщается о создании матрицы на 128x128 элементов; для адресации применялись стандартные схемы управления на полупроводниках. Но так как используемая керамика ЦТМ 7/65/35 не обладает истинным порогом переключения, все же не удается избежать заметного ухудшения контрастности в течение первых (около 10) циклов переключения, после чего, правда, происходит некоторая стабилизация этого параметра /81/. Робертс /81/, а также Туббо /83/ (в обзорной статье о материалах для голографической записи информации) предполагают, что устройства матричного типа на механически напряженной ЭО керамике могут быть использованы в качестве блоков ввода информации (формировате-

лей страниц) в системах голографической памяти и оптической обработки информации (скорость ввода информации 10^7 бит/сек).

Дрейк /82/ модифицирует порядок подачи напряжения при коммутировании отдельных элементов - состояние "выключено" достигается переходом из $+P_z$ в $P_z = 0$ через $-P_z$, чем достигается меньшая чувствительность состояния "выключено" к импульсам полувыворки. В /82/ излагаются также некоторые другие оригинальные идеи; устройства работают на продольном эффекте "ЭО памяти", но не требуется применение смещающих деформаций. Во-первых, предлагается использовать "моду краевого эффекта" (можно применять для выдачи информации при незначительной расфокусировке оптики на матрицу). Недостатки - невысокая контрастность (около 10:1) и малая светопдача. Иной режим - "мода различных фаз", где отдельный элемент матрицы фактически является фазовым модулятором. Здесь требуется двойная голографическая запись, но отпадает необходимость системы поляризатора - анализатора (контрастность около 35:1). Более подробная информация о возможностях построения формирователя страниц на основе керамики ЦТСЛ, работающей в "режиме различных фаз", дается в работе Дрейка и Клинглера /174/.

Для полноты обзора следует упомянуть работу Алберса и Каплит /84/, в которой обнаружен и анализируется физическая природа продольного ЭО эффекта в термически поляризованных (в направлении, перпендикулярном плоскостям пластинки) образцах керамики $BaTiO_3$ и некоторых составах ЦТС (при этом эффект количественно сравним с эффектом, наблюдаемым на образцах, поляризованных параллельно плоскостям пластинки). Эффект объясняется некоторой преимущественной ориентацией зерен, отличающейся от направления, перпендикулярного плоскостям пластинки, и (или) наличием преимущественных механических напряжений в материале вследствие горячего прессования, механической обработки и поляризования образцов. Интересно, что и по лауэграммам в термически отожженных полированных образцах была установлена некоторая структура

пественная кристаллографическая ориентация. В данном случае вырисовывается своеобразное сходство с монокристаллическими материалами. Например, в работе /85/ японскими учеными излагается природа продольного эффекта "ЭО памяти" в ниобате бария - стронция, в котором оптическая ось ориентирована на 55° относительно больших поверхностей. Продольный эффект наблюдается без смещения полем или механическим напряжением, и именно последнее при анализе в /85/ упоминается в качестве преимущества по сравнению с ЭО керамикой состава ЦТСЛ. С другой стороны, в случае наличия в керамике некоторой преимущественной ориентации уже не справедливо представление о равномерном распределении поляризации в отдельных кристаллитах около направления приложенного внешнего электрического поля. Следует напомнить, что исходя именно из таких соображений, в рамках данного обзора анализировался поперечный ЭО эффект. Очевидно, что в случае наличия преимущественной ориентации вектора поляризации в керамике к проблеме следует подходить более комплексно, учитывая как направление и величину, так и взаимодействие отдельных компонент поляризации.

При соответствующей коммутации в механически напряженной керамике с прямоугольной петлей диэлектрического гистерезиса наблюдается продольный линейный (или близкий к линейному) /72, 29/ ЭО эффект. Исследовался также ЭО эффект в механически напряженных пластинках керамики, обладающей узкой петлей гистерезиса /72, 29/, но оба последних эффекта еще мало изучены и пока представляют меньший интерес также с прикладной точки зрения.

В литературе, например, /72/ имеются сообщения о поперечном эффекте "ЭО памяти" в механически напряженной ЭО керамике. При создании светового вентиля зазор между электродами был ориентирован таким образом, чтобы направление электрического поля в нем составляло 45° по отношению к оси натяжения. Интересно, что при данной конфигурации даже при небольших изменениях остаточной поляризации были получены

сильные изменения Δn (большие по сравнению с вариантом свободной пластинки - обычный поперечный эффект). Из конкретного эксперимента /72/: изменение R_z в напряженной пластинке на 30% меньше; Δn , в свою очередь, на 30% больше (керамика состава ЦТСЛ 6/65/35, толщина пластинки - 100 мкм, ширина зазора между электродами - 100 мкм). Следовательно, в случае деформированной пластинки необходимо меньше энергии для достижения одинакового сдвига фаз, что в принципе является немаловажным фактором при эксплуатации, хотя и, с другой стороны, при этом значительно усложнена конструкция прибора. Обширная информация об экспериментальных результатах исследования поперечного ЭО эффекта в напряженных керамических пластинках и соответствующие выводы даются в работе Малдонадо и Мейтцлера /86/. Исследовались свойства переключения материала ЦТСЛ в ромбоэдрической фазе при различных условиях наложения и взаимодействия электрических и механических полей. Показано, что основной вклад в ЭО эффект обуславливается доменными переориентациями, отличными от 180-градусных.

Для создания линейного ЭО модулятора (поперечный эффект, напряженная керамика), в свою очередь, оптимальной является следующая комбинация - электрическое поле прилагается параллельно оси натяжения /72/. Интересно и то, что в качестве керамического материала использовался ромбоэдрический состав - ЦТСЛ 8/65/35 (как известно, в обычном ненапряженном состоянии выраженными линейными ЭО свойствами обладают лишь тетрагональные составы - область *BDEC* на рис.2). Наличие линейного ЭО эффекта в керамике состава ЦТСЛ 8/65/35, возможно, определяется структурным фазовым переходом из ромбоэдрической фазы в тетрагональную в большинстве зерен в результате механической деформации /70/. Авторами работы /72/ показано также, что при деформации уменьшается диэлектрическая проницаемость сегнетокерамики, следовательно, уменьшается и необходимая энергия при управлении линейным модулятором.

Уместно добавить, что смещение, осуществляемое дефор-

мацией использовано также в ряде работ в качестве экспериментального инструмента при решении отдельных физических проблем, например, при исследовании доменной структуры /87/.

Во всех устройствах, работающих на основе изменения эффективного двупреломления в сегнетокерамике, проанализированных в разделе I, нежелательным сопутствующим эффектом является светорассеяние и деполаризация рассеянного света. С целью уменьшения влияния светорассеяния в общем случае следует уменьшить толщину керамических пластинок, уменьшить размер зерен в материале и работать по возможности при больших длинах волн.

В следующем разделе в качестве основного эффекта будет анализироваться контролируемое электрическим полем светорассеяние.

II. ЭЛЕКТРИЧЕСКИ КОНТРОЛИРУЕМОЕ СВЕТО- РАССЕЯНИЕ

Второй из двух фундаментальных ЭО эффектов в сегнетокерамике - электрически контролируемое светорассеяние - впервые был исследован на основе крупнозернистой (диаметр зерен > 2 мкм) керамики состава ЦТСВ 2/65/35 /21, 28, 31, 32, 48/, а в дальнейшем и в ряде составов крупнозернистой керамики системы ЦТСЛ (например, /27, 39, 94/) с ромбоэдрической структурой. Эффект контролируемого светорассеяния обуславливается зависимостью углового распределения интенсивности рассеиваемого керамикой света от направления и величины поляризации, а также от состояния доменной и фазовой структуры материала. Следовательно, при помощи электрического поля можно управлять интенсивностью света, проходящего через выбранную аппаратуру. Схематически данный эффект, а также элементарная ячейка светомодулирующего устройства, работающего на светорассеяние, проиллюстрированы на рис. 16.

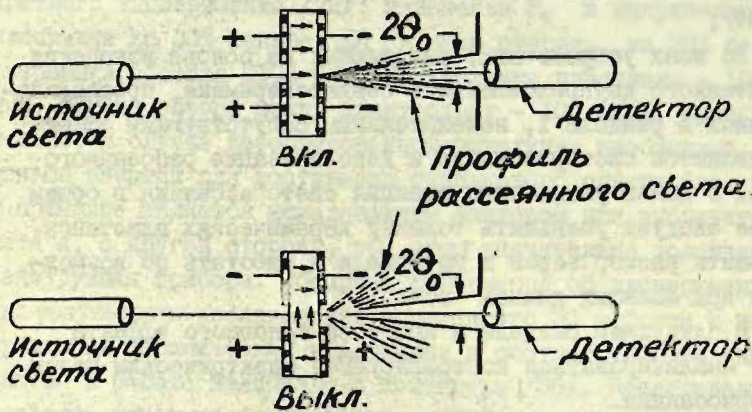


Рис. 16. Схематическая иллюстрация эффекта электрически контролируемого светорассеяния в крупнозернистой керамике состава ЦТСВ 2/65/35 /3I/.

Если полярная ось керамики параллельна направлению распространения света (верхнее положение на рис. 16), то световой пучок, прошедший через активную часть образца имеет незначительное угловое отклонение от начального направления (состояние "включено"). С другой стороны, если вектор поляризации перпендикулярен направлению света, то наблюдается сильно выраженное коническое распределение интенсивности прошедшего светового пучка, и только лишь незначительная часть потока попадает в апертуру 2θ (состояние "выключено" - нижняя схема на рис. 16). Коэффициент контрастности ($I_{\text{включено}} / I_{\text{выключено}}$), а также оптическая эффективность устройства, аналогично случаю контролируемого дву- преломления, зависит от апертуры наблюдения, хотя в данном

случае эта зависимость выражена несколько слабее $/2I/$. Интересно также заметить, что при использовании эффекта сфеторассеяния, как это было показано экспериментально Лендом и Течером в $/2I/$, а также теоретически Бервалдом $/6I/$, наиболее оптимальной геометрией модулятора является соотношение $l/d \approx 0,5$, где l - ширина зазора между электродами, d - толщина образца.

Не вдаваясь в подробное изложение экспериментальных результатов, целеустремленно проведенных уже в ранних работах Ленда и Течера $/2I/$, ограничимся лишь выводами о зависимости углового профиля интенсивности рассеянного света I_p от некоторых параметров материала и условий эксперимента. В общем случае для крупнозернистой керамики профиль I_p становится менее резким и его максимум передвигается в сторону больших углов по отношению к начальному направлению света с увеличением толщины керамической пластинки, уменьшением длины волны и увеличением диаметра зерен (до 5 мкм и больше). При выполнении этих условий представляется возможность работать при больших апертурах с хорошей оптической эффективностью.

В работе $/2I/$ авторами обсуждаются четыре механизма для объяснения светорассеивающих свойств сегнетокерамики:

- 1) рассеяние на нежелательных включениях, структурных и стехиометрических неоднородностях на границах зерен,
- 2) рассеяние света в результате изменения коэффициента преломления на границах зерен,
- 3) релеевское рассеяние на 180° -ных доменных стенках,
- 4) рассеяние на 71° -ных и 109° -ных стенках (в материалах с ромбоэдрической структурой) и 90° -ных стенках (в керамике с тетрагональной структурой).

Все механизмы имеют место в крупнозернистой керамике, в то время как в мелкозернистой преобладают лишь первые два. К тому же, первые два механизма имеют выраженный "технологический" характер, т.е. они не управляются при помощи электрического поля, следовательно, и электрически контролируемое рассеяние, как это показано в ряде экспериментальных

работ, например, /21, 35/, в мелкозернистой керамике выражено значительно меньше.

Модель релеевского рассеяния для объяснения оптических свойств крупнозернистой керамики предложена Неттлетоном /95/. Теорией постулируется, что свет по релеевскому закону рассеивается всеми атомами материала, и суммарное рассеяние при отсутствии какой-либо периодической структуры равно нулю. Однако, благодаря наличию периодически распределенных 180° -ных доменных стенок в керамике, должно иметь место рассеяние, зависящее от ориентации доменных стенок относительно направления распространения света. Максимальное рассеяние предполагается при ориентации 180° -ных стенок (вектора поляризации) перпендикулярно направлению света. Следовательно, теорией Неттлетона как таковой объясняются экспериментальные результаты, изложенные выше в настоящем разделе (рис. 16), а также угловая зависимость рассеяния света, изображенная на рис. 17 - б. В принципе можно объяснить и то, что профиль рассеяния не зависит от величины остаточной поляризации (рис. 17 - а; линия (2) - (3)), а также начальный прирост светопропускания при переходе керамики из ТД состояния в ЭП состояние (рис. 17 - а; кривая (1) - (2)). Но в последнем случае, как это наглядно показано Течером /40/, следует пользоваться сильно идеализированным представлением о соответствующих изменениях в доменной структуре. Теорией Неттлетона не объясняется наблюдаемая экспериментально деполаризация рассеянного света, что, очевидно, определяется многократным рассеянием на 180° -ных доменных стенках и границах зерен. В эксперименте не наблюдается также сильное обратное рассеяние, которое предсказывается теорией релеевского рассеяния. Но, с другой стороны, было бы ошибочно представлять, что Неттлетону не были известны, или им сознательно игнорировались перечисленные несогласия с экспериментом. Просто к тому времени (1968 г.) вообще не существовало какой-либо теории, применимой для описания электрически кон-

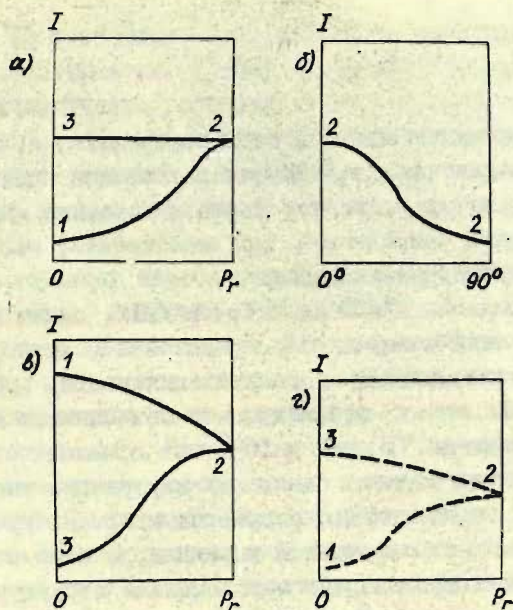


Рис. 17. Светопропускание в зависимости от остаточной поляризации (P_r); продольный эффект рассеяния /40/:

а) для ЦТСВ 2/65/35,

в) для ЦТСЛ 7/65/35,

г) для $BaTiO_3$.

б) Светопропускание в зависимости от ориентации полярной оси по отношению к направлению распространения света для ЦТСВ 2/65/35.

Положению (1) соответствует термически дополяризованное (ТД) состояние, положению (2) — электрически поляризованное (ЭП) состояние, а положению (3) — электрически деполяризованное (ЭД) состояние.

тролируемого рассеяния света в сегнетокерамике, и, как пишется самим автором работы /95/, теоретическое описание сразу реальной модели рассеяния света в керамике являлось бы попыткой весьма безнадежной, но, несомненно, это станет целью будущих теоретических работ.

Как уже предполагали Ленд и Течер /21/, одним из существенных различий между крупнозернистой и мелкозернистой керамикой является сильная деполаризация света, прошедшего через крупнозернистую керамику, что объясняется многократным отражением на 71° -ных и 109° -ных доменных стенках. Существование таких стенок, снижающих внутренние напряжения в отдельных зернах, предсказывается кристаллографической структурой. В мелкозернистой керамике, в свою очередь, в отдельных зернах преобладает монодомкная структура. На основе значительного увеличения количества 71° -ных и 109° -ных доменов Смитом и Лендом в /96/ объясняется наличие сильного рассеяния в области нулевых значений остаточной поляризации (материал - ЦТСЛ 7/65/35, диаметр зерен $\approx 4,5$ мкм, продольный эффект). Настоящие домены действуют как эффективные светорассеивающие центры вследствие существенно отличающихся значений коэффициента преломления у доменных стенок. Упомянутый эффект проиллюстрирован кривой (2)-(3) на рис. 17-в. Но и после анализа и оценки вклада названных выше четырех механизмов рассеяния для объяснения светорассеивающих свойств сегнетокерамики остается много неясного. С одной стороны, можно объяснить возрастание светопропускания в материалах состава, например, ЦТСВ 2/65/35, ЦТСЛ 2/65/35, переходя из ТД состояния в ЭП состояние (кривая (1) - (2) на рис. 17-а. Будем исходить из предположения, что степень рассеяния света зависит от величины среднего изменения коэффициента преломления у доменных стенок. При поляризации домены ориентируются в направлении поля, разность коэффициентов преломления уменьшается по отно-

шению к ТД состоянию, следовательно, светопропускание образца увеличивается. К тому же уместно добавить, что значение эффективного остаточного двупреломления для упомянутых составов стремится к нулю в непосредственной области температуры фазового перехода соответствующего материала /32/, что вообще характерно для многих известных сегнетоэлектриков /176/. Но, с другой стороны, как объяснить аномальный характер светопропускания в крупнозернистой керамике состава, например, ЦТСЛ 7/65/35 /96/ (рис. 17-в)? Заметим, что в данном случае материал в ЭП состоянии (2), и, тем более (что самое интересное) в ЭД состоянии (3), наоборот, рассеивает свет значительно больше по сравнению с ТД состоянием (1). Саланеком (фирма "Xerox") в работе /97/ в свое время сообщалось о температурной зависимости остаточной поляризации (P_z) и эффективного двупреломления ($\Delta\bar{n}$) для горячепрессованной керамики состава ЦТСЛ 8/65/35 (размер зерна ≈ 2 мкм). Показано, что значения величин $\Delta\bar{n}$ и P_z в поляризованных образцах стремятся к нулю при температуре $\approx 85^\circ\text{C}$, в то время как фазовый переход (типа размытого) по кривым $\epsilon(T)$ наблюдается с области $102 - 109^\circ\text{C}$. Данное явление автором объясняется разупорядочиванием доменной структуры при температуре около 85°C , после чего макроскопические P_z и $\Delta\bar{n}$ стремятся к нулевым значениям, в отличие от микроскопической спонтанной поляризации в отдельных доменах. Саланеком также обнаружено, что в ЭП состоянии образцы меньше пропускают свет. Эффект дополнительно не анализируется, так как это в принципе нельзя сделать только на основе модели доменного разупорядочения (приводит к обратному результату - см. выше).

Для решения проблемы рассеяния ценным является цикл работ по исследованию диэлектрических и упругих свойств, а также рентгеноструктурных и микроструктурных особенностей керамики состава ЦТСЛ X/65/35 ($0 \leq X \leq 12$), проведенный группой сотрудников "Bell Telephone Labs". Во всем упомянутом интервале концентраций лантана X (в ат. %) размер элементар-

ной структурной ячейки уменьшается с увеличением X - см. рис. 18 /71/.

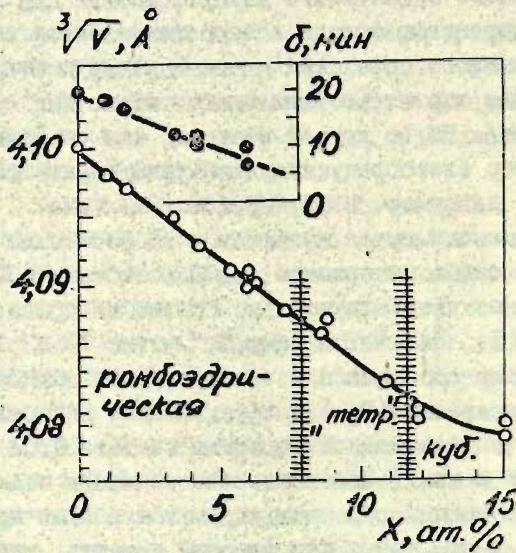


Рис. 18. Размер элементарной ячейки, симметрия и угол ромбоэдрического искажения в зависимости от концентрации лантана X в термически отожженной керамике состава ЦТСЛ $X/65/35$ при $T = 20^\circ\text{C}$ /71/.

В области концентрации лантана $0 \leq X \leq 8$ структура материала - ромбоэдрическая, угол ромбоэдрического искажения уменьшается с увеличением X . В области $6 \leq X \leq 8$ искажение кубической симметрии очень мало, но достаточно, чтобы материал характеризовался сегнетоэлектрическими свойствами /71/. В дальнейшем при $X > 8$ не удается определить изменение ромбоэдрического угла, но установлено уменьшение объема (V) элементарной ячейки; возможно, что меняется и структура образца. Составы с $8 < X \leq 12$ (при $Zr/Ti = 65/35$)

располагаются в области так называемых "смешанных фаз" (см. затрихованную область на фазовой диаграмме системы ЦТСЛ (рис. 2), впервые опубликованной Хартлингом и Лендом в /47/). Но ни авторам работы /47/, ни Мейтцлеру и О'Брайену в /71/ не удалось обнаружить более или менее четкого расщепления либо ромбоэдрических, либо тетрагональных линий при рентгеноструктурных исследованиях на термически отожженных образцах. Кристаллографическая структура для керамики состава ЦТСЛ X/65/35 при $X > 12$ является кубической — см. рис. 2, 18.

Керамика состава ЦТСЛ X/65/35 в области $6 \leq X \leq 8$ характеризуется повышенной чувствительностью к упорядочивающим электрическим или механическим воздействиям (об этом упоминалось раньше в настоящем обзоре), что подтверждается рядом экспериментальных результатов /71/:

- изменение структуры рентгеновских рефлексов (интенсивность и расщепление линий),
- особенности микроструктуры поляризованных образцов — обнаруживается прорастание доменов через границы зерен,
- максимальные значения физических параметров, зависящих от степени доменного упорядочивания (коэффициент электромеханической связи $k_p, \Delta \bar{n}$) — см. и в /47/,
- упорядочивание доменной структуры во время горячего прессования (установлено по измерению термического расширения в направлениях параллельно и перпендикулярно направлению давления),
- анализированная выше возможность создания преимущественной ориентации доменов в нужном направлении при помощи механической деформации /70/ для построения приборов типа "ferpis".

Интересно, что в работе /70/ впервые было обнаружено также наличие структурного фазового перехода при внешнем механическом воздействии — (керамика состава ЦТСЛ 6/65/35) — частичный переход вещества из ромбоэдрической структуры в тетрагональную (или орторомбическую). Последнее специально подчеркивается потому, что в начальных работах, например,

/71/ повышенная чувствительность к внешним воздействиям керамики состава ЦТСЛ X/65/35 ($6 \leq X \leq 8$) объясняется только чрезвычайно малым углом ромбоэдрического искажения кубической структуры и особенностями ромбоэдрической структуры как таковой (имеются 8 возможных направлений спонтанной поляризации, по сравнению, например, с шестью в тетрагональной фазе).

В дальнейшем, в результате основательного исследования ряда упругих и пьезоэлектрических /98/, акустических /99/ и диэлектрических свойств /100/ была окончательно уточнена фазовая диаграмма системы ЦТСЛ X/65/35, где $0 \leq X \leq 13$ /100/. После дополнительного проведения 30 исследований и сопоставления результатов /70, 71, 98, 99, 100/, Мейтцлер и О'Брайен /27/ пришли к выводу, что фазовое равновесие в керамике состава ЦТСЛ X/65/35 ($6 \leq X \leq 8$) принципиально и сильно зависит от состояния поляризации материала. Уже на рис. 8 дается фазовая диаграмма для термически отожженной керамики и там же в тексте излагается значение термина "пенсегнетоэлектричество". Под воздействием упорядочивающего поля материал, в свою очередь, переходит в "полиморфное" состояние /27/, в котором структура отдельного зерна зависит от его ориентации относительно направления поля (ромбоэдрическая, тетрагональная или орторомбическая структура, соответственно). Существование такой полиморфной области доказано пьезоэлектрическими и рентгеноструктурными исследованиями, в частности на основе состава ЦТСЛ 7,2/65/35 /27/. В качестве обобщенной иллюстрации см. фазовую диаграмму для поляризованный керамики ЦТСЛ X/65/35 на рис. 19. В данное время природа пенсегнетоэлектрической области полностью не выяснена. Авторы работ /27, 98, 100/, основываясь на ряде экспериментальных результатов, склонны трактовать ее как антисегнетоэлектрическую (т.е. материал при постепенном изменении структуры от ромбоэдрической в кубическую проходит через область антисегнетоэлектрической фазы - см. рис. 8).

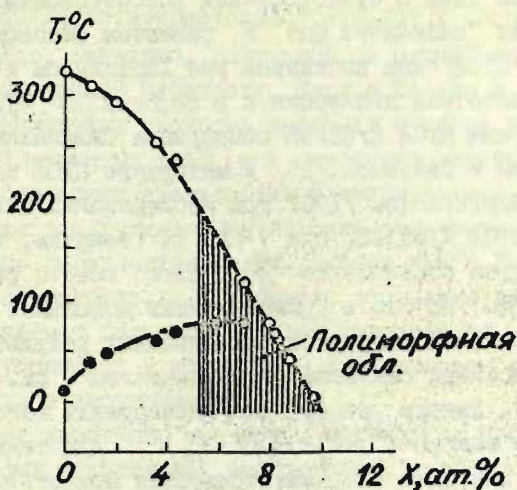


Рис. 19. Фазовая диаграмма для поляризованной керамики ПТСЛ X/65/35 в зависимости от температуры /27/.

- - пьезоэлектрические измерения,
- - по макс. $\text{tg}\delta$, макс. k_p и аномалии пьезоэлектрических констант.

Действительно, k_p и $\Delta\bar{n}$ в этой области стремятся к нулю, петли диэлектрического гистерезиса имеет характерное сужение в средней части, не обнаружена частотная зависимость для диэлектрической проницаемости и температуры фазового перехода /27/. Но имеется и другая версия, имеющая, пожалуй, больше сторонников. Предполагается, что имеет место размытый фазовый переход, модель которого предложена и теория развита в работах Исупова /101/, Бокова и Мильниковой /102/, Смоленского /103/, Фрицберга /104/, Кириллова и Исупова

/105/. Впервые идея о существовании композиционных флуктуаций в области "смешанных фаз" и, размытом фазовом переходе в системе ЦТСЛ была высказана уже Хартлингом и Лендом в /47/. Низкочастотная дисперсия ϵ в области $10^0 - 10^3$ гц в керамике состава ЦТСЛ 8/65/35 обнаружена Саланеком /97/, а также Карлом и Гейзенем /39/ в материале ЦТСЛ 9/65/35 и Волтерсом и Бургтграфом /106/ при исследовании целого ряда составов ЦТСЛ X/55/45, где $7 < X < 14$ (заметим, что здесь несколько другое соотношение $Zr/Ti - 55/45$ вместо ранее применяемого 65/35, но это в принципе лишь дополняет и делает более разнообразной базу экспериментальных результатов исследования проблемы сегнетоэлектричества - см. диаграмму на рис. 2). Авторы работы /106/ обнаружили выполнение квадратичного закона $\epsilon^{-1} = C_1 + C_2(T - T_m)^2$ для температурных областей как выше (параэлектрическая область), так и в некотором температурном интервале ниже (в квазисегнетоэлектрической фазе) T_m , где T_m - температура, при которой значение диэлектрической проницаемости проходит через максимум, C_1, C_2 - постоянные, различные для областей температур выше и ниже T_m . Особенности диэлектрических свойств интерпретируются локальным распределением температур Кюри в полярных микрообластях; ширина кривой распределения определяется концентрацией лантана X в керамике - увеличивается при увеличении X. Волтерсом и Бургтграфом /106/ также предполагается, что Мейтцлеру и О'Брайену в работе /27/ не удалось обнаружить частотную дисперсию ϵ вследствие использования лишь небольшого частотного диапазона при исследованиях (от 120 гц до 10 кгц).

Карл и Гейзен /39/ серьезным аргументом против "анти-сегнетоэлектрической концепции" выдвигает экспериментально полученные значения диэлектрических потерь, которые в сегнетоэлектрической области оказываются меньше, чем в предполагаемой антисегнетоэлектрической, и что, следовательно, не согласуется с известными представлениями. При синтезе в одно-целое понятие о размытом фазовом переходе и

существовании антисегнетоэлектрической и сегнетоэлектрической фазы, очевидно, получился бы случай фазового перехода повышенной сложности. Карл и Гейзен в качестве выхода из положения свойства керамики в ранее упомянутой области "смешанных фаз" (или псевдосегнетоэлектрической области) определяют квазисегнетоэлектрическими, так как эти составы не обнаруживают ни истинно сегнетоэлектрических, ни истинно параэлектрических свойств /39/. Для интерпретации квазисегнетоэлектрического состояния введено понятие ближнего и дальнего порядка поляризации, о чем уже коротко упомянуто в подразделе о поперечном квадратичном ЭО эффекте в настоящем обзоре.

После короткого анализа существующих представлений о некоторых структурных особенностях сегнетокерамики состава ЦТСЛ X/65/35 ($6 \leq X \leq 12$) в принципе можно объяснить аномальный характер рассеяния света, изображенный на рис. 17 - в. Если в ТД состоянии (1) материал обладает "слабыми" сегнетоэлектрическими свойствами (т.е. не существует даже доменной структуры - псевдосегнетоэлектрическое состояние /27/, либо доменная структура слабо выражена и полностью скомпенсирована), то в ЭД состоянии (2) в результате структурного перехода материал становится сильно оптически анизотропным (возрастает Δn), изменение значения показателя преломления на доменных стенках оказывается больше, чем в ТД состоянии, несмотря даже на упорядоченную структуру вследствие поляризования /27, 107/. Дальнейшее увеличение светорассеяния в ЭД состоянии, как это было показано раньше, объясняется разупорядочиванием доменной структуры (появление 71° -ных и 109° -ных доменов) /96/. Здесь уместно добавить, что ТД и ЭД состояния, хотя и соответствуют одной точке на петле диэлектрического гистерезиса, в настоящем случае характеризуются принципиально различной доменной структурой вещества.

Интересная экспериментальная работа с последующим анализом полученных результатов на основе крупнозернистой керамики состава ЦТСЛ 7/65/35 в целях дальнейшего

уточнения механизма рассеяния света проделана одним из соавторов работы /96/ Смитом в /108/. Из ряда результатов по измерению макроскопической деформации, поляризации, светопропускания и качественного рентгеноструктурного анализа, автор предполагает, что структурный переход в отдельных зернах действительно имеет место, но лишь в одну "вторичную" фазу (в данном случае - тетрагональную), заключенную в матрицу "первой" (здесь - ромбоэдрической) фазы. Количество "вторичной" фазы зависит от величины остаточной поляризации P_z и имеет максимальное значение в ЭД состоянии (при $P_z = 0$). Предполагается, что прирост количества "вторичной" фазы при $P_z = 0$, стимулируется механизмом, снимающим внутренние напряжения (аналогично 71° -ным и 109° -ным доменным стенкам). Наибольшим количеством "вторичной" фазы в керамике в ЭД состоянии объясняется и повышенное светорассеяние. Для иллюстрации рис. 20, где показана почти линейная зависимость между изменением объема (получено из результатов измерения макроскопической деформации) и оптической плотностью. Уменьшение объема объясняется увеличением количества тетрагональной фазы, характеризующейся меньшим объемом элементарной ячейки по сравнению с ромбоэдрической структурой.

В итоге Смитом еще раз доказывается справедливость представления о структурном переходе в керамике состава ЦТСД X/65/35 ($6 \leq X \leq 8$), но подвергается сомнению концепция полиморфизма /27/, предсказывающая одновременное сосуществование более чем двух кристаллографических структур.

Природа контролируемого светорассеяния в керамике состава ЦТСД исследована и в ряде новейших работ. Малдонадо и О'Брайеном в /109, 110/ идея полиморфизма развивается дальше. ЭО керамика состава ЦТСД X/65/35 подразделяется на две группы ($X < 6$ и $X > 6$), в пределах которых материал характеризуется нормальными и аномальными светорассеивающими свойствами соответственно. Ранком и др. /111/

на основе ряда диэлектрических и пьезоэлектрических измерений исследуется сегнетоэлектрическая природа и характер фазового перехода в керамике состава ЦТСЛ 7/65/35 в зависимости от размера зерен (в интервале диаметра зерен $I - 5$ мкм).

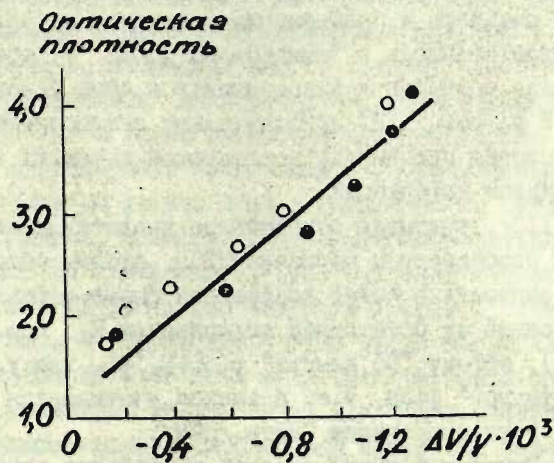


Рис. 20. Корреляция между оптической плотностью и изменением объема при различных значениях величины остаточной поляризации для керамики состава ЦТСЛ 7/65/35 /108/.

Кхалафаллой и др. /112/ изучаются аномальные свойства светорассеяния в крупнозернистой (диаметр зерен около 6 мкм) керамике состава ЦТСЛ X/65/35, где $X \geq 7$. Применяется оригинальная экспериментальная методика (узлы из волоконной оптики; половинный угол детектора при измерениях профиля рассеяния - $1,7^\circ$), а также оригинальные условия поляризования материала. Интересно, что получены и оригинальные результаты. Например, обнаружено, что рассеивающие свойства для керамики составов ЦТСЛ 7/65/35 и ЦТСЛ

8/65/35 существенно отличаются. Существование этого эффекта ранее не предполагалось. В настоящем обзоре эти результаты анализироваться не будут, поскольку при анализе была бы заново внесена неясность и неопределенность в некотором смысле в установившиеся представления об эффекте светорассеяния в керамике состава ЦТСЛ, изложенные выше. Возможно, что на полученные авторами работы /112/ результаты существенно повлияли и особенности получения материала (керамика изготовлялась в "Honeywell Inc."), оригинальная подготовка образцов к эксперименту и сами условия эксперимента. В работе /112/ дополнительно анализируются оптимальные условия применения исследуемой керамики в устройствах для выдачи информации.

Ленд /113/, учитывая современные представления о структурных особенностях керамики ЦТСЛ, вполне обоснованно предлагает записать в более конкретной форме эффект "ЭО памяти", зависящий от остаточной поляризации P_z (см. подраздел I, I - а): эффект "ЭО памяти" = $f(P_z, y)$, где y - количество "вторичной" фазы, т.е. в записи учитывается структурный переход в интерпретации Смита /108/.

Кеве и Энисом фазовый переход и свойства некоторых составов керамики ЦТСЛ X/65/35 (X = 8; 9) интерпретируются на основе двухфазной модели /114, 54/, имеющей большое сходство с концепцией квазисегнетоэлектричества /39/. Фаза α является оптически изотропной, недвупреломляющей; фаза β , наоборот, двупреломляющей, сегнетоэлектрической (ферроэластической). Мишелем и Сисиньяно /87/ для исследования физически комплексной структуры керамики ЦТСЛ - конкретно ЦТСЛ 8/65/35 (крупнозернистый - диаметр зерна 4 - 5 мкм, и мелкозернистый - диаметр зерна около 1 мкм, материал) - применялся прямой метод наблюдения на сканирующем электронном микроскопе. Данный метод предпочтительнее по сравнению с обычным исследованием на поляризационном микроскопе ввиду значительно большей разрешающей способности. При исследовании доменной структуры на химически травленных образцах применялась оригинальная экспериментальная техни-

ка получения ЭП, ЭД и ТД состояний в отдельных областях одного и того же образца. Границы зерен определялись при помощи термического травления. В ЭП состоянии обнаружена регулярная, сильно ориентированная, ламинарная доменная картина, в ЭД состоянии — доменная структура нерегулярна, хаотически распределена, в ТД состоянии — доменная структура не обнаружена. Но, с другой стороны, проведенные в этой же работе /87/ эксперименты по генерации второй гармоники выявили нецентросимметричную структуру в ТД состоянии материала. Последнее как бы подтверждает концепции слабополяризованных микрообластей, предложенную Карлом и Гейзенем /39/, а также сегнетоэлектрического состояния /27/, но противоречит представлению о кубической структуре в α фазе по теории Кеве и Энниса /54/. Мишель и Си — синьяно, однако, не исключают возможность интерпретации результатов по генерации второй гармоники существованием в керамике в ТД состоянии отдельных зерен с почти упорядоченной доменной структурой (такие зерна наблюдались авторами в образцах ЦТСИ 8/65/35 и их существование объяснялось наличием локальных механических или электрических напряжений). Следовательно, в дальнейшем нужно еще более тщательно поставить эксперимент в целях однозначной интерпретации результатов. Хардиман и др. /115/, в свою очередь, для исследования доменной структуры в модифицированной керамике состава ЦТС предлагают использовать электронную микроскопию на прохождении при одновременной ионной бомбардировке образца в области малых углов. Авторы /115/ считают, что именно этот метод может дать много дополнительной информации при изучении природы рассеяния света в сегнетокерамике.

Коженом /116/ ЭО сегнетокерамика рассматривается как диэлектрик со случайно распределенными оптическими неоднородностями. На основе такой модели анализируется многократное рассеяние света в материале и получается, что максимум интенсивности рассеянного света расположен в области малых углов по отношению к направлению распространения света и зависимость интенсивности света от длины волны аналогична

рассчитанной по теории Релея - Ганса для мелких частиц. Отдельными частицами, очевидно, в данном случае являются домены различного размера и различного типа. Было проведено сравнение теоретических результатов с экспериментом - анализировалась угловая зависимость интегральной интенсивности света, проходящей через образец состава ЦТСЛ 7/65/35 (толщина пластинки - 250 мкм; средний размер зерен - 5 мкм). При теоретическом получении зависимостей, аналогичных экспериментальным, Кокеном показано, что в ЭД состоянии средний размер центров рассеяния увеличивается примерно в два раза ($\approx 3,0$ мкм) по сравнению с ТД состоянием ($\approx 1,8$ мкм). В ЭП состоянии центры рассеяния еще больше, что, конечно, качественно согласуется с имеющимися и изложенными ранее представлениями о доменной структуре в исследуемой сегнетокерамике. Настоящей теорией не объясняется инверсия интенсивности рассеянного света в ЭП и ЭД состояниях по отношению к ТД состоянию: как было показано, данную аномалию нельзя объяснить исходя только из представлений о доменной картине, надо учитывать и структурный фазовый переход (полиморфизм или индуцирование "вторичной" фазы). Недостатком теории Кокена является и то, что в ней не учитывается такой важный фактор, как ориентация (направление) поляризации.

Одна из наиболее удачных теоретических моделей механизма рассеяния света в сегнетокерамике и в некоторых других рассеивающих материалах (например, жидких кристаллах) предложена Делизой и Сеймуром /117/ ("*Philips Laboratories*"). Для нахождения функции распределения интенсивности рассеянного света используется геометрооптическое приближение. Функция распределения описывает влияние изменения величины показателя преломления на доменных стенках на падающий коллимированный пучек света. Полное рассеяние, вызываемое N доменными стенками, получается при помощи N - кратной автосвертки функции распределения интенсивности. Следовательно, степень рассеяния определяется двумя параметрами: N - число доменных границ, пересекаемых

падающим пучком света, Δ - интервал изменения разности показателей преломления для двух доменов. Сравнение теоретических результатов с экспериментальными, полученными на образцах состава ЦТСЛ 7/65/35 и ЦТСЛ 8/65/35 дает удивительно хорошее согласие. Учитывается состояние поляризации в материале, предсказывается деполяризация рассеянного света, можно рассчитать профиль рассеяния света в зависимости от толщины образца и длины волны падающего излучения. Одним из немногих недостатков теории является сделанное авторами приближение, согласно которому не учитываются эффекты дифракции. При анализе и сопоставлении свойств нескольких светорассеивающих сред в [117] указывается на необходимость получения более высоких значений светопропускания сегнетокерамики в состоянии "выключено" (ЭП состояние) в целях увеличения коэффициента контрастности при использовании в устройствах. Действительно, при переходе из ТД состояния, как это было показано выше в настоящем обзоре, обнаруживается заметное уменьшение светопропускания образцов, например, для керамики состава ЦТСЛ X/65/35, где $6 \leq X \leq 8$, см. на рис. 17 - в.

Ценным достоинством работы Делизи и Сеймура является предсказание характеристик рассеяния гипотетических сред, которые можно было бы эффективно применять в индикаторах прямого видения. Для образца керамики состава ЦТСЛ 7/65/35 толщиной $d = 325$ мкм при $\lambda = 540$ нм в ТД состоянии экспериментальный профиль рассеяния согласуется с теоретическим при значениях $N = 300$ и $\Delta = 0,001$ (параметры достоверно количественно соответствуют представлению о пенсагнетозлектрическом состоянии вещества - размер полярной микрообласти со слабыми сегнетоэлектрическими свойствами d/N около 1 мкм). Для другого состава - ЦТСЛ 8/65/35 ($d = 250$ мкм, диаметр зерен около 4,5 мкм; $\lambda = 488$ нм) ЭП состоянию соответствует $N = 60$; $\Delta = 0,006$, ЭД состоянию - $N = 120$; $\Delta = 0,008$, что также количественно согласуется с представлениями о доменной структуре в соответствующих физических состояниях материала. С другой стороны, профиль рассеяния для керамики даже в ЭД

состояния сильно отличается от закона Ламберта (близко к такому закону рассеивает, например, белая бумага). Для получения профиля рассеяния по закону Ламберта авторы работы /117/ рассчитали, что керамика при $\alpha = 250$ мкм и размере домена ≈ 2 мкм должна бы иметь $N = 120$; $\Delta = 0,1$. Для проверки расчета был создан моделированный материал из кристаллов кальцита и было получено хорошее согласие экспериментальных данных с представлениями теории. Моделированный материал оказался значительно более сильным рассеивателем (даже сильнее матового стекла) и весьма точно подчинялся закону Ламберта. Следовательно, такой расчет стимулирует поиск и открывает дверь новым высокоэффективным материалам для широкоугольных индикаторов.

Алберсом и Каплитом в работе /84/ исследовалось именно рассеяние света на большие углы в образцах керамики титаната бария в зависимости от плотности материала. Сразу уместно добавить, что поры, количество которых увеличивается в малоплотной керамике, рассеивают проходящий свет и приводят к значительному ухудшению прозрачности материала. Из рис. 2I видно, что рассеяние на большие углы сравнительно интенсивнее для менее плотной керамики, а для керамики плотность 95% от теоретической фактически весь проходящий свет рассеивается (рис. 2I - а), к тому же наблюдается интенсивное рассеяние в обратном направлении. С увеличением плотности материала появляется и компонента нерассеянного света (рис. 2I - б, в). Обнаружено, что рассеяние света на большие углы хорошо описывается зависимостью $\cos^2 \theta$, где θ - угол рассеяния по отношению к начальному направлению распространения света. Также установлено, что рассеянный свет полностью деполаризован, следовательно, представляется возможность экспериментально отделить компоненту нерассеянного света. Зависимость $\cos^2 \theta$ находится в согласии с классической теорией рассеяния на частицах и позволяет сделать вывод, что поры в керамике рассеивают свет изотропно в количественном согласии с этой теорией. Прежде анали-

взрванные результаты работы /84/ относились к ТД состоянию керамики, т.е. к светорассеянию, управляемому технологическими факторами получения материала. После воздействия электрическим полем амплитудой $E \approx 3 E_c$ в режиме продольного эффекта установлено, что зависимость $\cos^2 \theta$ сохраняется, рассеянный свет также полностью деполяризован, уменьшилась лишь его интенсивность (рис. 22). Настоящий

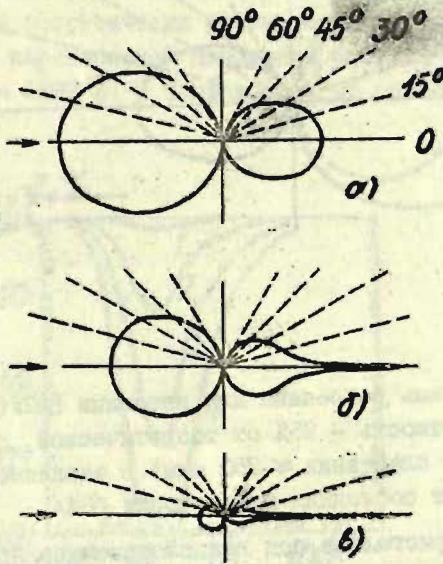


Рис. 21. Экспериментально определенные профили рассеяния для керамики $BaTiO_3$ /84/:

- а) плотность - 95,0%,
- б) - 97,6%,
- в) - 99,1% от теоретической.

эффект объясняется в рамках той же элементарной теории рассеяния при учете изменения показателя преломления сег-

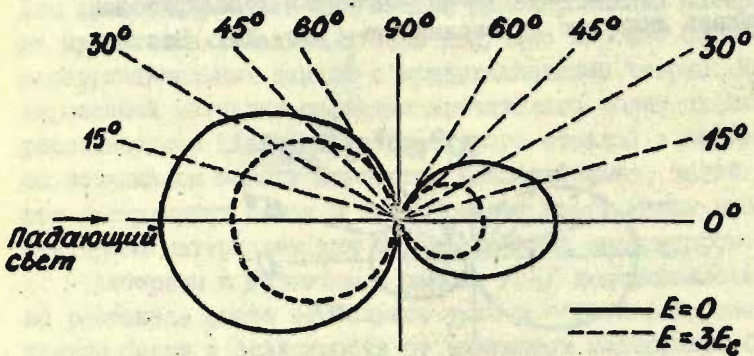


Рис. 22. Профиль рассеяния для керамики $BaTiO_3$ (плотность - 95% от теоретической, толщина пластинки ≈ 250 мкм) в зависимости от состояния поляризации /84/.

нетоэлектрических кристаллов под воздействием поляризующего поля. Зависимость интенсивности рассеянного света от амплитуды электрического поля при циклической переполаризации керамики, наблюдаемая в определенной апертуре ($\pm 20^\circ$ в /84/), имеет графическое отображение типа "бабочки"; в ЭД состоянии светопропускание имеет максимальные значения (см. рис.17-г). Рассеяние на малых углах, о чем говорилось выше при анализе свойств керамики состава ЦТСЛ, и что обуславливается доменной структурой материала, в $BaTiO_3$ не наблюдалось, так как оно, очевидно, подавлено рассеянием на порах. Действительно плотность керамики $BaTiO_3$ в работе /84/ 99,1% от теоретической, а для керамики состава ЦТСЛ - около 99,9% и того

больше.

Для того, чтобы более наглядно почувствовать зависимость оптического качества керамики от размера и концентрации пор в единичном объеме материала, уместно кратко изложить результаты теоретической работы Эрнети и Штоккера /118/. Исходные положения этих авторов аналогичны представлениям Алберса и Каплит /84/ - поры, являющиеся центрами рассеяния, заключены в матрицу из зерен керамики. Свет рассеивается по закону Ламберта вследствие разницы показателей преломления для пор и зерен материала. На рис. 23 представлена теоретически рассчитанная зависимость светопропускания керамической пластинки состава ЦТСЛ (толщина 0,25 мм; $\lambda = 5893 \text{ \AA}$) в зависимости от диаметра пор при раз-

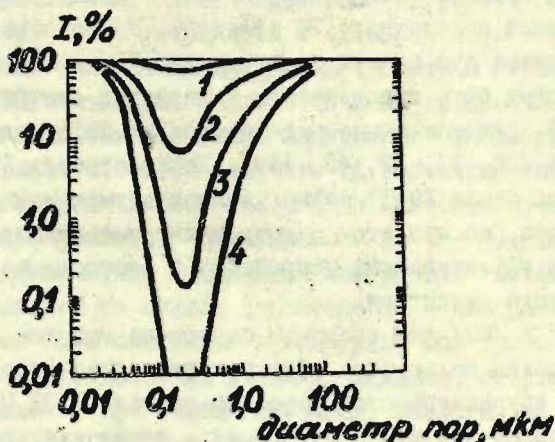


Рис. 23. Светопропускание керамики ЦТСЛ в зависимости от диаметра пор при различных плотностях материала; толщина образцов - 0,25 мм /118/;
1) - 99,99%, 2) 99,90%, 3) 99,75%,
4) 99,50% от теоретической плотности.

личной плотности материала. Видно, что для керамики плотностью меньше 99,75% от теоретической, светопропускание критически уменьшается, особенно если в материале преобладают поры диаметром около 0,23 мкм (должно наблюдаться рассеяние селективного характера). Количественного экспериментального подтверждения полученная зависимость не находит (по известным литературным данным), так как модель имеет много отступлений от реальной системы, которые здесь не оговариваются, но качественно такое поведение светопропускания понятно.

Элементарная ячейка светорассеивающего устройства на основе крупнозернистой керамики была изображена на рис. 16. Используется изменение профиля рассеяния в зависимости от ориентации вектора поляризации в зазоре между электродами (конфигурация поперечного ЭО эффекта). Устройства на основе таких ячеек при помощи индивидуальной или матричной адресации могут быть использованы в качестве световых ключей и вентиляей, для запоминания и демонстрации информации в двоичном коде /28, 31, 32, 48, 119/. Контрастность (в начальных макетах около 10:1) можно увеличить уменьшением апертуры детектора, но при этом одновременно уменьшается также оптическая эффективность устройства и соотношение сигнал/шум на выходе детектора.

Дрейк в /82/ для создания одного из макетов формирователя страниц пользуется эффектом рассеяния (продольный эффект) в крупнозернистой керамике состава ЦТСЛ 7/65/35 (диаметр зерна > 4 мкм). Адресация - матричная, при помощи электрического поля. Получено однородное по площади, но невысокое значение коэффициента контрастности - 5:1 (толщина керамической пластинки - 250 мкм). Автор полагает, что коэффициент контрастности удастся повысить увеличением толщины пластинки до 400 - 600 мкм и увеличением диаметра зерен (> 6 мкм). Но, с другой стороны, очевидно, увеличатся и

оптические потери в системе.

Сотрудниками "Sandia Laboratories" Смитом и Лендом предлагается отображающее устройство, названное "cerampic", работающее на основе крупнозернистой керамики в режиме продольного рассеяния /96, 120, 121/. "Cerampic" является четырехслойным "сендвичем" - пластинка из крупнозернистой керамики (например, ЦТСЛ 7/65/35, диаметр зерна около 4,5 мкм, толщина - 375 мкм, диаметр диска - 25 мм) - фоточувствительный слой (поливинилкарбазол-РВК) - прозрачные электроды (In_2O_3) на обеих больших поверхностях /96/. Способ адресации - оптический, лучем He-Ne лазера ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$), угловая апертура детектора - 2° . Информация записывается на основе различия светорассеивающих свойств в ЭП и ЭД состояниях (см. выше в настоящем разделе). Сначала при освещении всего устройства и одновременном воздействии электрическим полем соответствующей амплитуды керамика приводится в ЭП состояние. После подачи на прозрачные электроды напряжения противоположной полярности (амплитуда подбирается из расчета, чтобы получить ЭД состояние материала) возможна локальная запись информации лазерным лучем (можно, конечно, одновременно, проецировать на "cerampic" и целую картину - диапозитив. Записанная информация "запоминается" сегнетокерамикой на нужное (практически - неограниченное) время, может быть оптически просмотрена при прямом наблюдении или проецированием на экран и, наконец, стерта локально или полностью при помощи операции, аналогичной подготовке устройства для записи.

Преимуществами системы "cerampic" (по сравнению с "ferpic") являются: менее сложная конструкция - не требуется система поляризатор - анализатор (уменьшаются оптические потери в системе), наличие смещающих электрических или механических напряжений; можно использовать поляризованный или неполяризованный, белый или монохроматический свет; не столь критичными являются неоднородности по толщине керамической пластинки (легче получить изотропные значения контрастности и разрешающей способности). Но, с

другой стороны, не следует забывать, что в настоящем случае запись информации не является фазовой (как при использовании контролируемого двупреломления), а именно фазовая запись является более современной и перспективной для информационной техники. Контрастность около 100:1, разрешающая способность - 40 лин/мм, оптические потери в устройстве в ЭП состоянии керамики - 7 дБ, быстродействие ограничено фотопроводником состава *PVK*. Пути увеличения быстродействия те же, что и для "*ferpic*" - использование фотопроводниковых слоев состава *CdS* или *Cd_{1-x}Zn_xS* /51, 52/. Характеристики "*cerampic*" по сравнению с экспериментальными параметрами для устройств хранения и отображения информации другого типа анализируются также в работах /20, 122/.

В целях выявления истинной скорости переключения (переполаризации) самого кристалла, а не устройства, Реди и Бриндой /123/ была исследована керамика состава ЦТСЛ 7/65/35 в режиме продольного рассеяния (размер зерна около 2 мкм, толщина пластинок - 250 + 500 мкм). Материал может быть переведен из состояния минимального светопропускания в состояние максимального светопропускания за время около 5 мксек. Но при этом надо значительно увеличить переключающее напряжение - до 75 кв/см (для сравнения, при I сек - только 12 кв/см).

Малдонадо и Фрезером при создании индикаторов для медленно сканирующих графических проекционных устройств на основе керамики состава ЦТСЛ в систему "*cerampic*" добавлен еще один фоточувствительный слой (симметризация структуры) в целях повышения разрешающей способности /124/. В качестве фотопроводника использована пленка *Cd_{1-x}Zn_xS*; ее состав подбирается таким образом, чтобы максимум фоточувствительности приходился на 441,6 нм, что соответствует синей линии *He-Cd* лазера. Селективная фоточувствительность пленки обуславливает возможность выборочного стирания, а также одновременно считывания и записи (для считывания используется ксеноновая лампа). При использовании керамических

пластинок состава ЦТСЛ 8/65/35 толщиной $100 \div 250$ мкм (диаметр зерна $4 + 5$ мкм) получен удовлетворительный коэффициент контрастности (5 : 1) даже в условиях применения устройства в качестве слайда для обычного 35 - мм проектора (активная площадь керамики около $1,5 \text{ см}^2$). Это важно для разработчиков устройств, поскольку система проецирования с большой яркостью весьма дорога (необходимость применения дуговых ламп). Некоторые другие характеристики прибора: время записи элемента - 500 мксек, частота следования - 500 гц, необходимая мощность лазерного излучения для записи - 1 мвт, разрешающая способность > 12 лин/мм. В работе /124/ анализируется влияние свойств основных составляющих компонент прибора (керамики и фотопроводника) на эксплуатационные характеристики устройства (приводится эквивалентная схема прибора при одновременной записи и считывании).

Группой японских исследователей из "Nippon Electric Co." разработан светорассеивающий прибор для индикаторов с большим экраном /125/. Структура прибора изображена на рис. 24. Сегнетокерамическая пластинка состава ЦТСЛ (диаметром 20 мм и толщиной 300 мкм) с одной стороны покрыта полупрозрачным электродом из золота; на противоположную поверхность нанесены отражающие электроды - мозаика алюминиевых островков с линейным размером 200 мкм, толщиной около 1 мкм и шагом 250 мкм, изолированных между собой высокоомным непрозрачным слоем вещества на основе сульфида. Далее располагается слой фотопроводника из селенида сурьмы, а на нем - другой электрод из золота. В опытном приборе мозаика состоит из 80×80 элементов. Структура этого прибора напоминает устройство "ferpic", работающее в отраженном свете /76, 77/ - см. подраздел I, 2 настоящего обзора. Прибор позволяет преобразовать луч записи - стирания, имеющий низкую световую интенсивность в высокоинтенсивный луч света, допускающий проекцию на экран. При записи на электроды подается импульс амплитудой 250 вольт, длительность - 0,1 сек.

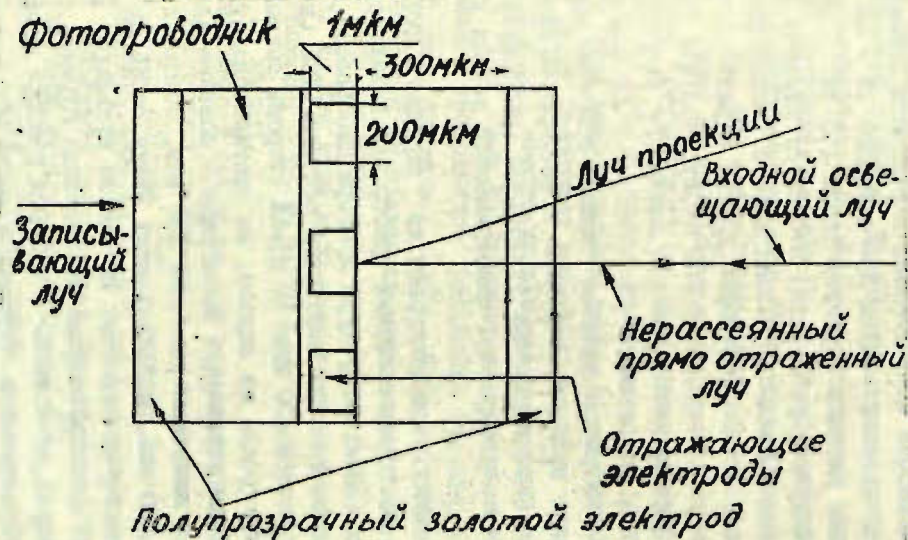


Рис. 24. Структура светорассеивающего прибора фирмы "Nippon Electric Co" /I25/.

Устройство обладает "памятью", также позволяет считывать информацию непосредственно в процессе записи; возможно осуществление режима произвольной выборки. Быстродействие ограничивается инерционностью фотопроводника.

Наибольшие значения коэффициента контрастности в устройствах, работающих на основе эффекта продольного рассеяния в сегнетокерамике, достижимы, разумеется, при переключении из ТД состояния (1) в ЭД состояние (3) (обычно в приборах, проанализированных выше - из ЭП состояния (2) в (3)) - см. рис. 17 - в ТД состоянии керамика характеризуется также значительно лучшим светопропусканием (по сравнению с ЭП состоянием), что желательно при создании устройств (уменьшаются оптические потери в положении "выключено"). Но, с другой стороны, переход в ТД состояние - процесс весьма медленный, т.к. необходимо нагревать керамику выше температуры Кюри. Система, действующая в таком режиме все-таки разработана и предложена Малдонадо и О'Брайеном /109/, также запатентована Малдонадо в /136/. Устройство создано на основе крупнозернистой керамики состава ЦТСЛ X/65/35, где $X = 7 + 8$, диаметр зерен > 4 мкм, толщина пластинки ≈ 175 мкм, размер активной площади керамической пластинки $2,5 \times 2,5$ см); в качестве фотопроводника использована пленка CdS , запись $He-Cd$ лазером. Применены прозрачные электроды In_2O_3 , при помощи которых к тому же осуществляется и перегрев материала через точку Кюри при стирании информации. Время "стирания" - около 10 сек, рассеиваемая мощность - до 2 ватт. При записи информации необходимо предварительное переключение в ЭП состояние, а только потом в ЭД состояние, следовательно, требуется применение двух последовательных электрических импульсов различной амплитуды и полярности. Время записи - порядка 10 мксек, контрастность около 20 дб.

Еще одна разновидность создания устройств на основе крупнозернистой керамики состава ЦТСЛ X/65/35, но с малой концентрацией лантана ($X < 6$), предложена Малдонадо и О'Брайеном в /110/. Настоящая керамика максимально рассеивает свет

в ТД состоянии и является светопропускающей в ЭП состоянии (см. выше в настоящем разделе и рис. I7 - а), т.е. имеет место инверсия уровней оптической плотности по отношению к эффекту, использованному в /I26/. С конструктивной точки зрения оба устройства принципиальных различий не имеют. Некоторые эксплуатационные характеристики - контрастность 5 : 1 (при половинном угле апертуры детектора - 20°), оптическая эффективность в открытом положении (ЭП состояние) - 58% разрешающая способность - около 40 лин/мм, время стирания информации - несколько секунд. Преимуществом настоящего устройства является широкое угловое распределение интенсивности рассеянного света в ТД состоянии, использованием которого авторы работы /II0/ в дальнейшем полагают увеличить разрешающую способность устройства, а также повысить контрастность изображения, сохраняя к тому же возможность широкоапертурного проецирования (наблюдения).

В качестве некоторого резюме к настоящему разделу следует отметить, что устройства, работающие на основе эффекта светорассеяния (особенно продольного), в сегнетокерамике характеризуются рядом преимуществ относительно аналогичных систем, работающих на основе контролируемого дупреломления: менее сложная конструкция прибора, возможность использования прибора при больших углах наблюдения, большая однородность контрастности по используемой площади и некоторые другие. В последних работах успешно решаются проблемы повышения контрастности и уменьшения оптических потерь в системе в "открытом" положении. Также, что очень важно, в основном выяснена физическая природа рассеяния света в сегнетокерамике (в частности, в составах ЦТСЛ). С другой стороны, устройства, работающие на основе дупреломления, характеризуются более высокой разрешающей способностью, и возможностью получения фазового и цветного изображения.

Так как светорассеивающими свойствами в основном обладает крупнозернистая керамика, не случайно, что в ряде новейших технологических работ повышенное внимание уделяется получению керамики именно с большим диаметром - 3-10

мкм (см., например, /130, 131, 132, 133/).

III. ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ РАСSEЯННОГО СВЕТА

Уже в предыдущем разделе при анализе эффекта свето-рассеяния указывалось, что прошедший через керамику рассеянный свет сильно деполаризован. Поскольку объектом изучения являлась зависимость профиля интенсивности рассеянного света от состояния поляризации вещества (в крупнозернистой ЭО керамике с "памятью"), то система скрещенных поляроидов (поляризатора и анализатора) в экспериментах не применялась и, следовательно, эффект деполаризации рассеянного света не анализировался. Вспомним также, что характер профиля интенсивности рассеянного света в материалах с прямоугольной петлей диэлектрического гистерезиса обуславливается многократными отражениями на доменных стенках различного типа (180° -, 71° -, 109° -ных) вследствие значительного изменения коэффициента преломления на них. Иная картина должна наблюдаться в керамике, обладающей квадратичным ЭО эффектом. Под действием электрического поля в режиме продольного ЭО эффекта полярные оси доменов ориентируются практически только в направлении поля (см. раздел I, I - б), следовательно изменение коэффициента преломления на границах доменов мало, и в результате не следует ожидать заметного изменения профиля интенсивности рассеянного света в зависимости от амплитуды приложенного электрического поля (имеются в виду результаты экспериментов на керамических пластинках разумно выбранных толщин). Но, с другой стороны, с увеличением интенсивности поля, различие коэффициента преломления на доменных стенках все-таки имеет тенденцию к возрастанию, что и является причиной увеличения интенсивности деполаризованного света.

Настоящий эффект впервые был исследован Хартлингом и МакКенбеллом в /88/. На пластинках керамики состава

ЦТСП X/65/35, где $X = 9 + 10$, толщиной около 250 мкм получена достаточно высокая контрастность - 800 : 1. Применяемая напряженность электрического поля зависит от состава керамики и меняется в пределах от 10 до 30 кв/см, скорость переключения - около 10 мксек (для материала ЦТСП 10/65/35). Интересно, что в /88/ эффект объясняется по-иному - наличием полярных областей (доменов), имеющих небольшую случайно ориентированную компоненту эффективного двупреломления в плоскости, перпендикулярной направлению распространения света. В принципе настоящее явление имеет место при воздействии электрическим полем, но, очевидно, это уже эффект "второго порядка", т.к. основное количество индуцированных доменов имеет полярную ось ориентированную вдоль направления распространения света. К тому же в /88/ было экспериментально обнаружено, что большая часть света, проходящая через керамическую пластинку, деполяризуется на двупреломляющих рассеивающих центрах. Например, детали объектов, рассматриваемых через ЭО затвор (керамическая пластинка с нанесенными прозрачными электродами из In_2O_3 , помещенная между скрещенными поляроидами) в состоянии "включено" едва различимы уже на расстоянии 1 - 2 м. Но, с другой стороны, те же детали в непосредственной близости от пластинки хорошо разрешимы и воспроизводятся с достаточной четкостью (полные оптические потери устройства в состоянии "включено" оцениваются в 5 дБ). Возможной областью применения исследованного эффекта авторы работы /88/ полагают ЭО индикаторы и модуляторы.

Экспериментальные кривые исследования продольного эффекта деполяризации рассеянного света в керамике состава ЦТСП 9/65/35 представлены на рис. 25. Использовались прозрачные электроды $In_2O_3-SnO_2$. Следует указать на приблизительно квадратичную зависимость контрастности от амплитуды поля, и на тенденцию этой зависимости к насыщению при насыщении индуцируемой поляризации в керамике. Причиной уменьшения коэффициента контрастности для плас-

тинки толщиной 0,76 мм авторы /40/ считают возможное изменение углового распределения интенсивности рассеянного света. Последнее весьма вероятно в толстых пластинках вследствие увеличения количества центров рассеяния.

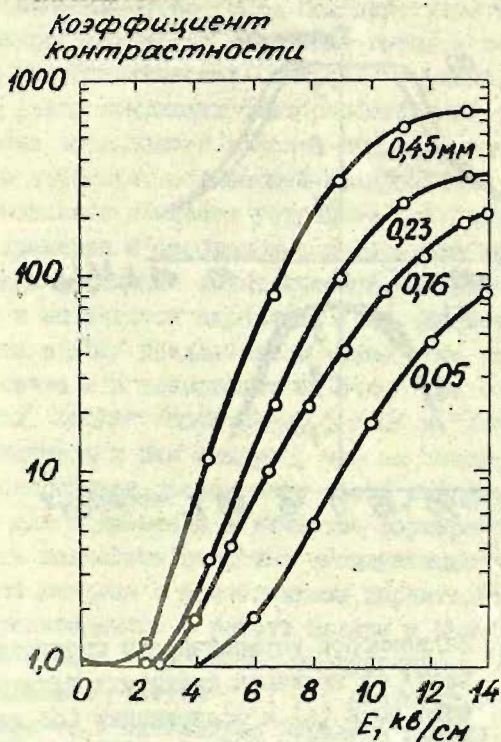


Рис. 25. Коэффициент контрастности в зависимости от амплитуды приложенного электрического поля для керамики состава ЦТСИ 9/65/35 при четырех толщинах пластинки; угловая апертура детектора - $I^0 / 40^\circ$.

Интересным и уместным дополнением к результатам работ /88/ и /40/ является сообщение Карла и Гейзена в /39/. Исследуется продольное светорассеяние в керамике состава ЦТСЛ 9/65/35 - см. рис. 26. Система скрещенных поляризаторов

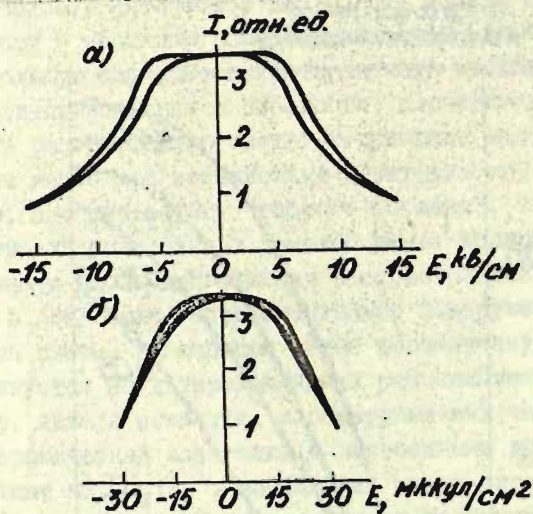


Рис. 26. Зависимости интенсивности пропускаемого света от величины амплитуды электрического поля (а) и поляризации (б) для образца керамики состава ЦТСЛ 9/65/35; продольный эффект; $T = 20^\circ\text{C}$; половинный угол апертуры - 2° ; период воздействия электрического поля - 20 сек /39/.

ра-анализатора не применяется. Пока электрическое поле стимулирует сегнетоэлектрическое состояние интенсивность света, проходящего через образец и попадающего в фиксиро-

ванную апертуру, остается постоянной (очевидно, происходит лишь деполяризация света). Но как только на петле диэлектрического гистерезиса начинает выявляться некоторая тенденция к насыщению, наблюдается рассеяние света на большие углы, следовательно, интенсивность света в прямом направлении уменьшается. Эффект объясняется, исходя из концепции квазисегнетоэлектричества /39/: под действием электрического поля микроскопический (ближний) порядок поляризации переходит в макроскопический (дальний) порядок, что ведет к появлению двупреломляющих светорассеивающих центров.

На основе продольного эффекта деполяризации рассеянного света в керамике, обладающей квадратичным ЭО эффектом, имеется возможность создания устройств для записи, коротковременного хранения и отображения информации при использовании как индивидуальной электрической, матричной электрической, так и оптической адресации /40/. На основе настоящего эффекта в /58/ предлагается также один из вариантов построения свето- и термозащитных очков. Из сообщений в "*Optics and Laser Technology*" /90/ и "*Laser Focus*" /91/ и из рисунков к ним следует, что на основе продольного эффекта деполяризации рассеянного света создана матрица из 256 апертур для применения в качестве формирователя страниц. Поражает лишь полнейшее сходство эксплуатационных параметров настоящей матрицы с аналогичными характеристиками устройства, предложенного в работе Шилера и Смита /171/ и работающего на основе поперечного квадратичного ЭО эффекта на двупреломлении (см. раздел I, I - б настоящего обзора). Возможно, что где-то в литературе вкралась ошибка, но это не должно никого смущать, поскольку показано главное - оба принципа создания устройства реализованы на ЭО керамике, т. е. на объекте обсуждения настоящего обзора.

В обобщенном варианте ЭО устройства на основе продольного ЭО эффекта в сегнетокерамике с узкой петлей диэлектрического гистерезиса запатентованы Хартлингом и МакКембеллом в /93/.

Интересная идея предложена группой сотрудников фирмы

"Hitachi" во главе с Кумадой /I27, I28/ в целях увеличения коэффициента контрастности в устройствах хранения и отображения информации, созданных на основе ЭО керамики. Предлагается использовать керамику состава ЦТСЛ 7/70/30 /I27/ или ЦТСЛ 7,6/70/30 /I28/, т.е. материал в районе морфотропной границы между сегнетоэлектрической (СЭ) и антисегнетоэлектрической (АСЭ) фазами (см. фазовую диаграмму на рис. 2). Для "запоминания" информации применяется светорассеивающая СЭ фаза, для состояния "стирания", в свою очередь, оптически изотропная, нерассеивающая АСЭ фаза. Следует отметить, что в принципе идея использования перехода АСЭ - СЭ в ЭО устройствах была запатентована уже Айнгером и Мейем /I29/. В /I27, I28/ показано, что линейно поляризованный свет, прошедший через АСЭ материал, остается неизменным, в то время как керамика в сегнетофазе полностью деполаризует рассеянный свет. Переход из АСЭ состояния в СЭ и обратно осуществляется электрическим полем относительно малой интенсивности, причем обе фазы являются стабильными в отсутствие электрического поля ($E = 0$). Сказанное проиллюстрировано на рис. 27. Исследование ЭО свойств было проведено в продольном режиме; образец, покрытый прозрачными электродами *ITO* (окиси индия-олова) помещался в систему скрещенных поляроидов. Измеренный коэффициент контрастности имеет значение около 1000 : 1. Было создано устройство для запоминания информации /I28/. Структура системы - четырех-слоевая (толщина керамической пластинки - 200 мкм, диаметр - 20 мм, использовался органический фотопроводник *PVK*). Последним определяется весьма малое быстродействие устройства при записи и стирании информации - около 0,1 сек (в качестве источника света использовалась ксеноновая лампа мощностью 300 Вт); напряжение при записи - 120 вольт (около 6 кВ/см).

IV. ЭФФЕКТ ЛОКАЛЬНОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

Разновидность устройства, предложенная Лендом и Смитом /134, 122/ (названная "*fericon*"), хотя также создана на основе ЭО керамики, анализируется отдельно, так как запись, запоминание и визуализация информации осуществляется при помощи поверхностных деформаций. Идея создания такой системы появилась в результате исследования поверхностных деформаций в устройствах типа "*cerampic*", также в свое время предложенных Смитом и Лендом - см. раздел II настоящего обзора. Было показано, что свет не только рассеивается в объеме керамического материала, но и дифрагирует на образующемся поверхностном рельефе. Особенно важным является вывод, сделанный авторами работы /134/, что разрешающая способность устройства в основном определяется "объемным" эффектом (рассеянием) и что ее можно было бы повысить при использовании поверхностного эффекта (локальных изменений рельефа). Устройство типа "*fericon*" работает в отраженном свете, его структура приведена на рис. 28 - а. Система состоит из пяти слоев; отражающего металлического электрода, фотопроводника (*PVK*), керамической пластинки из ЦТСЛ (здесь ЦТСЛ 7/65/36, толщина - 300 мкм, диаметр зерна около 1,5 мкм), еще одного фоточувствительного слоя и прозрачного электрода (слой *ITO*). При наличии двух фоточувствительных слоев структура симметризируется, одинаково деформируются обе поверхности керамической пластинки, что уменьшает нежелательные напряжения в материале, ведущие к искажению планарной конфигурации устройства. В настоящей системе предпочтительнее использовать мелкозернистую керамику, так как она характеризуется меньшими оптическими потерями в ЭП и ЭД состояниях по сравнению с крупнозернистыми материалами (см. раздел II). Информация записывается со стороны прозрачного электрода, а просматривается и проецируется в отраженном свете со стороны металлического электрода при помощи

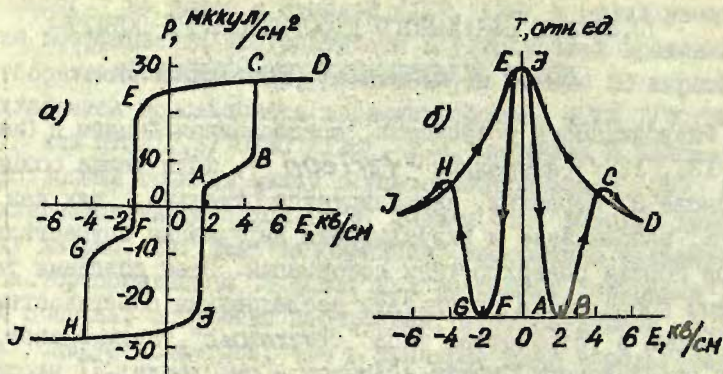


Рис. 27. Двойная петля диэлектрического гистерезиса (а) и петля ЭО гистерезиса (б) для керамики состава ЦТСЛ 7,6/70/30; $T = 20^\circ\text{C}$ /128/. Области АВ, FG соответствуют АСЭ фазе, СДЕ и НГJ - СЭ фазе, ВС, GH - переходу из АСЭ в СЭ фазу и ЕЕ, JA переходу из СЭ в АСЭ фазу соответственно.

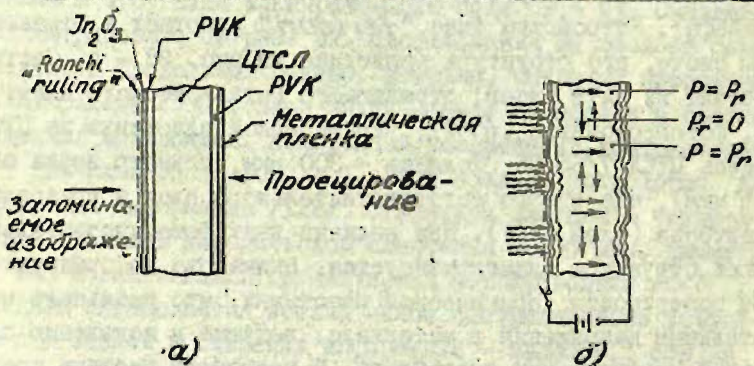


Рис. 28. а) Структура устройства типа "fericon" б) схематическое отображение принципа записи информации при помощи поверхностных деформаций /134/.

ширеноптики. Для того, чтобы получить непрерывную картину при проецировании, изображение при записи дополнительно модулируется специальной системой (см. /135/) с определенным числом линий на мм, которой, в свою очередь, определяется разрешающая способность "*fericon*". Перед записью информации все устройство однородно освещается через прозрачный электрод, и сегнетокерамика при помощи электрического импульса переводится в состояние остаточной поляризации (P_z) (см. рис. 28-б). При записи информации освещаются лишь соответствующие области устройства и поляризация в материале при помощи электрического импульса противоположной полярности переводится в ЭД состояние ($P_z \approx 0$). Поворот доменов сопровождается появлением рельефа локальных деформаций на поверхности керамики, следовательно, и на металлическом электроде (в абсолютных значениях до 0,13 мкм /134/). Некоторые параметры прибора: разрешающая способность - до 60 лин./мм, контрастность - около 7 дБ (даются рекомендации по ее улучшению), скорость записи - около 1 мсек, оптические потери при проецировании ≈ 3 дБ (по сравнению с "*cerampic*" - около 7 дБ).

Преимущества устройства типа "*fericon*" можно обобщить в следующем:

- по сравнению с ранее известными устройствами, работающими на основе изменения поверхностного рельефа, например, "*ruticon*" /135/ - наличие долговременной "памяти" без затраты энергии и возможность селективной записи и стирания изображения,

- по сравнению с устройствами типа "*ferpic*" и "*cerampic*" - меньшие оптические потери при проецировании изображения, а также полностью разделенные оптические узлы для записи и стирания информации по отношению к оптике проецирования и наблюдения изображения.

Предполагается, что устройства типа "*fericon*", способные записывать и запоминать информацию плотностью около 360 000 бит/см² за время записи элемента 1 мксек, могут найти применение для трансформации и запоминания бинарной

или другой дискретной информации по телефону или радио /136/.

У. ОПТИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ДВУПРЕЛОМЛЕНИЯ

Открытый в 1966 году Алкином и др. /53/ на монокристаллах $LiNbO_3$, $LiTaO_3$ и $BaTiO_3$ эффект оптически индуцированного изменения двупреломления (ОИИД) - "optical damage" в настоящее время с успехом применяется для записи фазовых голограмм с высокой дифракционной эффективностью. Разработка эффективного материала для голографической записи - задача, которую необходимо решить при создании систем оптической памяти и оптических вычислительных машин. Вполне понятно, что этому вопросу посвящаются даже целые отдельные номера журналов, например, /177, 178, 179/. Необычайно широк фронт исследований; ограничимся лишь перечислением основных изучаемых объектов: $LiNbO_3$ /53, 180/, $LiNbO_3$, легированный Fe /181, 182, 183/, $LiNbO_3$, легированный Rh /184/, $LiTaO_3$ /185/, KTN /186/, $BaTiO_3$, легированный Fe или Ni /187, 188/, $Ba_2NaNb_5O_{15}$, легированный Fe и Mo /189/, SBN ("бастронь") /190, 191, 192/. Интересное сообщение сделано Стеблером и Филлипсом /193/ - при помощи дополнительной добавки Mn в $LiNbO_3$, легированный Fe , получается материал с фотохромными свойствами, т.е. можно осуществлять обратимые переходы от Fe^{3+} в Fe^{2+} , следовательно, менять цвет кристалла и также чувствительность при голографической записи. В /194/, в свою очередь, для записи фазовых голограмм предлагается использовать органическое вещество.

Природа механизма ОИИД до настоящего времени (имеются ввиду сегнетоэлектрические монокристаллы) еще в деталях не выяснена, несмотря на значительное число работ в данном направлении: "классические" модели Чена /195/, Джонстона /196/, Амоден и Стеблера /197/, результаты исследований группы японских ученых /198, 199/, работы Кинга и др. /186/, Кларка и др. /200/, Янга и др. /201/, а также советских исследователей - например, сообщения Иконова и др. /202/, Ле-

ванюка и Осипова /203/, Калнина и др. /204/ на УШ Всесоюзной конференции по сегнетоэлектричеству. В большинстве случаев пригодной оказывается модель ловушек, в которые захватываются фотоиндуцированные носители заряда. Однако важным фактором является также изменение спонтанной поляризации /196, 216/.

В данное время необходимая плотность энергии при записи составляет от 10^2 до $5 \cdot 10^{-3}$ дж/см² - лучшими достижениями являются результаты Текстера и Кестигиана /192/ (около 3 мдж/см² при $\lambda = 488$ нм для получения дифракционной эффективности $\eta = 1\%$ в кристалле $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$ (SBN) длиной 5 мм) и Ша /183/ (2 мдж/см² при $\lambda = 476$ нм для $\eta = 1\%$ в кристалле $LiNbO_3$, легированном Fe, толщиной 1 мм). Относительно медленно осуществляется цикл записи стирания голографического изображения (особенно, если применяется термическое стирание) - в пределах 0,1 + 1 сек, хотя, как показано, например, в работе /183/, запись можно произвести за время 30 - 75 нсек (при помощи импульсного рубинового лазера). Дифракционная эффективность весьма высокая, например, 80% в /184/, 90% в /181/ и практически стремится к 100%, что и следует ожидать при фазовой записи голограмм. Разрешающая способность - в пределах от $5 \cdot 10^2$ до $5 \cdot 10^3$ лин/мм.

Кенеманом и др. /205/ была осуществлена запись голограмм на основе многослойной системы сегнетоэлектрик-фотопроводник ($Bi_4Ti_3O_{12} - ZnSe$). Период записанной решетки 1,26 мкм; требуется относительно малые плотности энергии - 1 мдж/см² ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$), но мала дифракционная эффективность - около 0,01% (толщина кристалла 50 мкм), что сравнимо с величиной η при амплитудной записи.

Очевидно, для записи голограмм в аналогичном режиме можно было бы использовать также слоистые системы сегнетокерамика - фотопроводник, например, "ferpic" /69/ (см. раздел I, I-в) настоящего обзора). Требуется весьма небольшие плотности светового потока ($1 + 10$ мвт/см²), но вряд ли может устроить малая разрешающая способность - 50+60 лин./мм.

Эффект ОИИД в сегнетокерамике впервые исследовался Мишероном и др. /206/ (фирма "Thomson-CSF" на основе ряда составов ЦТСЛ X/65/35 ($2 \leq X \leq 7$)). Величина ОИИД определялась голографическим методом - измерялась дифракционная эффективность (световое воздействие Ar лазером - $\lambda = 488$ нм). При одновременном воздействии электрическим полем амплитудой 10 кв/см (режим поперечного ЭО эффекта, толщина образца - 50 мкм) и световым потоком мощностью 8 вт/см² (длительностью 10 - 30 сек) было получено изменение Δn около $1 \cdot 10^{-3}$ (керамика состава ЦТСЛ 5/65/35). В керамике этого же состава был обнаружен также фотохромный эффект - при воздействии излучением He-Ne лазера ($\lambda = 6328$ Å) мощностью светового потока 100 вт/см² за время около 3 сек светопропускание материала уменьшилось с 33 до 22%; по окончании облучения светопропускание принимает свои прежние значения (за время около 5 сек).

В /207, 208/ даны физические принципы записи, считывания и стирания голографического рисунка в сегнетокерамике, обладающей квадратичным ЭО эффектом (керамика состава ЦТСЛ 9/65/35). Из общих соображений, для наличия эффекта ОИИД в сегнетоэлектрическом материале, необходимы сильно выраженные ЭО свойства, фотопроводимость в видимой области света и наличие глубоких ловушек для фотоэлектронов. Кривая зависимости фотопроводимости от длины световой волны для керамики состава ЦТСЛ не имеет никаких селективных максимумов /209/ следовательно, характеризуется лишь максимумом в районе фундаментального края поглощения (около 350 нм). Поэтому и понятна необходимость применения очень высоких плотностей световой энергии (около 10 дж/см² и больше) даже при использовании аргонового лазера ($\lambda = 488$ нм).

Для объяснения принципа записи фазовых голограмм на основе эффекта ОИИД в сегнетокерамике, обладающей квадратичным ЭО эффектом, воспользуемся рис. 29. Квадратичный ЭО эффект записывается в форме

$$\Delta n = \left(A/2 \right) E^2 \quad (12)$$

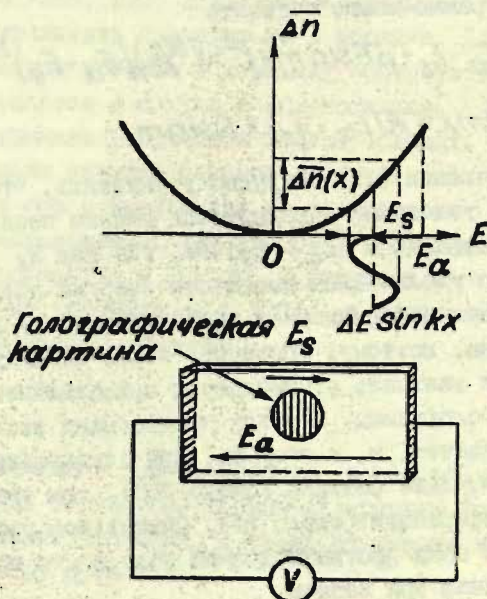


Рис. 29. Запись голограммы в сегнетокерамических материалах, обладающих квадратичным ЭО эффектом /208/.

При воздействии лазерным лучем фотоиндуцированные электроны захватываются ловушками на границе освещенной области и образуют поле объемного заряда со средней амплитудой E_s в направлении, противоположном прикладываемому внешнему электрическому полю E_a . Локальное поле освещенной области равно

$$E_t = E_\alpha - E_s \quad (13)$$

При записи голографической картины происходит дополни-
тельная объемная модуляция интенсивности поля.

$$E(x) = \Delta E \cdot \sin mx \quad (14)$$

Следовательно, объемное изменение двупреломления в обла-
сти записи голограммы можно написать

$$\begin{aligned} \overline{\Delta n}(x) = & (A/2) [E_\alpha - E_s + \Delta E \sin mx]^2 = (A/2) (E_\alpha - E_s)^2 + \\ & + (A/2) \Delta E^2 \sin^2 mx + A(E_\alpha - E_s) \Delta E \sin mx. \end{aligned} \quad (15)$$

При анализе выражения (15) нетрудно установить, что воз-
можность записи голограмм определяется именно последним
членом, пропорциональным $(E_\alpha - E_s) \Delta E$, где как E_s , так и
 ΔE возрастает с увеличением плотности энергии облучения.
Кривая зависимости дифракционной эффективности от плотно-
сти энергии должна, поэтому, проходить через максимум, а ве-
личина η должна зависеть от амплитуды приложенного поля
при считывании голограммы. Обе эти предпосылки эксперимен-
тально подтверждаются, и, к тому же, при считывании можно
получить значения η даже большие (около 20%), чем при записи
и запоминании информации (около 5%). Считывание произво-
дится наложением поля противоположной полярности по отно-
шению к примененной при записи.

Математически - теоретическая формулировка вышеупомя-
нутого принципа записи голограмм усовершенствована в /210/
вводятся 30 коэффициенты в общепринятой форме. Там же со-
общается о записи голографической решетки периодом 5,5 мкм
в керамике состава ЦГСЛ 9/65/35 толщиной 350 мкм. Диаметр
активной области при записи голограммы - 500 мкм, $\eta = 10-50\%$.

В другой работе /211/ на основе эффекта ОИИД в кера-
мике состава ЦГСЛ 9/65/35 демонстрируется возможность за-
писи и отображения дискретных данных (с перспективой вы-
полнения логических операций). Запись производится при по-
мощи электрического поля обеих полярностей, что и позво-

ляет в дальнейшем отличить два записанных изображения на одной пластинке. Для визуализации информации применяется поляризационно-оптический метод.

В настоящее время при записи голограмм на сегнетокерамике в основном не устраивает низкий порог чувствительности, а также малое быстроедействие при записи и стирании информации /208, 210, 212/. Фотопроводимость материала желательно увеличить примерно на 3 порядка. Для этого, очевидно, следует вводить в керамику соответствующие добавки, как это делается в случае монокристаллов.

ЭО керамика в принципе должна обладать также и эффектом оптически индуцированного изменения светорассеяния, о чем до сих пор в литературе не сообщается.

Об исследованиях эффекта ОИИД в сегнетокерамике, проведенных совместно в ЛГУ им. П.Стучки и Институте физики АН Латв. ССР, сообщалось в /204/, а также излагается в /209/ в настоящем сборнике.

х х х

В приложении дается таблица, в которой обобщены основные принципы построения светомодулирующих устройств на основе ЭО сегнетокерамики, а также некоторые эксплуатационные параметры устройств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из настоящего обзора следует, что среди перспективнейших материалов для создания оптоэлектронных устройств, например, жидких кристаллов, сегнетоэлектрических монокристаллов, различных сложных полупроводниковых структур видное место по праву занимает прозрачная электрооптическая сегнетокерамика. Сегнетокерамика может работать в микросекундном и более коротком диапазоне длительностей воздействующих электрических импульсов с хорошей контрастностью и удовлетворяющей разрешающей способностью, удовлетворительным сохранением исходных физических параметров после числа циклов переполяризации порядка 10^9 . Конкурентноспособность керамики подчеркивается не только физиками и химиками, но подтверждается также инженерами - разработчиками соответствующих устройств, например, /213/.

Применение электрооптической сегнетокерамики, например, по сравнению с монокристаллами привлекает внимание следующими особенностями и преимуществами:

- менее дорогая и менее сложная технология получения и возможность создания керамических пластинок больших размеров,
- возможность осуществления технологически контролируемой вариации физических свойств керамики в широких пределах в зависимости от состава материала и условий получения,
- ориентация оптической оси в керамике определяется направлением воздействующего электрического или механического поля, а не кристаллографической симметрией, как это имеет место в случае монокристаллов,
- оптическая ось в керамике может быть ориентирована в любое направление как во всей пластинке в целом, так и в некоторых локальных областях. В монокристаллах переключение можно осуществить лишь вдоль определенных кристалло -

графических направлений; затруднены локальные переключения (правда имеются исключения, например, титанат висмута, молибдат гадолиния),

- крупнозернистая керамика обладает эффектом контролируемого светорассеяния, который несвойствен монокристаллам,

- повышенная механическая прочность,

- менее выраженная чувствительность к воздействию влаги и температуры (условиям окружающей среды).

Монокристаллы, в свою очередь, по сравнению с керамикой обладают следующими полезными свойствами:

- более высокая оптическая прозрачность и однородность (разумеется, не для всех кристаллов),

- оптическая ось сохраняет свое положение в плоскости пластинки при воздействии внешним электрическим полем в перпендикулярном направлении, что является необходимым условием использования продольного ЭО эффекта,

- остаточное двупреломление ("оптическая память") характеризуется большей стабильностью во времени,

- модуляторы света, построенные на монокристаллах могут работать при более высоких частотах.

Еще одно сравнение - сегнетокерамика и жидкие кристаллы. На основе этих материалов уже сейчас создан ряд устройств одинакового назначения, например, управляемые транспаранты, широкоапертурные светозащитные фильтры (окна) с управляемой оптической плотностью. Сегнетокерамика является более быстродействующей, лучше сохраняет исходные параметры после большого числа переключений, имеет долговременную "оптическую память", на ней можно осуществить фазовую запись. При использовании жидких кристаллов, в свою очередь, практически не ограничены размеры активной площади устройства, легко осуществляется коммутирование в продольном режиме, устройства имеют отличную угловую зависимость коэффициента контрастности.

Очевидно, при создании оптоэлектронных устройств

должны строго задаваться все технические характеристики, по которым для конкретной задачи и будет определяться оптимальный материал, т.к. материала, одновременно хорошо удовлетворяющего требованиям всей гаммы параметров, в настоящее время не имеется.

В заключение следует отметить, что данный обзор нельзя считать законченным, поскольку широкий фронт исследований свойств электрооптической керамики приводит и будет приводить к появлению все новых и новых публикаций.

Автор признателен д-рам Ленду, Течеру, Хартлингу, Кумада, Лендри, Смиту, Карлу, Гейзену, Мишерону и Бервалду за любезно присланные репринты новейших и труднодоступных работ, что существенно помогло при написании настоящего обзора.

Автор благодарен В.Я.Фрицбергу и И.С.Резу за полезные советы при обсуждении рукописи данной статьи.

Таблица I

ВОЗМОЖНОСТИ ПОСТРОЕНИЯ ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ

№ п. п.	Используемый эффект	Способ адресации	Конкретное применение устройства	Некоторые параметры устройства				
				Контрастность	Быстродействие (длительность элементарного цикла)	Разрешающая способность	Оптическая эффективность	Литературная ссылка
I	2	3	4	5	6	7	8	9
I	<u>Управляемое</u> <u>двупреломление</u>		Оптические затворы, вентили, модуляторы, замедлители, спектральные фильтры, ячейки для логической обработки информации.	100:1			Элемент 25x25 мкм	/28/ /35/ /36/
	а) поперечный эффект "ЭО памяти"	Индивидуальный, электрический		25:1	0,5 мксек			
			Переключатели добротности лазерного излучения	2:1	10 нсек			
				180:1	70 нсек		≈40%	/41, 57, 164, 165/
		Матричный, электрический	Матрицы для запоминания информации.	10:1			Элемент 15x15 мкм	/28, 32, 42, 44, 43, 45, 46/
				6:1	40 мксек		Элемент 130x130 мкм	/166/

1	2	3	4	5	6	7	8	9
б) поперечный квадратичный ЭО эффект	Индивидуальный, электрический	ЭО модулятор			~1 мксек	Элемент 75x150мм		/56/
		Переключатели добротности лазерного излучения.			70 нсек			/41,57/
		Фильтры для перестройки длины волны лазерного излучения ($\Delta\lambda \approx 120 \text{ \AA}$ в области 5800 \AA).						/55/
		Транспаранты	80:1	10 мксек		Элемент 2,0ммx50мм ($n=256$)		/170/
			100:1	100 нсек		Элемент 150x150мм ($n=10$)	66%	/169/
		Свето- и термозащитные фильтры (очки)	$10^4:1$	200 мксек			21%	/58,90
			$10^6:1$	200 мксек			13,7%	91,92, /170/
		Оптические вентили в режиме "квазистатической памяти"	600:1	10 мин после выкл. поля				/39/
	Индивидуальный, оптический	Светозащитные саморегулирующиеся фильтры (очки)						/171/

- П8 -

1	2	3	4	5	6	7	8	9
в) Поперечный линейный ЭО эффект	Индивидуальный, электрический	Измерители напряжения			0,5мсек		50%	/60/
		Фильтры для пере- стройки длины волны лазерного излучения						/55/
г) Продольный эффект "ЭО памяти"	Индивидуальный, электрический (на деформированных пластинках)	Оптические затворы, двухступенчатые дефлекторы	100:1		10мксек	Площадь элемента 2 см ²	≈16%	/72/
	Матричный, электрический (на деформированных пластинках)	Транспаранты, формирова- тели страниц	40:1 20:1		10мксек	128x128 элементов 32x32 элемента	40%	/72,81/ /82/
	Матричный, электрический (на недеформированных пластинках) - "краевая мода"		10:1			128x128 элементов	малая	/82/
	- "мода различных фаз"		35:1			32x32 элемента		/82,174/
	Оптический (устройство "ferpic")	Транспаранты, отоб- ражающие устройст- ва	8:1 10:1		10мсек 1сек	40лин./мм 50лин./мм		/72/ /64,68,69, 73,74,75/

1	2	3	4	5	6	7	8	9
				4:1	100мксек	10лин./мм	±23%	/176,77/
				3:1	10мксек	размер метки 40 мкм	±70%	/172/
2. <u>Управляемое светорассеяние</u> (в керамике с "ЭО память")	Индивидуальный, электрический	Световые ключи, вентили		10:1			20%	/28,31, 32,48, 119/
	Матричный, электрический	Транспаранты, отображающие устройства		6,5:1	64x64 элемента размером 50x50мкм			/28,32/
				5:1				/82/
	Оптический (устройство "cegapric")	Отображающие устройства		100:1		40лин./мм	±50%	/96,120, 121/
		Проекционные устройства		5:1	500мксек	12лин./мм		/124/
		Индикаторы с большим экраном			100мсек	80x80 элементов размерами 200x200мкм		/125/
	Оптический; стирание -термическое	Проекционные устройства		100:1	запись- 10мксек; стирание- 10 сек			/109, 126/

1	2	3	4	5	6	7	8	9
			Проекторные, отображающие устройства	5:1	стирание I+10сек	40лин./мм	58% ±20%	/110/
3.	<u>Деполаризация</u> <u>рассеянного</u> <u>света</u>							
а)	в материалах, обладающих квадратичным ЭО эффектом	Индивидуальный, электрический	ЭО модуляторы, затворы, индикаторы Светозащитные очки	800:1	10мксек		±31,6%	/88/ /58/ /40/ /40,93/
		Матричный, электрический Оптический	Отображающие устройства					
б)	в керамике в области морфотропной границы между СЭ и АСЭ фазами	Оптический (многослойная структура)	Запоминающие устройства	1000:1	0,1сек			/127, 128/
4.	<u>Локальные деформации на</u> <u>поверхности</u> <u>керамической</u> <u>пластишки</u> (в материалах "ЭО память")	Оптический (система "fericon")	Отображающие устройства	5:1	1мсек	60лин./мм	±20%	/122, 134, 136/

1	2	3	4	5	6	7	8	9
---	---	---	---	---	---	---	---	---

5. Оптически индуцированное изменение двупреломления (ОИИД)

а) в материалах, обладающих "ЭО память"	Оптический, в присутствии электрического поля	Среда для записи фазовых голограмм	~10сек	/206/
б) в керамике, обладающей квадратичным ЭО эффектом			10+100сек 200лин./мм	диф- ракци- онная эффе- ктивность 10+50%
		Для записи дискретной информации 10:1	1+4сек	Области диаметром 10+30мкм /211/

κ-оптические потери в системе

1
122
1

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Kaysie L.S. Television and Schortwave World, 1936, May.
2. Anderson J.R. US Patent Nr 2.695.396, 1954.
3. Kaminow I.P., Turner E.H. Proc. IEEE, 1966, V.54, Nr10, 1374-1390.
4. Рез И.С. - Изв. АН СССР, Сер. Физ., т.33, №2, 289-296.
5. Казарян Р.А. и др. - ПТЭ, 1969, №6, 175.
6. Cuchy Z., Landovsky J. Kristall and Technik, 1971, V.6, Nr4, 569-572.
7. Denton R.T. et al. J. Appl. Phys., 1967, V.38, Nr4, 1611-1617.
8. Channin D.J. Appl. Phys. Lett., 1971, V.19, Nr5, 128-130.
9. Geusic J.E. et al. Appl. Phys. Lett., 1964, V.4, Nr8, 141-143.
10. Chen F.S. et al. Proc. IEEE, 1964, V.52, Nr10, 1357-1358.
11. Chen F.S. et al. J. Appl. Phys., 1966, V.37, Nr1, 388-398.
12. Bonner W.A. et al. Appl. Phys. Lett., 1967, V.10, Nr5, 163-165.
13. Бережной А.А. ФТТ, 1972, т.14, №7, 2035-2040.
14. Kumada A. Ferroelectrics, 1972, V.3, 115-123.
15. Taylor G.W. Ferroelectrics, 1970, V.1, 79-86.
16. Cummins S.E., Hill B.H. Proc. IEEE, 1970, V.58, Nr6, 938-939.
17. Cummins S.E. Luke P.E. Ferroelectrics, 1972, V.3, 125-130.
18. Marie G., Donjon J. Proc. IEEE, 1973, V.61, Nr7, 942-959.
19. Krüger U. et al. Proc. IEEE, 1973, V.61, Nr7, 922-1007.
20. Flannery J.B. IEEE Trans. Electron Dev., 1973, V.ED-20, Nr11, 941-953.
21. Sorgan D.H. Electron Design, 1967, V.23, Nr8, 26.
22. Haertling G.H. J. Amer. Cer. Soc., 1963, V.42, Nr11, 679-684.

23. Haertling G.H., J. Amer. Cer. Soc., 1964, V.43, Nr12, 875-879.
24. Crawford J.C., Land C.E. WESCON Techn. Papers, 1971, Session 3I, Abstract. I-2.
25. Meitzler A.H., Kurtz S.K. Proc. IEEE, 1973, V.61, Nr7, 804-805.
26. Baur G., Meier G. IEEE Trans. Electron Dev., 1973, V.ED-20, NrII, 934-940.
27. Meitzler A.H., O'Bryan H.M. Proc. IEEE, 1973, V.61, Nr7, 959-966.
28. Land C.E., Thacher P.D. Proc. IEEE, 1969, V.57, Nr5, 751-768.
29. Thacher P.D., Land C.E. WESCON Techn. Papers, 1971, Session 3I/2, I-II.
30. Haertling G.H., J. Amer. Cer. Soc., 1971, V.54, Nr6, 303-309.
31. Land C.E., Holland R. IEEE Spectrum, 1970, V.7, Nr2, 71-78.
32. Land C.E. Int. J. Nond. Test., 1970, V.I, 315-336.
33. Land C.E., Haertling G.H. J. Phys. Soc. Jap., 1970, V.28, Suppl., 96-99.
34. Cutchen J.T., Haertling G.H. J. Amer. Cer. Soc., 1973, V.56, Nr4, 225-226.
35. Thacher P.D., Land C.E. IEEE Trans. Electron Dev., 1969, V.ED-16, Nr6, 515-521.
36. Maldonado J.R., Meitzler A.H. IEEE Trans. Electron Dev., 1970, V.ED-17, Nr2, 148-157.
37. Land C.E., Thacher P.D. Phys. of Optoel. Mat., edited by Albers, New-York-London, Plenum Press, 1971, 169-196.
38. Uchida H., Ikeda T. Jap. J. Appl. Phys., 1967, V.6, Nr9, 1079-1088.
39. Carl K., Guisen K., Proc. IEEE, 1973, V.61, Nr7, 967-974.
40. Land C.E., Thacher P.D., Haertling G.H., Appl. Sol. St. Science, 1974, V.4, chapter "Electrooptic ceramics", Academic Press, 137-233.

41. Landry M.J., McCarthy A.E. Appl. Optics, 1973, V.12; Nr10, 2312-2319.
42. Haertling G.H. et al. US Patent Nr 3.512.864, 1970.
43. Fraser D.B. US Patent Nr 3.701.121, 1972.
44. Land C.E. et al. US Patent Nr 3.531.182.
45. Fraser D.B. et al. US Patent Nr 3.609.002, 1971.
46. Maldonado J.R., Meitzler A.H. US Patent Nr 3.612.656, 1971.
47. Haertling G.H., Land C.E. J. Amer. Cer. Soc., 1971, V.54, Nr1, I-II.
48. Land C.E. Met. Trans., 1971, V.2, Nr3, 781-788.
49. Haertling G.H., Land C.E. Ferroelectrics, 1972, V.3, 269-280.
- + 50. Thacher P.D. J. Appl. Phys., 1970, V.41, NrII, 4790-4797.
51. Fraser D.B., Melchior H. J. Appl. Phys., 1972, V.43, 3120-3127.
52. Fraser D.B. Proc. IEEE, 1973, V.61, Nr7, 1013-1018.
53. Ashkin et al. Appl. Phys. Lett., 1966, V.9, Nr1, 72-74.
54. Keve E.T., Annis A.D. Ferroelectrics, 1973, V.5, Nr1-2, 77-89.
55. Varnado S.G., Smith W.D. IEEE J. Quantum Electronics, 1972, V.QE-8, Nr2, 88-89.
56. Chen F.S. Opt. Commun., 1972, V.6, Nr3, 297-300.
57. Landry M.J., McCarthy A.E. Sandia Lab. Rep. SLA 73-0709, Sept., 1973.
58. Cutchen J.T. et al. US Patent Nr 3.737.211, 1973.
59. Thacher P.D. Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. 2, 1972, V.17, Nr3, 245(a).
60. Thacher P.D. Ferroelectrics, 1972, V.3, 147-156.
61. Baerwald H.G. Sandia Lab. Res. Report, SG-RR-69-85, Feb., 1969.
62. Kaminow I., Turner E.H. Proc. IEEE, V.54, Nr10, 1374-1390.
63. Chen F.S. Proc. IEEE, 1970, V.58, Nr10, 1440-1457.
64. Meitzler A.H., Maldonado J.R., Fraser D.B. Bell. Syst. Techn. J., 1970, V.49, Nr6, 953-967.

65. Schaffert R.M. US Patent Nr 2.695.396, 1961.
66. Requa S.C., Hanlet J.M.N. IEEE Int. Convert. Rec., 1964, Nr T-I, 38-46.
67. Cummins S.E. Proc. IEEE, 1967, V.55. Nr8. I536-I537.
68. Meitzler A.H., Maldonado J.R. Electronics, 1971, V.44, 34-39.
69. Maldonado J.R., Meitzler A.H. Proc. IEEE, 1971, V.59. Nr3, 368-382.
70. Meitzler A.H., O'Bryan H.M. Appl. Phys. Lett., 1971, V.19, Nr4, 106-108.
71. O'Bryan H.M., Meitzler A.H. Amer. Cer. Soc. Bull., 1972, V.51, Nr5, 479-485.
72. Maldonado J.R. WESCON Techn. Papers, 1971, Session 3I/3. I-8.
73. Maldonado J.R. et al. US Patent Nr 3.659.270, 1972.
74. Maldonado J.R., Meitzler A.H. US Patent Nr 3.663.088, 1972.
75. Maldonado J.R. US Patent Nr 3.695.747, 1972.
76. Maldonado J.R., Anderson L.K. IEEE Trans. Electron Dev., 1971, V.ED-18, Nr9, 774-777.
77. Maldonado J.R., Anderson L.K. Ceramic Industry, 1972, May, 23-29.
78. Land C.E., Smith W.D. US Patent Nr 3.740.118. 1973.
79. Haertling G.H., Land C.E., McKinney I.D. US Patent Nr 3.741.627, 1973.
80. Anderson L.K. Ferroelectrics, 1972, V.3, 69-79.
81. Roberts H.N. Appl. Optics, 1972, V.II, Nr2, 397-404.
82. Drake M.D. Appl. Optics, 1974, V.I3, Nr2, 347-352.
83. Tubbs M.R. Optics and Laser Techn., 1973, V.5, Nr4, I55-I61.
84. Albers W.A., Kaplit M. Phys. of Optoelect. Mat. edited by Albers W.A., New-York-London, Plenum Press, 1971, I61-I67.
85. Sakamoto S., Yazaki T. Appl. Phys. Lett., 1973, V.22, Nr9, 429-431.
86. Maldonado J.R., Meitzler A.H. Ferroelectrics, 1972, V.3, I69-I75.

87. Michel C., Sicignano A. Appl. Phys. Lett., 1974, V. 4, Nr11, 559-562.
88. Haertling G.H., McCampbell C.B. Proc. IEEE, 1972, V.60, Nr4, 450-451.
89. Elder R.L. Physics Today, 1974, V.27, Nr3, 9.
90. Optics and Laser Techn., 1973, V.5, Nr5, 196.
91. Laser Focus, 1973, V.9, Nr9, 12-16.
92. Amer. Ceram. Soc. Bull. 1973, V.52, Nr9, 689.
93. Haertling G.H., McCampbell C.B. US Patent Nr3.744.875, 1973.
94. Smith W.D., Land C.E. Appl. Phys. Lett., 1972, V.20, Nr4, 169-171.
95. Nettleton R.E. J. Appl. Phys., 1968, V.39, Nr8, 3646-3654.
96. Smith W.D., Land C.E. Appl. Phys. Lett., 1972, V.20, Nr4, 169-171.
97. Salneck W.R. J. Appl. Phys., 1972, V.43, Nr11, 4468-4473.
98. Meitzler A.H., O'Bryan H.M. J. Amer. Cer. Soc., 1972, V.55, Nr10, 504-506.
99. Krause J.T., O'Bryan H.M. J. Amer. Cer. Soc., 1972, V.55, Nr10, 497-499.
100. O'Bryan H.M. J. Amer. Cer. Soc., 1973, V.56, Nr7, 385-388.
101. Исупов В.А.-ФТТ, 1963, т.5, 187.
102. Боков В.А., МЫЛЬНИКОВА И.Е.-ФТТ, 1961, т.3, №3, 613-623.
103. Smolenski G.A. J. Phys. Soc. Jap., 1970, V.28, Suppl., 26-37.
104. Фрицберг В.Я.-ФТТ, 1968, т.10, №2, 385-390.
105. Kirillov V.V., Isupov V.A. Ferroelectrics, 1973, V.5, 3-9.
106. Wolters M., Burggraaf A.J. Phys. Stat. Sol.(a), 1974, V.24, Nr1, 341-350.
107. O'Bryan H.M., Maldonado J.R. J. Appl. Phys., 1973, V.44, Nr11, 5179.
108. Smith W.D. Proc. of the Conf. on Phase Trans. and their Appl. in Mat Science, 1973, Pennsylvania, 71-91.

- I09. Maldonado J.R., O'Bryan H.M. Amer. Cer. Soc. Bull., 1973, V.52, Nr8, 630(a).
- I10. Maldonado J.R., O'Bryan H.M. Ferroelectrics, 1973, V.5, 281-286.
- I11. Runk R.B., McIntyre R.C., Butler S.R. Amer. Cer. Soc. Bull., 1973, V.52, Nr8, 630(a).
- I12. Khalafalla A.S., Burbank D., Jurison J. WESCON Techn. Papers, 1973, V.I7, Session 30, I-5.
- I13. Land C.E. Amer. Cer. Soc. Bull., 1974, V.53, Nr4, 391(a).
- I14. Keve E.T., Annis A.D. Amer. Cer. Soc. Bull., 1973, V.52, Nr4, 368(a).
- I15. Hardiman B., Zeyfang R., Reeves G. J. Appl. Phys., 1973, V.44, Nr12, 5266-5267.
- I16. Coquin G.A. J. Opt. Soc. Amer. (будет опубликовано).
- I17. Dalisa A.L., Seymour R.J. Proc. IEEE, 1973, V.61, Nr7, 981-991.
- I18. Erneta M., Stöckler H.A. J. Amer. Cer. Soc., 1973, V.56, Nr7, 394-395.
- I19. Land C.E., McKinney I.D. US Patent Nr 3.499.704, 1970.
- I20. Optics and Laser Technology, 1972, V.4, Nr2, 91-92.
- I21. Land C.E., Smith W.D. US Patent Nr 3.702.724, 1972.
- I22. Mason J.F. Electronic Design, 1973, V.21, Nr12, 24.
- I23. Reedy J.F., Brinda R.J. J. Appl. Phys., 1973, V.44, Nr11, 5185-5186.
- I24. Maldonado J.R., Fraser D.B. Proc. IEEE, 1973, V.61, Nr7, 975-981.
- I25. Электроника, 1973, т.46, №14, 3-4.
- I26. Maldonado J.R. US Patent Nr 3.740.734, 1973.
- I27. Kumada A., Toda G., Otomo Y. Abstr. of 3-rd Int. Meet. of Ferroelectricity, 1973, Edinburgh.
- I28. Kumada A., Toda G., Otomo Y. Proc. of the 5th Conf. on Solid State Devices, Tokyo, 1973, J. Jap. Soc. Appl. Phys., 1974, V.43. Suppl., I50-I53.
- I29. Ainger F.W., May M. GB Patent Nr 1.283.607, 1972.
- I30. Snow G.S. J. Amer. Cer. Soc., 1973, V.56, Nr2, 91-96.

- I31. Brown L.M., Mazdiyasni K.S. J. Amer. Cer. Soc., 1972, V.55, NrII, 541-544.
- I32. Snow G.S. J. Amer. Cer. Soc., 1973, V.56, Nr9, 479-480.
- I33. Langman R.A., Runk R.B., Butler S.R. J. Amer. Cer. Soc., 1973, V.56, Nr9, 486-489.
- I34. Land G.E., Smith W.D. Appl. Phys. Lett., 1973, V.23, Nr2, 57-59.
- I35. Sheridan H.K. IEEE Trans. Electron Dev., 1972, V.ED-19, Nr9, 1003-1010.
- I36. Amer. Cer. Soc. Bull., 1973, V.52, NrII, 873-874.
- I37. M. von Ardenne, Telegraphen-Fernsprech-Funk und Fernseh-Technick, 1938, V.27, 518-524.
- I39. Zworykin V.K., Morton G.A. Television, New-York, Wiley, 1954, 284-288.
- I40. Marie G. Philips Res. Rept., 1961, V.22, 110-132.
- I41. Moore T.H., J. Don Pace, IEEE Trans. Electron Dev., 1970, V.ED-17, Nr5, 423-428.
- I42. M. von Ardenne, IEEE Trans. Electron Dev., 1971, V.ED-18, Nr4, 275.
- I43. Oliver D.S. et al. Appl. Phys. Lett., 1970, V.17, 416-418.
- I44. Grenot M. et al. Appl. Phys. Lett., 1972, V.21, 83-85.
- I45. Sliker T.R., Burlage S.R. J. Appl. Phys., 1963, V.34, 1837-1840.
- I46. Hill R.M., Ichiki S.K. Phys. Rev., 1963, V.130, 150-151.
- I47. Смоленский Г.А. и др. ФТТ, 1968, т.10, №2, 467-471.
- I48. Адрианова И.И. и др. "Оптика и спектроскопия", 1973, т.25, №5, 888-893.
- I49. Kumada A. J. Jap. Soc. Appl. Phys., 1970, V.39, Suppl., 258-263.
- I50. Nakamura T., Kondo T., Kumada A. Phys. Lett., 1971, V.36A, 141-142.
- I51. Kumada A. IEEE Trans. Electron Dev., 1973, V.ED-20, Nr10, 866-873.

- I52. Cummins S. Ferroelectrics, 1970, V.I, II-I7.
- I53. Kmetz A.R. IEEE Trans. Electron Dev., 1971, V.ED-18, 756-761.
- I54. Iwasaki H., Sugii K. Appl. Phys. Lett., 1971, V.19, 92-93.
- I55. Cummins S.E., Luke T.E. Proc. IEEE, 1973, V.61, Nr7, 1039-1041.
- I56. Itoh Y. et al. J. Jap. Soc. Appl. Phys., 1974, V.43, Suppl. I54.
- I57. Kumada A., Nomura S. Ceramics Japan, 1971, V.6, Nr8, 30-38.
- I58. Uehara S., Yamouchi Y., Izawa T. Appl. Phys. Lett., 1974, V.24, Nr1, 19-21.
- I59. Chen F.S., Benson W.W. Proc. IEEE, 1974, V.62, Nr1, 133-134.
- I60. Kaminow I.P. et al. Appl. Phys. Lett., 1974, V.24, Nr12, 622-624.
- I61. Glass A.M., Negran T.J. Appl. Phys. Lett., 1974, V.24, Nr2, 81-82.
- I62. Ainger F.W., Appleby D., Kirkby C.J. J. Mat. Sci., 1973, V.8, 1825-1827.
- I63. Адрианова и др. "Оптика и спектроскопия", 1974, т.36, №5, 936-938.
- I64. Landry M.J., McCarthy A.E. SC-RR-72-0384, Sandia Labs., Albuquerque, N. Mex., 1972.
- I65. Landry M.J. IEEE J. Quantum Electronics, 1974, V.QE-10, Nr3, 356-358.
- I66. Taylor G.W., Keneman S.A., Stewart W.C. Ferroelectrics, 1972, V.2, 101-112.
- I67. Смоленский Г.А. и др. ФТТ, т.10, №2, 467-471.
- I68. Khalafalla A.S. et al. Proc. of the Soc. of Photo-optical Instrumentation Eng. Sem. on Electrooptic Principles and Applications, Boston, USA, 1973, 49-54.
- I69. Waterworth P., Chilton G.A.A., Opto-electronics, 1972, V.4, 339-340.

- I70. Cutchen J.T., Harris J.O., Laguna G.R. WESCON Techn. Papers, 1973, Session 30/2, I-12.
- I71. Shueler D.G., Smith W.D. WESCON Techn. Papers, Session 30/4, V.I7, I-6.
- I72. DiSabato J.A. Fraser D.B. WESCON Techn. Papers, Session 30/5, V.I7, I-5.
- I73. Kumada A. Ceramics Japan, 1971, V.6, Nr8, 30-39.
- I74. Drake M.D., Klingler D.E. WESCON Techn. Papers, Session 30/3, V.I7, I-5.
- I75. Taylor G.W., Kosonocky W.F. Ferroelectrics, 1972, V.3, 81-89.
- I76. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков, М., "Наука", 1968.
- I77. Applied Optics, 1972, V.II, Nr2.
- I78. RCA Review, 1972, V.33, Nr1.
- I79. Applied Optics, 1974, V.I3, Nr4.
- I80. Peterson G.E., Glass A.M., Negran T.J. Appl.Phys.Lett., 1971, V.I9, I30.
- I81. Amodei J.J. Phillips W., Staebler D.L. Appl. Optics, 1972, V.II, Nr2, 390-396.
- I82. Staebler D.L., Phillips W. Appl. Optics, 1974, V.I3, Nr4, 788-794.
- I83. Shah P. et al. Appl. Phys. Lett., 1974, V.24, Nr3, I30-I31.
- I84. Ishida A. et al. Appl. Phys. Lett., 1972, V.21, Nr5, I92-I93.
- I85. Spinhirne J.M., Estle T.L. Appl. Phys. Lett., 1974, V.25, Nr1, 38-39.
- I86. King S.R., Hartwick T.S., Chase A.B. Appl. Phys. Lett., 1972, V.21, Nr7, 312-314.
- I87. Micheron F., Bismuth G. Appl. Phys. Lett., 1972, V.20, Nr2, 79-81.
- I88. Micheron F., Bismuth G. J. Phys., 1972, V.33, Nr4, C2-I49-C2-I50.
- I89. Amodei J.J., Staebler D.L., Stephens A.W. Appl. Phys. Lett., 1971, V.I8, NrII, 507-509.

190. Micheron F., Bismuth G. Appl. Phys. Lett., 1973, V.23, Nr2, 71-72.
191. Micheron F. Rev. Techn. Thomson CSF, 1973, V.5, Nr2, 263-317.
192. Thaxter J.B., Kestigian M. Appl. Optics, 1974, V.13, Nr4, 913-924.
193. Staebler D.L., Phillips W. Appl. Phys. Lett., 1974, V.24, Nr6, 268-270.
194. Bloom A., Bartolini R.A., Ross D.L. Appl. Phys. Lett., 1974, V.24, Nr12, 612-614.
195. Chen F.S. J. Appl. Phys., 1969, V.40, Nr 8, 3389-3396.
196. Johnston W.D. J. Appl. Phys., 1970, V.41, 3279-3285.
197. Amodei J.J., Staebler D.L. RCA Rev., 1972, V.33, Nr1, 71-93.
198. Yasojima Y., Ohmori Y., Inuishi Y. Techn. Rep. of Osaka Univ., 1972, V.22, Nr1973, 575-583.
199. Ohmori Y. et al. Rep. of Osaka Univ., 1973, V.24, Nr1166, 105-114.
200. Clark M.G. et al. J. Chem. Phys., 1973, V.59, Nr12, 6209-6219.
201. Young L. et al. Appl. Phys. Lett., 1974, V.24, Nr6, 264-265.
-
202. Прохоров А.М. и др. Сообщение на VIII Всесоюзной конференции по проблемам исследования свойств сегнетоэлектриков. Ужгород, 1974.
203. Леванюк А.П., Осипов В.В., там же, Тезисы докладов, часть II.
204. Фрицберг В.Я. и др. Там же.
205. Keneman S.A. et al. Appl. Phys. Lett., 1970, V.17, Nr4, 173-174.
206. Micheron F. et al., Acad. C.R. Sc. Paris, Ser. B., 1972, V.274, Nr5, 361-364.
207. Micheron F. et al. Amer. Cer. Soc. Bull., 1973, V.52, Nr8, 630(a).
208. Micheron F., Mayeux C., Trotier J.C. Appl. Optics, 1974, V.13, Nr4, 784-787.

209. Круминь А.Э. и др. В настоящем сборнике, 240 - 246.
210. Micheron F. et al. J. Amer. Cer. Soc. 1974, V.57, Nr7, 306.
211. Micheron F., Rouchon J.M., Vergnolle M. Appl. Phys. Lett., 1974, V.24, Nr12, 605-607.
212. Trotier J.C., Micheron F. J. Phys. Suppl., 1974, V.35, Nr4, C3-II9-C3-I25.
213. Васильев А.А., Компанец И.Н., Никитин В.В. В сб.: "Оптические методы обработки информации". Под редакцией С.Б.Гуревича Л., "Наука", 1974, III-II7.
214. Рез И.С. - В сб.: "Титанат бария", М., "Наука" 1973, II0-II8.
215. Рез И.С. - Изв. АН СССР, серия физ., 1970, т.34, №12, 2555-2562.
216. Канаев И.Ф., Малиновский В.К. - ФТТ, 1974, т.16, №12, 3694-3696.

А.Р.Штернберг

СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУ-
ЧЕНИЯ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ
(Краткий обзор)

В В Е Д Е Н И Е

При сравнении свойств электрооптической (ЭО) керамики и сегнетоэлектрических монокристаллов как перспективных материалов для оптоэлектронных устройств (см. заключение предыдущего обзора) в качестве основных преимуществ монокристаллов (разумеется, не всех) были отмечены их высокая оптическая прозрачность и однородность. Следовательно, повышение оптического качества ЭО сегнетокерамики (как прозрачности, так и однородности по площади и объему) и управление ЭО свойствами материала были и остаются важнейшими задачами при оптимизации технологии получения керамики.

І. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ СОСТАВЫ КЕРАМИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ

Оптическое качество керамики определяется как выбором материала, так и технологией изготовления.

В данное время наилучшие результаты достигнуты на основе в своем роде уникальной системы ЦТСЛ (цирконат - титанат свинца, модифицированный лантаном) /1/, представляющей наряду с высокой прозрачностью образцов, возможность создания конкретных материалов, обладающих различным характером ЭО свойств (см., например, обзор /2/). Правда, имеется сравнительно большое число работ по изучению и некоторых других керамических твердых растворов, но, в основном, эти исследования не доведены до завершения, включая, на-

пример, изучение возможностей применения в оптоэлектронных устройствах, как это проделано для керамики системы ЦТСЛ. Неплохими ЭО и диэлектрическими свойствами обладает керамика состава ЦТС, модифицированная Ba, Sn, Bi /3, 4/, $BaTiO_3$ в виде прозрачной керамики /5/, материал более сложного состава $0,8 Pb(Zn_{1/3} \cdot Nb_{2/3})O_3 - 0,2 Pb_{0,7} Ba_{0,3} (Zn_{0,1} \cdot Nb_{0,2} Ti_{0,1})O_3$, предложенный японскими исследователями /6/ и керамика на основе РМН /7/. Более основательно изучены некоторые составы системы ГТСЛ (гафнатитанат свинца, модифицированный лантаном) /8, 9/, но на сегодняшний день и этот материал по своим параметрам не превосходит керамику состава ЦТСЛ. Например, его спектральная кривая светопропускания стремится к нулю при больших значениях длины волны, что контрастирует по сравнению с аналогичной кривой для ЦТСЛ /10/ - см. рис. I, на котором обобщены данные о светопропускании керамики различных составов. Проводимое сравнение в некоторой степени носит субъективный характер - не одинакова толщина исследованных образцов, различна технология получения. Например, керамика ЦТСЛ 9/65/35 /10/ получена одним из самых современных технологических приемов (горячее прессование в атмосфере кислорода при использовании химически соосажденного сырья), ГТСЛ 9/65/35 /8/ и состав на основе $Pb(Zn_{1/3} Nb_{2/3})O_3$ /4/- при помощи обычного горячего прессования (исходное сырье синтезировано по методу смешения окисей), ГТСЛ 10/65/35 /9/ - при использовании горячего прессования в атмосфере кислорода (исходное сырье - из окисей); керамика ЦТСВ 2/65/35 /3/ была исследована в ранний период развития технологии получения ЭО керамики. В новейшей работе Сюю /11/ сообщается о синтезе керамики состава ЦТСВ более высокого оптического качества, однако, не приводятся экспериментальные кривые светопропускания. Но с другой стороны, сравнение на рис. I так или иначе отражает объективное состояние по оптической прозрачности ЭО керамики на данное время. В качестве дополнительной информации приводится край фундаментального поглощения (в нм) для некоторых известных моно -

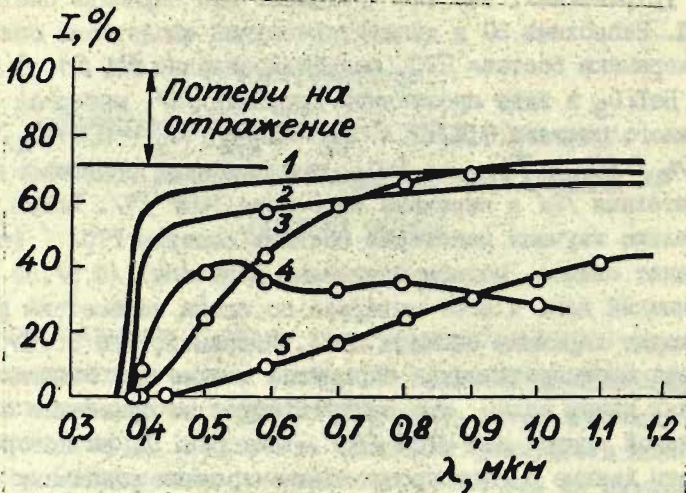


Рис. 1. Светопропускание в видимой и близкой инфракрасной области света для ЭО керамики различных составов:

1 - ЦТСЛ 9/65/35 (ЦТСЛ $La/Zr/Ti$);

толщина образца $d = 140$ мкм /10/;

2 - ГТСЛ 9/65/35; $d = 100$ мкм /8/;

3 - ГТСЛ 10/65/35; $d = 500$ мкм /9/;

4 - состав на основе $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$;
 $d = 200$ мкм /6/;

5 - ЦТСВ 2/65/35 (ЦТС, модифицированный висмутом); $d = 52$ мкм /3/.

кристаллов: $NH_4H_2PO_4$ (ADP) - 186, KH_2PO_4 (KDP) и
 KD_2PO_4 (DKDP) - 200, $LiTaO_3$ и $LiNbO_3$ - 350,
 $BaTiO_3$ и $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$ - 400,
 $KTa_{0.45}Nb_{0.55}O_3$ - 500.

Некоторые физические характеристики (плотность, коэф-

коэффициент преломления, светопропускание^{х)}, линейный (n_c) и квадратичный (R) ЭО коэффициенты) исследованных составов обобщены в табл. I.

Следует добавить, что светопропускание керамических пластинок в видимой области длин волн можно увеличить вплоть до значений 98 + 100% применением просветляющих покрытий (см., например, /10, 12, 13, 14/.

х х х

х) Казалось бы, что для более корректной абсолютной оценки оптического качества керамики различного состава следует рассчитать коэффициент абсорбции α при некоторой заданной длине волны. Но в большинстве случаев это практически невозможно ввиду отсутствия экспериментальных данных о потерях на отражение и рассеяние. Расчет согласно законам геометрической оптики (по формулам Френеля) с использованием величины коэффициента преломления n не приводит к однозначным результатам. Например, в работе Хартлинга и Ленда /1/ экспериментальные потери полагаются равными потерям на отражение только от передней поверхности пластинки ($\approx 18\%$; $n = 2,5$), Карлом и Гейзенем /23/ задается величина 25%, что является некоторым средним значением между потерями на отражение с передней поверхности и многократным отражением (по формуле Френеля около 31%, если $n = 2,5$), в наших исследованиях экспериментально определенные потери на отражение в пределах 30 + 31% /75/, в работе Сноу /21/ - 31%.

Высказанные здесь соображения следует отнести также к анализу данных, приведенных в сводной таблице III.

Таблица I

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

№ п. п.	Состав	Плотность, г/см ³	n , коэффициент преломления (λ=6328 Å)	Светопропускание, % (λ=6328 Å) при толщине образца d , мкм	$\tau_c \times 10^{10}$, м/в T=20°C	$R \times 10^{16}$ м ² /в ² T=20°C	литературная ссылка
1.	BaTiO ₃	99,1% теоретической	2,4		0,6		/5/
2.	На основе Pb(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	97,5% теоретической		34% ($d = 200$)		$Rn^3 \approx 100$ (T=180°C)	/6/
3.	ГТСЛ 10/65/35	9,22 (\approx теоретическая)	2,65	54% ($d = 500$)		0,3	/9/
4.	ГТСЛ 8/40/60	>99,9% теоретической			1,68		/8/
5.	ГТСЛ 9/65/35	" "		60% ($d = 100$)		2,60	/8/
6.	ГТСЛ 10/65/35	" "				1,80	/8/
7.	ГТСЛ 8/40/60	7,84 (теоретическая - 7,89) \approx	2,45		1,02		/1,10/
8.	ГТСЛ 9/65/35	7,80 (теоретическая - 7,81) \approx	2,5	67% ($d = 140$)		9,12	/1,10/
9.	ГТСЛ 10/65/35	7,78 (теоретическая - 7,85) \approx	2,5			1,07	/1,10/

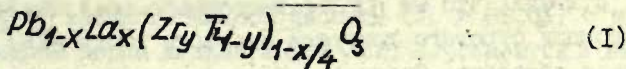
Электрооптическая керамика состава ЦТСЛ практически во всей области фазовой диаграммы запатентована Лендом и др. /15/ и Хартлингом /16/.

С другой стороны, к настоящему времени фактически еще не выяснена роль лантана в качестве лучшего модификатора системы ЦТС в целях повышения оптического качества керамики. Факт получения керамики состава ЦТСЛ, обладающей высокой прозрачностью можно в некоторой степени считать также результатом приобретенного экспериментального опыта /10/. Обычно добавки редкоземельных элементов (в том числе La , Nd , а также Nb , Ta , Bi в системе ЦТС действуют в качестве "смягчителей" (*softeners*) /17/, т.е. благодаря добавкам уменьшается значение коэрцитивного поля, увеличивается диэлектрическая проницаемость, улучшаются электромеханические свойства, но отнюдь не всегда повышается прозрачность материала. Возможно, что эффективность применения лантана связана с высокой степенью его растворимости в системе ЦТС и образованием однофазного твердого раствора в очень широкой области концентраций (о пределах растворимости лантана в ЦТС см., например, /18/).

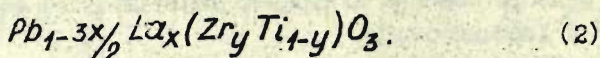
II. ОБ ОСОБЕННОСТЯХ РАСЧЕТА И ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА ЦТСЛ

При образовании твердого раствора состава ЦТС в подрешетке А перовскитной решетки (ABO_3) ионы Pb^{2+} (ионный радиус - 1,32 Å) замещаются ионами La^{3+} (1,22 Å). Так как валентности свинца и лантана неодинаковы, в одной (или обе их) подрешетках должны образоваться вакансии. Распределение вакансий зависит от нескольких факторов - формулы синтеза, количества добавленного лантана (в ат.%), условий синтеза.

В работе /1/ Хартлингом и Лендом предлагаются две формулы:



У

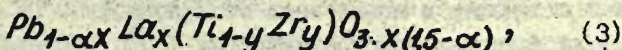


При использовании формулы (1) предполагается образование вакансий в подрешетке В, при использовании формулы (2) - в подрешетке А. Более вероятным представляется образование вакансий в подрешетке А (формула (2)), поскольку известна тенденция заметного улетучивания свинца из композиции при температурах 1000°C и выше, т.е. в условиях, при которых происходит горячее прессование керамики. Несмотря на это, именно формула (1) предпочитается авторами работы /1/, так как ее использование приводит к получению более прозрачной керамики, что и является основной целью работы. Анализируя формулы (1) и (2), отметим, что материал, рассчитанный по (1), является более "свинец - содержащим", и, как показал эксперимент /1/, такая композиция во время синтеза теряет в весе (улетучивание PbO). Материал, рассчитанный по формуле (2), наоборот, при синтезе в преобладающей атмосфере PbO обнаруживает прирост веса, и при использовании указанных условий синтеза также получается оптически качественным. Интересно, что формула (2) использована и в работе Карла и Гейзена /23/. Следует вспомнить, что богатая свинцом атмосфера в целях получения крупнозернистой, высокоплотной керамики состава ПТСВ применялась уже и в ранних исследованиях Хартлинга /19/. Предполагаемый механизм увеличения плотности и прозрачности керамики в присутствии PbO - это образование тонкой фазы PbO на границах зерен, ограничивающей их рост в начальной стадии синтеза, вследствие чего заметно уменьшается объемная пористость (основной фактор, ведущий к оптическим потерям в керамике). Фактически это модель Кингери /20/, предложенная уже в 1959 году. Забегая вперед, отметим, что на основе настоящего представления и при помощи строгого контроля скорости ухода PbO во время синтеза образцов, Сноу разработана технология получения высококачественной ЭО сегнетокерамики без применения горя-

чего прессования /II, 2I, 22/ (см. подраздел IV-3 данного обзора).

Возвращаясь к проблеме вакансий и учитывая все особенности технологического цикла получения керамики состава ЦТСЛ, а также основываясь на целом ряде экспериментальных данных, можно предположить, что наиболее вероятно образование вакансий в обеих подрешетках перовскитной структуры. Например, Сноу в /2I/ определяет плотность и потери веса синтезированной керамики и, учитывая эти данные при построении гипотетических формул равновесия для конечного продукта, показывает, что невозможно существование вакансий только одного типа.

Хардтлом и Хеннингом /24/ предлагается некоторая обобщенная формула с учетом всей гаммы возможностей:



где $\alpha \leq 1,5$ - фактор улетучивания свинца (экспериментальный параметр, зависящий от концентрации лантана X и условий синтеза материала).

В заключение следует отметить, что проблема образования вакансий А и В типа на основе менее сложного твердого раствора (титаната свинца, модифицированного лантаном) весьма основательно исследована в работах Хардтла, Хеннинга и Розенштейна („*Philips Forschungslaborator.*“ ФРГ) /24, 25, 26/.

III. СИНТЕЗ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ

I. Метод смешения окисей

В начальном этапе исследований ЭО керамики для получения исходного сырья для горячего прессования использовался метод смешения окисей (обычная керамическая технология). Примерно до 1970 года применялись окиси $PbO, La_2O_3, ZrO_2, TiO_2$ высшего класса чистоты ($> 99,5\%$) с исходным размером зерна меньше 2 мкм /27, I/ (имеется в виду разработка "Sandia Labs."). Следующим шагом в сторону

улучшения качества ЭО керамики явилось применение окисей еще более высокого класса чистоты ($\approx 99,9\%$), были уменьшены размеры зерен исходных окисей /28/.

Для смешения окисей использовались полиэтиленовые мельницы и корундовые шары - мокрый помол в дистиллированной воде длительностью около 1 часа. Второй помол (после синтеза материала при 900°C ; $t = 1$ час) - в среде ацетона; длительность помола - 16 часов. В целях устранения сегрегации, что весьма важно для сохранения однородности синтезированной массы, как дистиллированная вода, так и ацетон во время помолов применялся по возможности в минимальном количестве и производилась быстрая сушка кремообразной консистенции после помолов. Эту же цель преследует и замена воды ацетоном во время второго помола (жидкость меньшей плотности и повышенной испаряемости). После второго помола материал подогревается до 700°C (выдержка 1 час) для удаления органических примесей от ацетона и полиэтиленовой мельницы.

Несколько иная технология получения исходного сырья для горячего прессования применялась в "*Bell Telephone Labs.*" (образцы изготовлялись Томсоном), например, /29, 30/. Это модифицированный метод смешения окисей - вместо La_2O_3 применяется водный раствор нитрата лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Обнаружено, что такая замена улучшает химическую однородность - горячепрессованные образцы характеризуются более высокой прозрачностью. Жидкий помол осуществляется в воде, применяются керамические шары из ЦТСЛ. Более длительны выдержки при синтезе - около 16 час (температура синтеза - 950°C), который осуществляется в платиновых контейнерах.

• Не вдаваясь в анализ подробностей технологии синтеза исходного сырья по методу смешения окисей, который не является основной целью настоящего краткого обзора, отметим лишь, что данный метод с успехом использован также в фирме "*Philips*" /31,23/, Оказаки и др./32/, Волтерсом и Бургграфом /33/, а также в ранее упомянутых работах /6,8,9/.

2. Метод химического соосаждения

На основе накопленного опыта Хартлингом и Лендом в /34/ были выделены основные факторы, ведущие к оптическим потерям и оптической неоднородности керамики:

- нежелательные примеси,
- химическая неоднородность,
- объемная пористость,

и предложены пути их устранения:

- использование исходных веществ особенно высокого класса чистоты ($> 99,9\%$),
- применение химически соосажденного сырья,
- применение атмосферы кислорода при горячем прессовании.

Об улучшении оптического качества керамики при использовании исходных окисей повышенного класса чистоты упоминалось уже в предыдущем подразделе. В принципе не нова и сама идея получения порошка субмикронных размеров некоторых окисей и перовскитов на основе применения различных методов совместного химического осаждения из жидких исходных продуктов, например, /35/. Конечный материал обладает отличной химической однородностью (ионы во время реакции находятся в атомной степени смешения, что трудно осуществить при обычном механическом перемешивании окисей в твердой фазе), а также высокой поверхностной активностью.

Существует несколько методов и разновидностей химического соосаждения; с успехом разрабатываются новые оригинальные способы (в том числе и в СССР).

В "*Sandia Laboratories*" применяется метод алкогولاتов - см. работы Хартлинга, Ленда /34/ и Сноу /21, 22, II/. Исходные материалы: окись свинца, ацетат лантана, тетрабутоксидицирконий, тетрабутоксититан высокой чистоты ($> 99,9\%$). Этот метод весьма быстр - соосаждение осуществляется в течение 10 + 15 мин.; основной недостаток - экспериментальные трудности получения негидролизированных ал-

когюлятов соответствующих металлов. Белая, краскообразная консистенция в дальнейшем высушивается при 100°C (около 4 час), после чего производится синтез материала (при 500°C; 16 час). После помола в полиэтиленовой мельнице в среде ацетона (используются корундовые шары) в течение 16 час обычно применяется еще и повторный синтез (500°C; 4 часа).

Броуном и Маздиасни /36/ предлагается метод разложения мультиметаллорганических соединений (фактически - также разложение алкогюлятов). Исходные материалы: алкогюляты изоамилового спирта свинца, изопропилового спирта лантана, третиамлового спирта циркония и титана. Получаемый порошок оценивается классом чистоты 99,92%. Последующий синтез химически соосажденного материала производится при 500°C в течение 30 + 60 мин. О дальнейшем улучшении своей технологии Маздиасни сообщает также в /37/.

Томсоном ("*Bell Telephone Labs.*") предложен метод получения порошка состава ЦТСИ из водных растворов нитратов /38, 39/. Исходные материалы: азотнокислые соли свинца, лантана и циркония, тетраизопропилтитанат. В процессе испробовалась технология испарения, соосаждения в среде NH_4OH криохимический способ, а также распылительная сушка. Последний прием автор считает наиболее применимым для массового производства. Уместно отметить, что метод получения химически соосажденного порошка состава ЦТС из нитратов (также применяется распылительная сушка) уже относительно давно разработан и в СССР - см. работу В.В.Климова и др. /40/. Полученное исходное сырье синтезируется при 550°C в течение 16 часов в кварцевых лодочках /39/. Последующий помол производится в пластмассовой мельнице в среде ацетона; длительность помола - 4 часа.

Химически соосажденное сырье для получения ЭС керамики состава ЦТСИ используется и в ряде других исследовательских центров. Например, в "*Phillips Laboratories*" /41/, "*Mullard Research Laboratories*" /42/, "*Honeywell, Inc.*" /43/.

Очевидно, что далеко не исчерпан также арсенал технологических разновидностей метода совместного осаждения из жидких компонент, например, известна работа МакНамари /44/ по получению порошка ЦТС путем соосаждения гидроокисей или основных карбонатов свинца, циркония и титана; метод карбонатов используется также в работе /42/.

Весьма трудно отдать предпочтение какому-либо из методов, многое определяется и традициями конкретного исследовательского центра. Конечно, имеется возможность объективной оценки - это сравнение оптического качества конечного продукта ЭО керамики, изготовленной на основе сырья, полученного по различным методам химического соосаждения, но и последнее, в свою очередь, в некоторой степени затруднено отличиями в технологии получения самой керамики (см. раздел IV настоящего обзора). Наибольшее число интересных сообщений представлено "*Sandia Labs*". "(метод алкоголятов); Сноу /22, 2I, II/ демонстрирует возможность получения оптически качественной керамики на основе химсоосажденного сырья без горячего прессования (см. раздел IV-3). Но, с другой стороны, следует отметить, что именно работа Броуна, Маздиасны /36/ (метод мультиметаллорганических соединений) является первой, в которой сообщается о получении ЭО керамики без горячего прессования. Отметим, что Маздиасны, обладающий большим опытом по технологии химического соосаждения, явился консультантом "*Sandia Labs*". "при внедрении метода алкоголятов, но сам профиль исследований авторов /36/ по настоящее время мало связан с изучением ЭО керамики. Работы в "*Bell Telephone Laboratories*" в данном направлении практически только начались /39/.

Согласно структуре настоящего обзора в разделе IV будут проанализированы некоторые физико-химические параметры (также оптические свойства) ЭО керамики (в том числе и полученной на основе химически соосажденного сырья).

Резюмируя, можно с уверенностью сказать, что использование химически соосажденного сырья для получения ЭО керамики является современным и наиболее перспективным методом,

так как при этом улучшается оптическое качество и однородность получаемых образцов, не говоря уже о возможности синтеза прозрачной ЭО керамики без горячего прессования. Для наглядности вышеупомянутые методы химического соосаждения исходного сырья для получения ЭО керамики приведены в табл. 2 (для сравнения даются также условия синтеза при использовании метода смешения окисей).

Таблица 2.

Метод химического соосаждения исходного сырья для получения электрооптической керамики

№ п.п.	Метод	Условия синтеза		Литературная ссылка
		Температура, °С	Выдержка, час	
1. Алкоголятов	I синтез	500	16	/34/
	II синтез	500	4	
2. Мультиметаллографических соединений		500	0,5 + I	/36/
3. Нитратов		550	16	/39/
4. Смешения окисей		900	I	/27/

IV. ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

I. Метод горячего прессования

Первые образцы качественной ЭО керамики были изготовлены при помощи горячего прессования, основы которого для сегнетокерамики разработаны Хартлингом /44, 45/. Одновременное воздействие температуры и давления обеспечивает не-

изменный тесный контакт частиц, в результате чего повышается скорость реакции компонентов, скорость диффузии, рекристаллизации и спекания. Давление позволяет использовать более широкий интервал температур выдержки при получении керамики (по сравнению с обычной керамической технологией); а также, в общем случае, снизить температуру выдержки. Последний фактор весьма важен, поскольку он связан с уменьшением интенсивности улетучивания некоторых входящих компонентов (например, окиси свинца из ЦТСЛ); улетучивание дополнительно затруднено и закрытым рабочим объемом при горячем прессовании. Высокая плотность (близкая к рентгеновской) получаемой керамики практически исключает наличие пор в ней, что и является необходимым условием оптической прозрачности.

Горячему прессованию керамики посвящена целая глава (гл. 6) книги Оказаки "Технология керамических диэлектриков" /47/. Следует отметить, что именно Оказаки также принадлежат большие заслуги в разработке существующей технологии (к некоторым особенностям получения ЭО керамики в Японии еще вернемся в разд. IV - 2).

В принципе, конечно, горячее прессование как технологический прием не является новым и уже давно используется для получения различных материалов; параметры горячего прессования, например, при изготовлении поликристаллических ферритов /46/ практически те же, что и для сегнетокерамики.

Применение горячего прессования связано с потенциальными возможностями изменения физических свойств поликристаллических материалов в процессе их изготовления. Выражения, описывающие плотность, диэлектрическую проницаемость, коэрцитивное поле и размер зерен керамики, являются полиномами второй или третьей степени, в которые входят параметры горячего прессования - температура выдержки, продолжительность выдержки, максимальное давление ($T / t / p$) /48/. Для иллюстрации дается рис. 2, на котором представлена зависимость размера зерен керамики от параметров горячего прессования T и t (авторы полагают, что давление не

оказывает существенного влияния на данную характеристику материала. Следовательно, размер зерен можно увеличить повышением либо температуры, либо длительности выдержки.

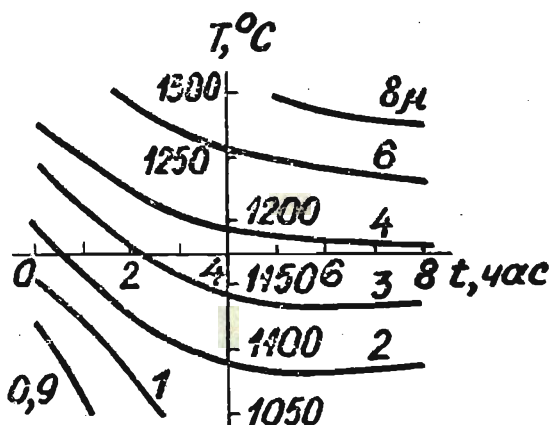


Рис. 2. Размер зерен керамики состава ЦТСВ 2/65/35 в зависимости от параметров горячего прессования /48/.

Аналогичный результат получен и в более поздней работе Хартлинга /28/ (керамика состава ЦТСЛ 8/65/35). Средний размер зерен при $T/t/p$ $1100^{\circ}\text{C}/16 \text{ час} / 210 \text{ кг} / \text{см}^2$ - 2 мкм, при $1250^{\circ}\text{C} / 16 \text{ час} / 210 \text{ кг} / \text{см}^2$ - 6 ÷ 8 мкм. Там же продемонстрировано, что объемная пористость значительно уменьшается с увеличением температуры выдержки в пределах от 1100°C до 1250°C . Наличие пор в керамике, как уже было упомянуто выше, ведет к оптическим потерям в материале.

Ваку в /43/ предложено использовать технологию горячего прессования в вакууме и сообщается о получении малопористой прозрачной сегнетокерамики. Светопропускание для керамики состава ЦТСЛ, полученной по этой технологии, в зависи-

мости от длины волны (параметр - объемная пористость) да-
ется на рис. 3.

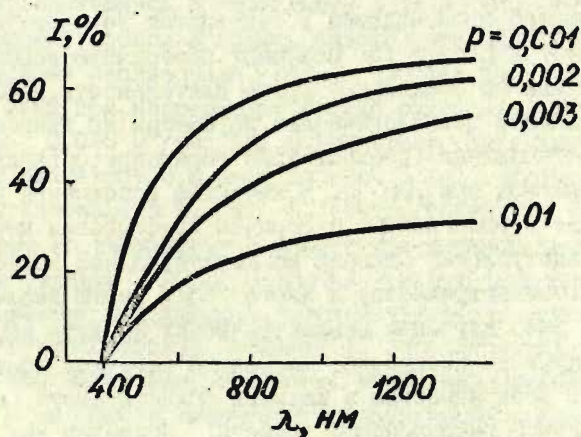


Рис. 3. Светопропускание керамики состава ЦТСЛ
в зависимости от длины волны /50/;
 p - объемная пористость.

Установка горячего прессования в вакууме (необходимы
весьма сложные подготовительные работы - выдержка камеры
при 10^{-5} тор - 24 часа, после чего в нес вводится атмосфе-
ра 80% He - 20% O_2 при давлении около 0,15 атм) применяется
в /51/. Режим горячего прессования - $1075^\circ\text{C}/16\text{час}/420\text{ кг/см}^2$
(изготавливалась керамика состава ЦТСЛ 7/65/35; размер зерен
около 1,2 мкм).

Экзотический режим горячего прессования (если в статью
не вкралась ошибка) приводится в /52/ - $1200^\circ\text{C}/500\text{ час}/14\text{ кг/см}^2$
- изготавливалась керамика состава ЦТСЛ 7,6/70/30.

Параметры горячего прессования, аналогичные применяемым
для системы ЦТСЛ, используются и для получения керамики со-
става ГТСЛ, например, в /8/ - $1200^\circ\text{C}/16\text{ час}/210\text{ кг/см}^2$ (раз-
мер зерен керамики - около 3 мкм).

Оптически качественнейшие образцы керамики системы $Pb(Zn_{1/3} \cdot Nb_{2/3})O_3$ получены при $1020^\circ\text{C}/40 \text{ час}/600 \text{ кГ/см}^2$ (размер зерен - $2 + 2,5 \text{ мкм}$) /6/.

При использовании в качестве исходного сырья порошка $BaTiO_3$ серийного производства и технологии горячего прессования Алберс и Каплит /5/ получают прозрачную керамику данного состава (к сожалению, кроме длительности выдержки - 1 час - остальные технологические параметры не приводятся). В целях восстановления стехиометрии горячепрессования керамика отжигается при 1000°C . В качестве дополнения приведем некоторые другие данные о горячем прессовании керамики $BaTiO_3$ (по выступлению Оказаки на Международной конференции по сегнетоэлектричеству и Киото /53/). Целью исследований авторов было изучение диэлектрических свойств керамики, но как, следует из дискуссии, настоящий материал обладает значительной прозрачностью в видимой области света (непрозрачен в близкой инфракрасной области). Приведем два режима горячего прессования: $1360^\circ\text{C}/5 \text{ мин}/100 \text{ кГ/см}^2$ (размер зерен $\approx 4,6 \text{ мкм}$); $1100^\circ\text{C}/360 \text{ мин}/300 \text{ кГ/см}^2$ (размер зерен $\approx 0,1 \text{ мкм}$). Эти параметры иллюстрируют возможности горячего прессования как технологического метода: во-первых, качественную керамику можно получить при температуре 1100°C - т.е. значительно ниже обычной температуры синтеза (около 1360°C), во-вторых, возможность варьирования свойствами материала (в том числе размером зерен) во время технологического процесса (аналогичная тенденция наблюдается и при получении керамики состава ЦТСЛ - с увеличением температуры увеличивается размер зерен).

Хартлингом и Лендом /34/ для устранения объемной пористости, ведущей к оптическим потерям в керамике, было предложено применять атмосферу кислорода при горячем прессовании. В принципе идея не является оригинальной, так как уже в 1970 году Карлом и Хардтлом /31/ при синтезе керамики состава ЦТСЛ (правда не электрооптической) была применена атмосфера кислорода. Сами авторы работы /34/, с другой стороны, ссылаются на еще более раннюю публикацию - статью Муррея

и Дунгана /54/ по исследованию влияния различных атмосфер (азот, кислород, аргон, водород, гелий) при синтезе керамики состава ЦТС на плотность получаемого материала. Образцы, синтезированные именно в присутствии атмосферы кислорода, получались с наибольшей плотностью. Ленд и Харт — линг удачно воспользовались вышеупомянутой идеей и экспериментально реализовали горячее прессование керамики состава ЦТСЛ при непрерывном потоке кислорода (интенсивность потока $0,028 \text{ м}^3/\text{час}$ при изготовлении цилиндрических образцов диаметром 3,8 см и высотой 5 см). Полученные результаты представлены на рис. 4. Светопропускание образцов, полученных по технологии горячего прессования в атмосфере кислорода (кривые 2,3), оказывается большим для всех композиций, по сравнению с образцами, изготовленными по методу обычного горячего прессования (кривая 1). Дополнительно следует указать, что наилучшим оптическим качеством характеризуются образцы на основе химически соосажденного сырья (см. раздел III — 2) — кривая 3 на рис. 2. Режим горячего прессования — $1200^\circ/16 \text{ час}/210 \text{ кг/см}^2$; средний размер зерен — около 2 мкм.

Предполагаемый механизм влияния атмосферы кислорода на улучшение оптического качества (уменьшение объемной пористости) керамики является следующим. В начальной стадии горячего прессования кислород замещает азот в открытых порах керамики. В конечной стадии, когда поры уже закрыты, кислород по границам зерен диффундирует из материала, тем самым уменьшается объемная пористость. При обычном горячем прессовании в закрытых порах остается азот (из воздуха), который, как оказывается, плохо диффундирует.

Атмосфера кислорода при горячем прессовании используется также в "*Bell Telephone Laboratories*". Обычно применялось сырье, полученное по методу смешения окисей; технологический режим — $1200^\circ\text{C}/16 \text{ час}/350 \text{ кг/см}^2$, размер зерен около 5 мкм /29/.

После того, как Томсоном /39/ была разработана и применена технология получения химически соосажденного порошка (сырья для горячего прессования) из водных растворов

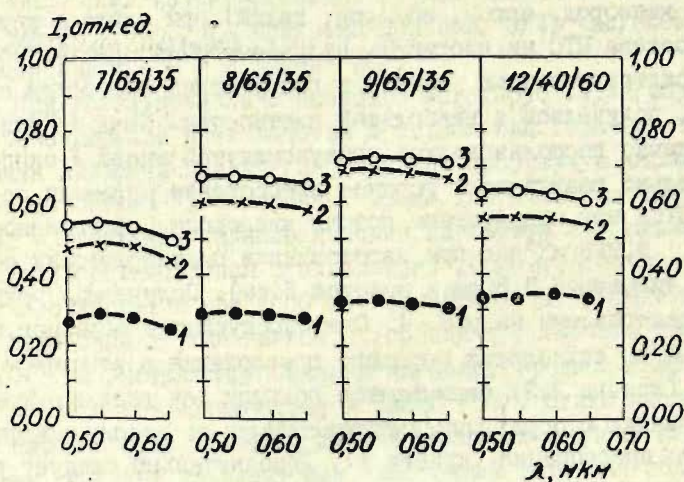


Рис. 4. Светопроектирование в зависимости от длины волны для некоторых составов керамики системы ЦТСЛ /34/. Толщина образцов - 1 мм; при измерениях использован коллимированный свет. Технологические характеристики получения образцов: 1 - горячее прессование; исходное сырье получено по методу смешения окисей, 2 - горячее прессование в атмосфере кислорода; исходное сырье - по методу смешения окисей, 3 - горячее прессование в атмосфере кислорода; исходное сырье - химически соосажденный порошок.

нитратов (см. разд. III - 2), оптическое качество образцов керамики состава ЦТСЛ улучшилось (светопроектирование 65% при $\lambda = 500$ нм; толщина пластинки - 125 мкм). Режим горячего

прессования - $1250^{\circ}\text{C}/16 \text{ час}/320 \text{ кг/см}^2$; средний размер зерен $5 \div 7 \text{ мкм}/39/$.

С точки зрения применения, как это показано в ряде экспериментальных работ (см. анализ, проведенный в /2/) горячепрессованная ЭО керамика, полученная при использовании химически соосажденного сырья, предпочтительнее в основном из-за лучшего оптического качества (см., например, /14/, а также некоторых других физических характеристик /55/).

В целях увеличения экономичности и производительности созданы установки непрерывного горячего прессования, например, полностью автоматизированная установка фирмы "Philips" /56/, на которой получены качественные образцы пьезокерамики; имеется сообщение о непрерывном горячем прессовании керамики состава ЦТС /57/. Но, до настоящего времени, как нам известно, не имеется предложений о возможностях использования установок аналогичного типа для получения ЭО керамики. Очевидно, что требования при получении высококачественного материала (в том числе длительные выдержки) слишком жестки.

2. Двухступенчатый метод

Двухступенчатый метод разработан Оказак и др. /58, 59, 50/ с целью получения керамики с контролируемой плотностью (пористостью) и размером зерен. Первый этап - обычное горячее прессование в воздухе. Диапазон параметров - $1000^{\circ} + 1250^{\circ}\text{C}/1-4 \text{ час}/150 + 300 \text{ кг/см}^2$. При относительно высоком давлении и относительно низкой температуре ($1000^{\circ}\text{C}/4 \text{ час}/300 \text{ кг/см}^2$) получается высокоплотная мелкозернистая керамика. В дальнейшем при отжиге горячепрессованной керамики при температуре (или выше температуры) горячего прессования (второй этап) осуществляется рост зерен (температура отжига - $1000^{\circ} + 1200^{\circ}\text{C}$; длительность отжига - 8 час; размер зерен меняется в пределах $1,0 + 5,0 \text{ мкм}$; пористость - $0,005 + 0,01$). Но, с другой стороны, длительный отжиг может также привести к изменению стехиометрии материала и, очевидно, весьма рискованно однозначно связывать величины фи-

зических параметров (например, температуру фазового перехода) только с размером зерен /59/. На основе результатов работы Сноу /21/ об улетучивании PbO из керамики состава ЦТСИ при высоких температурах, а также Хартлинга и Ленда /1/ о зависимости физических параметров керамики от ее состава Бредлей в /60/ высказывает вполне справедливые сомнения относительно выводов Оказаки. Действительно, улетучивание PbO приводит к увеличению соотношения Zr/Ti в керамике и снижению температуры Кюри T_c материала. Отмеченный сдвиг температуры фазового перехода сравним со сдвигом T_c , обнаруженным в /59/ и заданным в форме зависимости T_c от размера зерен (с увеличением размера зерна T_c уменьшается). Следовательно, при аналогичных экспериментах, очевидно, необходимо параллельное проведение химического анализа конечного продукта с целью уточнения его стехиометрии.

В дальнейшем (Оказаки и др. /61, 62/) технология получения ЭО керамики совершенствуется и оптимизируется. Используются установки горячего прессования в вакууме, технологический процесс осуществляется при контролируемой атмосфере /50, 61, 32/; размер зерен варьируется в пределах от 1 до 14 мкм (пористость - меньше 0,2%). Образцы характеризуются хорошим оптическим качеством (светопропускание 65% /32/, 71% /61/ для пластинок толщиной 0,7 мм; $\lambda = 6328 \text{ \AA}$). Следует отметить, что эти результаты достигнуты при использовании исходного сырья, полученного по методу смешения окисей (чистота окисей - 99,7 + 99,99%), а не химически осажденных порошков. К сожалению, в данное время еще не опубликованы технологические данные усовершенствованного двухступенчатого метода (горячее прессование в вакууме; последующий отжиг).

О первом этапе двухступенчатого метода получения керамики состава ЦТСИ (горячее прессование в атмосфере $He-O_2$), применяемого Лангманом и др. /51/, было упомянуто уже в подразделе IV - I настоящего обзора. На втором этапе осуществляется изотермический рост зерен в закрытых платиновых тиглях в присутствии преимущественной атмосферы PbO (ат-

мосфера поддерживается порошком состава 75 мол.% $PbZrO_3$ + 25 мол.% ZrO_2). Температура отжига ($1100^\circ + 1300^\circ C$), как правило, выше температуры горячего прессования ($1075^\circ C$); длительность выдержки - $180 \div 11820$ мин; контролировались потери веса конечного продукта. Размер зерен в пределах $1 \div 5$ мкм увеличивается с возрастанием температуры отжига, так и его продолжительности (установлена зависимость $D^3 - D_0^3 = kt$, где D_0, D - начальный и конечный диаметр зерен, соответственно; t - длительность процесса изотермического роста зерен; k - коэффициент пропорциональности).

Об использовании двухступенчатого метода иной разновидности сообщается также в /42, 23/. Исходное сырье синтезируется из окисей либо по оригинальной технологии, изложенной в работах /25, 62/, либо в атмосфере кислорода /23/. Для устранения остаточной пористости на втором этапе применялось изостатическое горячее прессование (в отличие от одноосного горячего прессования, о котором говорилось в подразделе IV - I).

3. Получение электрооптической керамики без горячего прессования

Впервые о получении ЭО керамики без применения горячего прессования было сообщено Броуном и Маздиасни /36/; керамика состава ЦТСЛ, использовалось химически соосажденное сырье (см. разд. III - 2). Образцы синтезировались в атмосфере кислорода в присутствии порошка исходного материала: температура синтеза - в пределах $1050^\circ + 1175^\circ C$; длительность выдержки - ≥ 4 часов. Полученная керамика имеет весьма однородную микроструктуру (размер зерен $3+5$ мкм при условиях синтеза $T = 1220^\circ C$; $t = 4$ часа; $1+2$ мкм при $T = 1120^\circ C$; $t = 8$ часа). Авторы параллельно применяли также метод горячего прессования - режим $1275^\circ C/16$ час / 210 кг/см² (полученные образцы имеют менее однородную микроструктуру зерен - $1 \div 4$ мкм). К сожалению, не приводятся количественные данные об оптическом качестве получа-

емых образцов (в целях сравнения). Отмечается лишь, что через образцы толщиной 4 мм, полученные без горячего прессования, можно без искажений читать текст.

Оригинальная информация, полученная в результате цикла обширной экспериментальной работы, излагается Сноу в /21/. Сравняются три метода получения ЭО керамики: горячее прессование, обычный синтез в атмосфере кислорода и оригинальный метод Сноу - синтез в атмосфере кислорода при относительно высоком парциальном давлении паров окиси свинца. Для поддержания соответствующих условий (атмосферы) Сноу при синтезе использовалась весьма сложная технология упаковок - применяются четыре тигля (см. в /21/). В качестве исходного сырья использовался как материал, полученный по методу смешения окисей (МО), так и химически соосажденный порошок (ХС). Для сравнения оптического качества получаемых образцов дается рис. 5. Как видно, лучшие результаты получены при использовании химически соосажденного сырья, а керамика, изготовленная по методу горячего прессования ($1220^{\circ}\text{C}/16 \text{ час}/210 \text{ кг/см}^2$) и оригинальной технологии Сноу ($T = 1200^{\circ}\text{C}$; $t = 60 \text{ часов}$; размер зерен - $4 \div 6 \text{ мкм}$) фактически имеет одинаковое светопропускание (потери на отражение - 31%). Успех своего метода автор объясняет наличием жидкой фазы PbO на границах зерен синтезируемой керамики, что реализуется в преимущественной атмосфере PbO при вышеупомянутых условиях синтеза. Предполагается, что жидкая фаза способствует устранению пор из керамики (или объединению малых пор в отдельные большие, что также уменьшает число центров рассеяния) вследствие ускорения транспортировки массы вдоль границ зерен (в места, где располагаются поры). При обычном синтезе в атмосфере O_2 уже в первой стадии происходит значительное улетучивание PbO из образцов, жидкая фаза PbO не образуется, и в конечном результате получается материал, содержащий определенное количество мелкодисперсных объемных пор, ведущих к оптическим потерям в керамике (см. рис. 5).

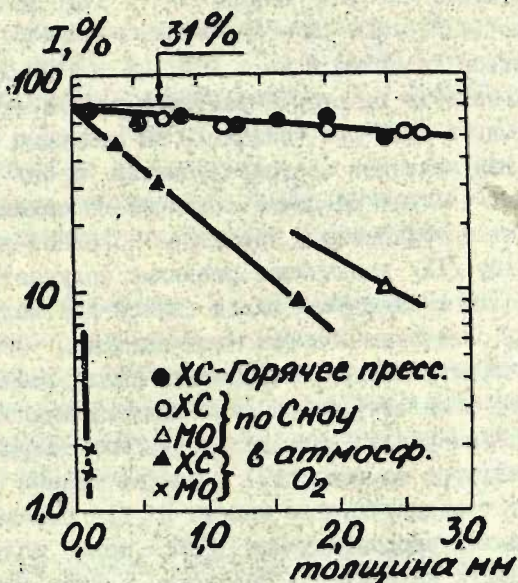


Рис. 5. Светопропускание керамики состава ЦТСЛ 9/65/35 для образцов, полученных при использовании различных технологических приемов /21/; $\lambda = 6100 \text{ \AA}$.

С целью получения больших (диаметром до 8,4 см; толщиной 1 см) однородных, оптически качественных образцов Сноу /22/ в дальнейшем модифицирует свою ранее предложенную методику. Строго контролируется скорость ухода окиси свинца из керамики, применяется двухступенчатый синтез. Первый синтез в практически закрытом платиновом тигле в атмосфере кислорода ($T = 1180^\circ\text{C}$; $t \approx 45 \text{ мин}$). Уход PbO задерживается платиновым тиглем, образуется беспористая структура, содержащая мелкие зерна состава ЦТСЛ в матрице жидкой фазы PbO . Вторым этапом - отжиг в корундовых тиглях в присутствии $PbZrO_3$.

($T = 1200^{\circ}\text{C}$; $t = 60$ часов; продув кислородом не меняется). Происходит одновременный уход избыточного PbO из материала и рост зерен (до 10 мкм), ведущий к получению оптически качественных образцов (пропускание пластинок толщиной 2 мм - 20% ; $\lambda = 6328 \text{ \AA}$. Следует все-таки указать на некоторые различия результатов работ /21, 22/, т.к. в /21/ при толщине 2 мм получена значительно большая величина светопропускания $\approx 55\%$ (см. рис. 5). Возможно, что это различие обусловлено ошибками субъективного или методического характера. В одной из последних работ Сноу /II/ дальнейшее развитие получает идея о роли присутствия жидкой фазы окиси свинца при получении беспористой, оптически качественной керамики. Основываясь на механизме уплотнения керамики, предложенном Кингери /20/, Сноу полагает, что именно наличие жидкой фазы PbO значительно увеличивает растворимость твердых фаз (твердого раствора состава ЦТС) в районе границ зерен и способствует транспортировке массы. В /II/ показано, что контролированием скорости ухода PbO можно получить высококачественную керамику не только на основе составов ЦТС1, но и других композиций (здесь - ЦТСВ 1,5/55/45; химически соосажденное сырье; дополнительно вводятся 3 весовых % избыточного PbO). В /II/ приведены также некоторые интересные данные исследования физических свойств полученной керамики состава ЦТСВ 1,5/55/45 (в том числе аномальный характер зависимости светопропускания от температуры).

Резюмируя, уместно указать на своеобразную эволюцию технологических приемов получения плотной керамики: 1964 г. - Мурреем и Дунганом /54/ предлагается использовать атмосферу O_2 при изготовлении качественной пьезокерамики состава ЦТС; 1972 г. - 1974 г. - Броуном, Маздиасни /36/, а в дальнейшем Сноу /21, 22, II/ после периода использования только горячего прессования для получения ЭО керамики, разрабатывается технология синтеза оптически высококачественного и высокоплотного ЭО материала в атмосфере кислорода,

но дополнительно строго контролируется уход PbO из материала и применяется химически соосажденное сырье.

Без горячего прессования образцы системы ЦТСЛ получены также в /33/ (состав ЦТСЛ X/55/45, где $7 \leq X \leq 14$; сырье - по методу окисей; режим - $T = 1250^{\circ}C$, $t = 16$ час; атмосфера - O_2 и PbO ; размер зерен - $5 \div 15$ мкм; оптические данные не приводятся).

Керамика, синтезированная из химически соосажденного сырья без применения горячего прессования, исследуется и в /41, 42/.

В сводной таблице 3 обобщены основные технологические приемы получения ЭО керамики, даются характерные технологические режимы и некоторые физические характеристики (размер зерен, светопропускание), отражающие оптическое качество материала и представляющие интерес с прикладной точки зрения.

У. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПО ПОЛУЧЕНИЮ; ИССЛЕДОВАНИЮ И ПРИМЕНЕНИЮ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ В СССР

Впервые о получении и исследовании некоторых свойств ЭО керамики сообщалось И.Б.Трофимовым на семинаре в НИИ ФХИ им. Л.Я.Карпова в мае 1972 года; результаты были опубликованы в /63, 64/. Установки горячего прессования для получения сегнетокерамики в СССР впервые были разработаны в Ростовском госуниверситете под руководством Е.Г.Фесенко; в дальнейшем, в отдельных исследовательских центрах, в том числе и в Ростове /66/, было создано несколько разновидностей усовершенствованных установок.

Положение в СССР по изучению ЭО сегнетокерамики к настоящему моменту отразилось в докладах, прочитанных на VIII Всесоюзной конференции по сегнетоэлектричеству в Ужгороде. Был сделан ряд сообщений по технологии получения керамики /67, 69/, просветлению материала /70/, поиску но-

вых составов /68/, изучению особенностей ЭО эффекта в керамике /71, 72, 73/ и исследованию динамики ЭО эффекта /74/.

Резюмируя, следует сделать вывод, что несмотря на то, что оптическое качество керамики является вполне удовлетворительным, пока еще мало работ, решающих задачи получения однородных образцов больших размеров и синтеза крупнозернистой керамики, использования химически соосажденного сырья, применения атмосферы кислорода при горячем прессовании, исследования продольного ЭО эффекта, создания более сложных макетов светомодулирующих устройств на основе ЭО керамики. Эти проблемы являются актуальными и должны быть решены в ближайшем будущем.

В Проблемной лаборатории физики сегнето- и пьезоэлектриков ЛГУ им. П.Стучки разработаны лабораторная технология получения прозрачной ЭО сегнетокерамики, методика и экспериментальный комплекс исследования физико-химических, диэлектрических и ЭО свойств керамики, созданы некоторые действующие макеты светомодулирующих устройств. Таким образом осуществляется естественный цикл работ по получению, изучению и исследованию возможностей применения ЭО керамики. Более подробно результаты исследований излагаются в экспериментальной части настоящего сборника.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной целью усовершенствования и оптимизации технологии получения электрооптической керамики является улучшение ее оптического качества (прозрачности и оптической однородности по объему и площади). Современными тенденциями являются применение химически соосажденного сырья, присутствие атмосферы кислорода при горячем прессовании, а также получение ЭО керамики без горячего прессования при соответствующем контроле атмосферы при синтезе (O_2 и PbO). Современным направлением является также получение крупнозернистой (рассеивающей) керамики. Такую керамику можно

изготавливать как при помощи горячего прессования, так и атмосферного синтеза, или методом двухступенчатого технологического процесса (см. табл. III). Какой из методов лучше - покажет дальнейшая работа. В данное время существенную роль при выборе технологии получения керамики имеют традиции отдельных исследовательских центров. Но при переходе к массовому производству в больших масштабах, что весьма вероятно в ближайшие годы, немаловажным станет и экономический фактор (например, продолжительность процесса, возможность получения большого числа образцов одновременно, стоимость исходных компонентов, воспроизводимость и т.д.).

На сегодняшний день наилучшие результаты достигнуты на основе ЭО керамики системы ЦТСЛ. Это подтверждается и фактом образования (в США пока единственной фирмы в мире, специализирующейся по производству ЭО керамики именно состава ЦТСЛ. Президентом фирмы "*Optoceram, Inc.*" (правда, с 17 июня 1974 года эта фирма вошла в состав более крупной компании "*Motorola, Inc.*", является основоположник разработки ЭО керамики состава ЦТСЛ, бывший сотрудник "*Sandia Labs.*" Хартлинг. В качестве справки добавим, что керамический диск диаметром около 5 см и толщиной 0,5 мм стоил в 1974 г 50 - 60 долларов.

Автор признателен д-рам Хартлиngu, Оказаки, Сноу, Томсону, Карлу, Хардтлу и Арима за любезно присланные оттиски работ, включающие много интересной информации по вопросам технологии получения ЭО сегнетокерамики.

Автор благодарен А.Я.Важа за помощь при систематизации информации для настоящего обзора, а также В.А.Фрицбергу и И.С.Резу за сделанные замечания в рукописи данной статьи.

Таблица 3

СВОДНАЯ ТАБЛИЦА* ПО ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРИЕМАМ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОЙ СИГНЕТОКЕРАМИКИ

№ п. п.	Состав материала	Условия получения							Режим получения			Сред- ний диа- метр зерен (мкм)	Оптическое качество			Лите- ратур- ная ссылка
		исходное сырье		метод получения		атмосфера при получении			Т (°C)	t (час)	Р (кг/ см ²)		све- то про- пус- кание (%)	толщ. плас- тин- ки (мкм)	длина волны (нм)	
		по мето- ду окси- сей	хим- соо- саж- дение	горя- чее пресс.	без горя- чего пресс.	воз- дух	O ₂	Е30								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1.	ЦТСВ 2/65/35	+		+		+			1050	4	570	1	14	52	632,8	/3/
									1300	1	210	5	22	60	632,8	/3/
2.	BaTiO ₃	+		+		+				1						/5/
3.	Pb(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	+		+		+			1020	40	600	2+2,5	34	200	632,8	/6/
4.	ЦТСЛ 9/65/35	+		+		+			1200	16	210	3	60	100	632,8	/8/
5.	ЦТСЛ 8/65/35	+		+		+			1100	16	140	2	77	140	632,8	/1/
6.	ЦТСЛ 9/65/35	+		+		+			1100	16	210	2	77	127	632,8	/28/
7.	ЦТСЛ 8/65/35	+		+		+			1250	16	210	6+8				/28/

8.	ИТСЛ 7,6/70/30	+	+	+	И200	500	И4						/52/								
9.	ИТСЛ 8/65/35	+	+	+	И200	И6	2И0	2	28	И000	632,8	/34/									
													+	+	И200	И6	2И0	2	58	И000	632,8
													+	+	И200	И6	2И0	2	66	И000	632,8
10.	ИТСЛ 9/65/35	+	+	+	И200	И6	2И0	2	3И	И000	632,8	/34/									
													+	+	И200	И6	2И0	2	67	И000	632,8
													+	+	И200	И6	2И0	2	7И	И000	632,8
11.	ИТСЛ 9/65/35	+	+	+					67	И40	632,8	/И0/									
12.	ИТСЛ И0/65/35	+	+	+	И200	6	3И0		54	500	632,8	/9/									
13.	ИТСЛ 8/65/35	+	+		вакуум				50	900	632,8	/50/									
14.	ИТСЛ (6 ≤ X ≤ 12)	+	+	+	И200	И6	350	5					/29/								
15.	ИТСЛ 9/65/35	+	+	+	И250	И6	320	5+7	65	И25	500		/39/								
16.	ИТСЛ 8/65/35	+	+		контролируемая атмосфера			И+И4	7И	700	632,8		/6И/								
17.	ИТСЛ 8/65/35	+	+		контролируемая атмосфера			И+И4	65	700	632,8		/32/								

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17							
18.	ИТСЛ 9/65/35	+	{	+	+	+			I000	4	300	I					/59/						
									I000	8	-												
									I250	I	I50						4	/59/					
									I200	8	-												
19.	ИТСЛ 8/65/35	+	{	+	+	+			I100	I	500												
									I200	0,06	-								3	10	500	632,8	/50/
																				2+2,5	48	500	632,8
20.	ИТСЛ 7/65/35	+	{	+		вакуум			I075	I6	420	I,2											
									I100+	3+	-								I+5	/51/			
									I300	200													
21.	ИТСЛ X/65/35 X=8;9	+	{	ИЗО-	+				I250	6	-												
																				статистическое			
22.	ИТСЛ 9/65/35	+	{	ИЗО-	+		+					3+4											
																					статистическое		
23.	ИТСЛ 10/65/35	+		+			+	+	+	I120	8	-	I+2										
										I220	4	-									3+5	/36/	
										I275	I6	2I0										/36/	
24.	ИТСЛ 9/65/35	+	+	+			+	+	+	I200	60	-	4+6	55	2000	6I0	/2I/						

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17		
25.	ITCJ 9/65/35		+			+	}	+	+	1180	0,75	-	10	20	2000	632,8	/22/	
						+			+	+	1200	60	-					
26.	ITCJ X/65/45 7 ≤ X ≤ 14	+				+		+	+	1250	16	-	5+15					/33/

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Haertling G.H., Land C.E. J. Amer. Cer. Soc., 1971, V.54, Nr1, I-II.
2. Штернберг А.Р. обзор в настоящем сборнике, 21-133.
3. Land C.E., Thacher P.D. Proc. IEEE, 1969, V.57, Nr5, 751-768.
4. Land C.E. Int. J. Nond. Test., 1970, V.I, 315-336.
5. Albers W.A., Kaplit M. Phys. of Optoe. Mat., edited by Albers W.A., New-York-London, Plenum Press, 1971, 151-167.
6. Arima H. et al. Jan. J. Appl. Phys., 1972, V.II, Nr8, 1225-1226.
7. Smith J.W. Amer. Cer. Soc. Bull., 1972, V.51, Nr4, 354(a).
8. Cutchen J.T., Haertling G.H. J. Amer. Cer. Soc., 1973, V.56, Nr4, 225-226.
9. Ainger F.W., Appleby D., Kirkby C.J. J. Mat. Science, 1973, V.8, 1825-1827.
10. Land C.E., Thacher P.D., Haertling G.H. Appl. Solid State Science, 1974, V.4, chapter "Electrooptic Ceramics", Academic Press, 137-233.
11. Snow G.S. J. Amer. Cer. Soc., 1974, V.57, Nr6, 272.
12. Roberts H.N. Appl. Optics, 1972, V.II, Nr2, 397-404.
13. Varnado S.G., Smith W.D. IEEE J. Quantum Electronics, 1972, V.QE-8, Nr2, 88-89.
14. Landry M.J., McCarthy A.E. SC-RR-72-0384, Sandia Labs., Albuquerque, N.Mex., 1972.
15. Land C.E. et al. US Patent Nr 3.531.182, 1970.
16. Haertling G.H. US Patent Nr 3.666.666, 1972.
17. Thomann H. Ferroelectrics, 1972, V.4, 141-146.
18. Schulze W.A., Miller T.G., Biggers J.V. Amer. Cer. Soc. Bull., 1973, V.52, Nr8, 630(a).
19. Haertling G.H. J. Amer. Cer. Soc., 1966, V.49, Nr3, 113-118.
20. Kingery W.D. J. Appl. Phys., 1959, V.30, Nr3, 301-306.

21. Snow G.S. J. Amer. Cer. Soc., 1973, V.56, Nr2, 91-95.
22. Snow G.S. J. Amer. Cer. Soc., 1973, V.56, Nr9, 479-480.
23. Carl K., Geisen K. Proc. IEEE, 1973, V.61, Nr7, 967-974.
24. Hennings D., Hårdtl K.H. Phys. Stat. Sol.(a), 1970, V.3, Nr2, 465-474.
25. Hennings D. Mat. Res. Bull., 1971, V.6, 329-339.
26. Hennings D., Rosenstein G. Mat. Res. Bull., 1972, V.7, 1505-1513.
27. Haertling G.H. Amer. Cer. Soc. Bull., 1970, V.19, Nr6, 564-567.
28. Haertling G.H. J. Amer. Cer. Soc., 1971, V.54, Nr6, 303-309.
29. O'Bryan H.M. J. Amer. Cer. Soc., 1973, V.56, Nr7, 385-388.
30. Meitzler A.H., O'Bryan H.M. J. Amer. Cer. Soc., 1972, V.55, Nr10, 504-506.
31. Carl K., Hårdtl K.H. Ber. Deutsch. Cer. Ges., 1970, V.47, Nr10, 687-691.
32. Okazaki K. et al. Ferroelectrics, 1974, V.7, Nr1/2/3/4, 153-155.
33. Wolters M., Burggraaf A.J. Phys. Stat. Sol., 1974, V.24, Nr1, 341-350.
34. Haertling G.H., Land C.E. Ferroelectrics, 1972, V.3, 269-280.
35. Mazdhyasni K.S., Dolloff R.T., Smith J.S. J. Amer. Cer. Soc., 1969, V.52, 523-526.
36. Brown L.M., Mazdhyasni K.S. J. Amer. Cer. Soc., 1972, V.55, Nr11, 541-544.
37. Mazdhyasni K.S. Amer. Cer. Soc. Bull., 1973, V.52, Nr8, 643(a).
38. Thomson J. Amer. Cer. Soc. Bull., 1973, V.52, Nr4, 368(a).
39. Thomson J. Amer. Cer. Soc. Bull., 1974, V.53, Nr5, 421-424; 433.

40. Климов В.В. и др. Сб. статей "Сегнетоэлектрики", Ростов-на-Дону, 1966.
41. Michel C., Sicignano A. Appl. Phys. Lett., 1974, V.24, NrII, 559-562.
42. Keve E.T., Annis A.D. Ferroelectrics, 1973, V.5, 77-89.
43. Khalafalla A.S., Burbank D., Jurisson J. WESCON Techn. Papers, 1973, V.I7, Session 30/I, I-5.
44. Haertling G.H. J. Amer. Cer. Soc., 1963, V.42, NrII, 679-684.
45. Haertling G.H. J. Amer. Cer. Soc., 1964, V.43, NrI2, 875-879.
46. Okazaki K., Igarashi H. "Ferrites", Proc. Int. Conf., Tokyo, 1970, I3I-I33.
47. Okazaki K. "Ceramic Engineering for Dielectrics", Gakkensha, Dentsu-in, Tokyo, 1969.
48. Haertling G.H., Zimmer W.J. J. Amer. Cer. Soc., 1966, V.45, NrI2, I084-I089.
49. Waku S. Annual Report of Study Group on Applied Ferroelectrics in Japan, 1971, 20-II5-793.
50. Okazaki K., Nagata K., Hasegawa A. Proc. Int. Symp. RILEM/IUPAC, 1973, Prague, E-165-E-182.
51. Langman R.A., Runk R.B., Butler S.R. J. Amer. Cer. Soc., 1973, V.56, Nr9, 486-488.
52. Kumada A., Toda G., Otomo Y. J. Jap. Soc. Appl. Phys., 1974, V.43, Suppl., I50-I53.
53. Okazaki K., Takahashi K. J. Phys. Soc. Jap., 1970, V.28, Suppl., 328-330.
54. Murray T.F., Dungan R.H. Cer. Ind., 1964, V.82, 74-77.
55. Smith W.D., Lend C.E. Appl. Phys. Lett., 1972, V.20, Nr4, I69-I71.
56. Oudemans G.J. Philips Tech. Rundschau, 1968, V.29, NrI/2, 25-33.
57. Schnettler F.I. Amer. Cer. Soc. Bull., 1973, V.52, Nr4, 373(a).
58. Okazaki K., Nagata K. Proc. 1971 Int. Conf. Mechanical Behaviour of Materials, 1972, V.4, 404-412.
59. Okazaki K., Nagata K. J. Amer. Cer. Soc., 1973, V.56, Nr2, 82-86.

60. Bradley F.N. J. Amer. Cer. Soc., 1973, V.56, Nr7, 404.
61. Okazaki K. et al. Abstr. of 3-rd Int Meet. of Ferroelectricity, 1973, Edinburgh.
62. Hårdtl K.H., Hennings D. J. Amer. Cer. Soc., 1972, V.55, Nr5, 230-231.
63. Сидоренко В.Н. и др. "Физика и химия твердого тела", 1973, т.4, 103.
64. Трофимов И.Б. и др. Материалы IV межотраслевой конференции по методам получения и анализа ферритовых, сегнето- и пьезоэлектрических и конденсаторных материалов и сырья для них, М, 1973, 165.
65. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество, Атомиздат, М., 1972, 217.
66. Фесенко Е.Г., Клевцов А.Н., Панич А.Е. Проблемы исследования свойств сегнетоэлектриков (тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции), Ужгород, 1974, часть II, 41.
67. Левичев А.С. и др. Там же, часть I, 46.
68. Фесенко О.Е. и др. Там же, часть II, 34.
69. Штернберг А.Р. и др. Там же, часть II, 35.
70. Трофимов И.Б. и др. Там же, часть II, 43.
71. Адрианова И.И. и др. Там же, часть II, 36.
72. Желудев И.С. и др. Там же, часть II, 37.
73. Василевская А.С. и др. Там же, часть II, 38.
74. Штернберг А.Р., Либерт Г.В., Капениек А.Э. Там же, часть II, 35.
75. Штернберг А.Р., Важа А.Я. и др. В настоящем сборнике, 185-209.

М.К. ✓
Э.Э.Шитц, А.Э.Круминь, Ю.А.Звиргзд, М.А.Логин,
Ю.К.Попов, А.Р.Штернберг ✓

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ СИНХРОННОГО
ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ

В В Е Д Е Н И Е

Сегнетоэлектрические материалы в последнее время находят широкое применение. Перспективными областями применения сегнетоэлектрических материалов являются квантовая радиоэлектроника и информационная техника. Практически используются как монокристаллические, так и поликристаллические сегнетоэлектрики /1/. Разработка данных материалов с определенными параметрами требует изучения электрооптических (ЭО) и диэлектрических свойств сегнетоэлектриков.

Подробный обзор основных принципов измерения ЭО характеристик дается в /2/. Однако в этой работе мало внимания уделяется вопросам технической реализации эксперимента.

В нашей лаборатории методика измерения разрабатывалась, исходя из необходимости изучения переходных и нелинейных характеристик сегнетоэлектриков в широком интервале температур, которые дают обширную информацию, необходимую как для анализа физических явлений, так и для оценки возможностей технического применения исследуемых веществ. Частотная область исследования переходных характеристик определяется особенностями свойств сегнетокерами -

ческих материалов, а также запросами техники; в настоящей работе длительность управляющих прямоугольных импульсов находится в пределах от 10^{-6} до 10^2 сек.

1. ПРИНЦИП РАБОТЫ, БЛОК-СХЕМА И ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

ЭО характеристики определяются поляризационно-оптическим методом. Обычно ЭО свойства исследуются в статическом (под постоянным смещающим полем E) или в динамическом режиме (в гармоническом поле $E(t)$) /2/. Последний режим применяется для исследования частотных характеристик ЭО коэффициентов. Однако, в сильных электрических полях этот метод неприменим из-за неконтролируемого нагрева образцов на высоких частотах. Поэтому более целесообразным является использование прямоугольных импульсов с малой скважностью и различной длительностью для возбуждения ЭО эффекта. Такой режим позволяет не только изучить динамику ЭО эффекта, но и оценить быстродействие различных элементов устройств на основе сегнетоэлектриков. Большое значение имеет и то обстоятельство, что в информационной технике в основном применяется импульсное управление.

Для корректного определения ЭО коэффициентов электрооптические (двупреломление Δn) и диэлектрические (поляризация P) характеристики необходимо регистрировать синхронно, поскольку свойства сегнетоэлектриков довольно сильно зависят от предыстории. Поэтому разработанная нами установка имеет два канала для синхронной регистрации изменений интенсивности света и поляризации, устанавливающихся под воздействием управляющих импульсов.

Дополнительное устройство к оптическому криостату позволяет визуально контролировать рабочую область образца, что важно для оценки неоднородности исследуемых материалов.

Согласно назначению установка содержит блок воздействия, генерирующий управляющие импульсы, и два независимых регистрирующих блока: "электрооптический" и "диэлектричес-

кий". Подробное описание отдельных блоков и методики проведения диэлектрических измерений дается в /3, 4/. Там же отмечалось, что из-за отсутствия универсальных индикаторов напряжения (имеющих одновременно широкую полосу пропускания и высокое входное сопротивление) регистрация ЭО характеристик и поляризации во всей интересующей нас области времен ($10^{-6} + 10^2$ сек) на одном приборе невозможна.

Весь интервал длительностей импульсов разбит на два диапазона, различающихся по технике генерации импульсов и способу регистрации Р и ЭО характеристик. В интервале длительностей от 1 мксек до 100 мксек импульсы генерируются тиратронным генератором - 2; а в интервале от 0,1 сек до 100 сек - генератором релейного типа - 3 (рис. 1).

Рассмотрим вкратце методику исследования ЭО характеристик. Эффективное двупреломление Δn определяется поляризационно-оптическим методом /2/.

Свет от источника Л через интерференционный фильтр (или от лазера ЛП-55; $\lambda = 6326 \text{ \AA}$) проходит через систему скрещенных поляризатора П - анализатора А и образец C_x (при исследовании поперечного ЭО эффекта поле в зазоре между электродами направлено под углом 45° относительно оси поляризатора) и попадает на фотоэлектронный умножитель ФЭУ. Образец C_x находится в оптическом вакуумном криостате. Температура образца стабилизирована. Ток от ФЭУ регистрируется различными приборами в зависимости от того, в каком режиме осуществляется измерение (рис. 1). Величина двупреломления определяется по соотношению

$$I = I_0 \sin^2 \frac{\pi \Delta n d}{\lambda}, \quad (1)$$

где I - интенсивность светового потока, прошедшего через оптическую систему; - определяется по изменению тока на выходе ФЭУ,

I_0 - начальная интенсивность света,

d - геометрический размер (толщина) сегнетоэлектрической пластинки в направлении распространения светового пучка.

λ - длина волны монохроматического излучения,
 $\Delta\bar{n}$ - эффективное двупреломление.

Экспериментально измеряемая величина I не является однозначной функцией $\Delta\bar{n}$, так как соотношение (1) является периодической функцией. Конкретное значение волнового числа при определенной интенсивности поля в квазистатическом режиме определяется по петле электрооптического гистерезиса $I(E)$, что в дальнейшем используется для расчета зависимостей $\Delta\bar{n}(t)$ по экспериментально полученным данным $I(t)$ (t - длительность воздействующих элементарных импульсов). Таким образом интересующую нас характеристику $\Delta\bar{n}(t)$ можно получить, регистрируя временную зависимость тока от ФЭУ и снимая петлю ЭО гистерезиса в квазистатическом режиме.

При исследовании электрически контролируемого эффекта рассеяния света поляризатор и анализатор не используются. В остальном система измерений не отличается от вышеописанной.

Поляризация определяется по изменению напряжения на эталонном конденсаторе C_0 , включенном последовательно с образцом. Величина U в определенных условиях измерения /4/ однозначно связана с поляризацией,

$$U = \frac{C_0}{S} \cdot P, \quad (2)$$

где S - условная площадь поверхности, на которой выделяется связанный заряд поляризации, зависящая от геометрии образца и электродов.

Ниже приводятся основные технические характеристики экспериментальной установки:

1. Максимальные геометрические размеры исследуемых образцов:
 - длина - 10 мм,
 - ширина - 10 мм,
 - толщина - 5 мм.
2. Емкость образцов ≤ 1 нФ.
3. Эквивалентное сопротивление $\geq 10^8$ Ом.

4. Диапазон измерения температуры от -170°C до $+200^{\circ}\text{C}$.
5. Точность стабилизации температуры $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ в течение часа.
6. Максимальная амплитуда генерируемых импульсов - 1000 в.
7. Диапазон длительностей импульсов от 1 мксек до 100 сек.

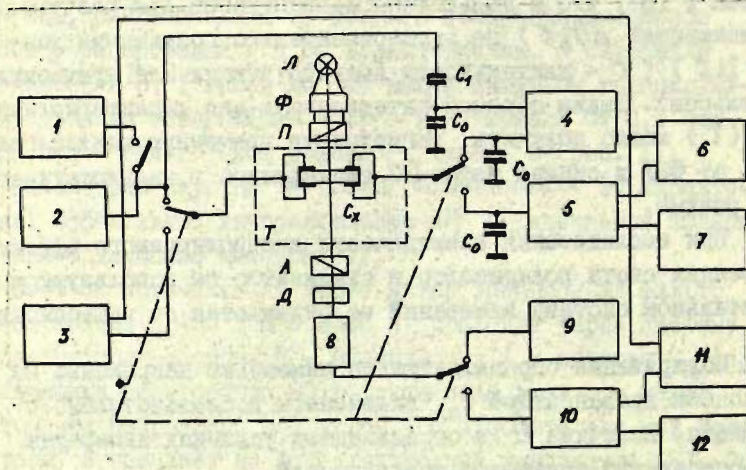


Рис. I. Блок - схема установки.

1 - импульсный вольтметр В4-2, 2 - тиратронный генератор импульсов, 3 - генератор релейного типа, 4 - осциллограф С1-17, 5 - усилитель электрометрический У5-6, 6 и 11 - двухкоординатный потенциометр ЦС-021 М, 7 и 12 - потенциометр КСП-4, 8 - ФЭУ, 9 - осциллограф С1-15, 10 - усилитель Ф-539, Л - источник света, Ф - интерференционный фильтр, П - поляризатор, А - анализатор, С_х - исследуемый образец, С₀ - эталонный конденсатор, С₁ - образцовый конденсатор.

II. КАНАЛ СИНХРОННОГО ИЗМЕРЕНИЯ ЭО И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК В ИНТЕРВАЛЕ ВРЕМЕН ОТ 1 МКСЕК ДО 100 МСЕК.

Канал состоит из титратронного генератора биполярных импульсов - 2 (см. рис. 1), исследуемого образца C_x , осциллографа С1-17 для измерения диэлектрических характеристик - 4, поляризационно-оптической системы; ФЭУ - 8, осциллографа С1-15 для измерения ЭО характеристик - 9, импульсного вольтметра В4-2 - 1.

Генератор биполярных импульсов является дальнейшей модификацией генератора, описанного в литературе /3/. Блок-схема генератора приведена на рис. 2.

Схема генератора состоит из задающего генератора - 1, блока задержки и формирования запускающего импульса - 2 и выходного каскада - 3 на водородных титратронах ТТИ 35/3. На рис. 2 показаны также цепи подключения образца C_x , образцового конденсатора C_1 , эталонных конденсаторов C_0 , катодных повторителей - 4, 5. Отличительной особенностью настоящего генератора от описанного в литературе /4/ является схема выходного каскада, позволяющая получить биполярные импульсы с отдельно регулируемыми амплитудами положительного и отрицательного импульсов на нагрузке. Генератор вырабатывает импульсы длительностью от 1 мксек до 100 мсек с частотой следования не более 30 гц.

Амплитуда импульсов регулируется в пределах от 100 в до 1000 в. Измерение амплитуды импульсов производится импульсным вольтметром типа В4-2.

Измерения диэлектрических характеристик в импульсном поле производятся по схеме Софера и Тауэра. Сигнал с образца поступает на эталонный конденсатор C_0 (см. рис. 1) и далее на II-й вход осциллографа С1-17. На I-й вход осциллографа поступает импульс от генератора через образцовый конденсатор C_1 .

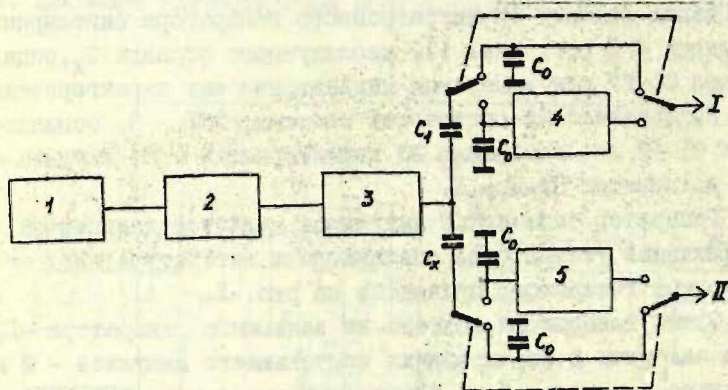


Рис. 2. Блок-схема генератора биполярных импульсов.

I - задающий генератор, 2 - блок задержки и формирования запускающего импульса, 3 - выходной каскад, 4, 5 - катодные повторители, C_0 - эталонные конденсаторы, C_1 - образцовый конденсатор, C_x - исследуемый образец, I и II - выходы на осциллограф.

Измерение сигнала, пропорционального световому потоку, прошедшему через образец, производится на осциллографе CI-15.

III. КАНАЛ СИНХРОННОГО ИЗМЕРЕНИЯ ЭО И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК В КВАЗИСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Канал состоит из генератора релейного типа - 3 (см. рис. I), поляризационно-оптической системы, ФЭУ - 8, электрометрического усилителя - 5 (типа У5-6), усилителя постоянного тока - 10 (типа Ф-539), самопишущих регистрирующих приборов КСП-4, ПДС-021 М.

Форма импульсов, вырабатываемых генератором, приведена в литературе /5/. Диапазон длительностей импульсов от 10 мсек до 100 сек. Основу генератора составляет ключевая схема, выполненная на тиристорах КУ-202Н. Применение тиристоров позволило расширить диапазон длительностей импульсов и увеличить их амплитуду. Для получения ступенчатого импульсного сигнала применен резистивный делитель с шаговым искателем. В схеме генератора предусмотрена раздельная регулировка положительных и отрицательных импульсов, что позволяет производить запись и стирание информации при ЭО исследованиях в прикладных целях. Плавно уменьшающийся биполярный импульсный сигнал используется для деполяризации образцов.

Регистрация результатов измерения поляризации производится на потенциометре типа КСП-4. Запись петель диэлектрического гистерезиса в квазистатическом режиме осуществляется на двухкоординатном самописце типа ПДС-021 М. При изучении ЭО характеристик электрическая схема содержит ФЭУ, усилитель Ф-539 и автоматические самописцы типа КСП-4 и ПДС-021 М.

IV. ОПТИЧЕСКИЙ КРИСТАЛ

К кристаллам, предназначенным для исследования ЭО свойств сегнетоэлектрических материалов предъявляются спе-

цифические требования, например, малые размеры исследуемых площадей (обычно шириной порядка 100 мкм), необходимость специального механизма встировки для поворота образца во время измерений, возможность наблюдения образца в микроскопе и регистрации проходящего светового потока фотоумножителем. Конструкция нагревателя должна обеспечивать относительно высокую скорость изменения температуры в широком интервале при стабилизации ее не хуже $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ в течение часа.

Известные конструкции криостатов являются весьма узкоспециализированными и лишь частично обеспечивают то или иное требование /6 - 10/. Не удовлетворяет или малая точность поддержания температуры /6,7/, или узкий температурный интервал /6/, отсутствует возможность встировки образца относительно оптической оси, невозможно ведение наблюдения под микроскопом /6, 10/ и одновременных электрических и оптических измерений /6 - 9/.

Используя известные конструкционные решения и опыт нашей лаборатории, создан криостат, который удовлетворяет требованиям, предъявляемым при ЭО исследованиях сегнетоэлектриков.

Основные узлы криостата (см. рис. 3): корпус криостата - 1 с механизмом встирования образцов, сосуд для азота - 6, держатель образца - 10 и кольцо - 17 с регистрирующим каналом.

Корпус криостата - 1, выполненный из стали, имеет два оптических окна - 2 из плавленого кварца и штуцер для откачки воздуха - 3. Уплотнения, выполненные из резины и тефлона, обеспечивают вакуум порядка 10^{-4} тор. Корпус криостата крепится на встировочном механизме - 4, позволяющем перемещать криостат в вертикальном и горизонтальном направлениях на 200 мм перпендикулярно оптической оси системы и осуществлять наклон оптической оси криостата относительно оптической скамьи - 5 на $\pm 7^{\circ}$.

Сосуд с азотом - 6 крепится к корпусу криостата при

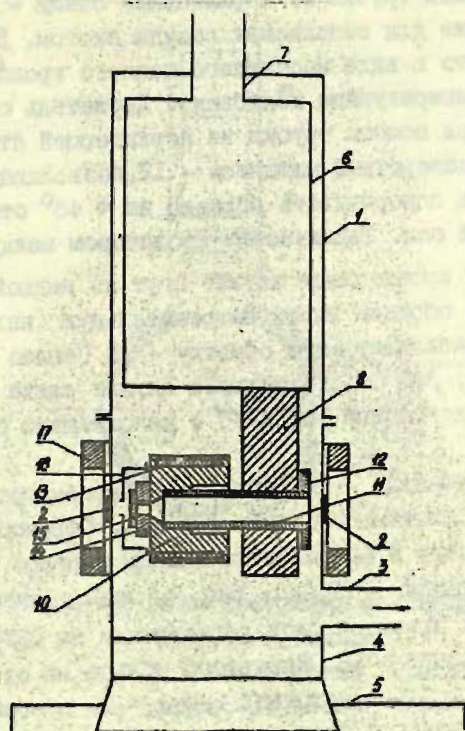


Рис. 3. Схематический разрез криостата.

- 1 - корпус, 2 - оптическое окно,
- 3 - штуцер для откачки воздуха,
- 4 - кристовочный механизм,
- 5 - оптическая скамья, 6 - сосуд,
- 7 - трубка для заполнения сосуда,
с азотом, 8 - медный фланец,
- 10 - держатель образца, 11, 12 -
поворотный механизм, 13 - на-
греватель, 14 - термометр сопро-
тивления, 15 - образец, 16-экран.

помощи тонкостенной трубки из нержавеющей стали - 7, которая служит также для заполнения сосуда азотом. Дно сосуда - 6 выполнено в виде массивного медного кронштейна - 8, гасящего температурные колебания. Держатель образца (из меди) - 10 при помощи трубки из нержавеющей стали - 11 закреплен на поворотный механизм - 12, позволяющий без нарушения вакуума поворачивать образец на $\pm 45^\circ$ относительно оптической оси. Термическим изолятором между держателем образца и кронштейном служит втулка из медной проволоки. Держатель образца имеет нагревательную (нихром 0,1 мм, 1000 Ом) и стабилизирующую обмотку - 13 (сплав никельманган 0,1 мм, 300 Ом); изоляцией служит слюда и полимеризованный силиконовый лак К-47 с наполнением окиси хрома.

Температура образца - 15 измеряется термометром сопротивления - 14 (платина 0,03 мм, 100 Ом). Образец прижимается к термометру и накрывается медным экраном - 16.

Поворотное кольцо - 17 (см. рис. 4) имеет четыре окна; на двух из них крепится блок регистрации на ФЭУ - 18 и блок фоторегистрации - 19. Поворотом кольца на оптическую ось, проходящую через источник света - 20 и образец - 15, выводится необходимый блок.

Блок фоторегистрации содержит объектив O^1 (9 x 0,20 или 3,5 x 0,10), полосовой или интерференционный фильтр Φ , анализатор А, объектив O'' (20 x 0,40, 40 x 0,65, 60 x 0,85), фотоаппарат или кинокамеру. Минимальное расстояние от объектива O^1 до образца - 11 - 12 мм. Это позволяет получить изображение на фотопленку с максимальным увеличением - 500 х.

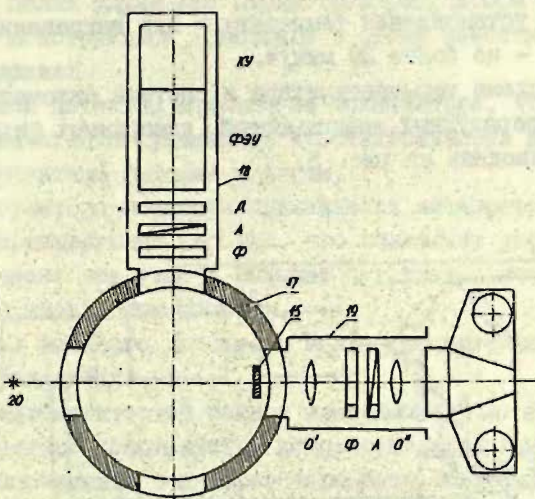


Рис. 4. Схема крепления фотоаппарата и ФЭУ на поворотном кольце.

15 - исследуемый образец, 17 - поворотное кольцо, 18 - блок регистрации на ФЭУ, 19 - блок фоторегистрации, 20 - источник света, 0' и 0'' - объективы, А - анализатор, Ф - интерференционный фильтр, Д - диафрагма.

У. СИСТЕМА СТАБИЛИЗАЦИИ И ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

Система стабилизации температуры предназначена для стабилизации и регулировки температуры образца в пределах от -170°C до $+200^{\circ}\text{C}$ (при охлаждении используется жидкий азот). Основные параметры терморегулятора:

- относительная точность измерения температуры $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$,
- дрейф температуры в течение часа - не более $0,02^{\circ}\text{C}$,
- максимальная электрическая мощность нагревателя - 75вт.

- время охлаждения нагревателя жидким азотом до -170°C - не более 2,5 часов,
- время установления температуры при нагревании на 100°C - не более 30 минут.

Блок-схема терморегулятора и система автоматической записи температурных зависимостей измеряемых физических величин приведена на рис. 5.

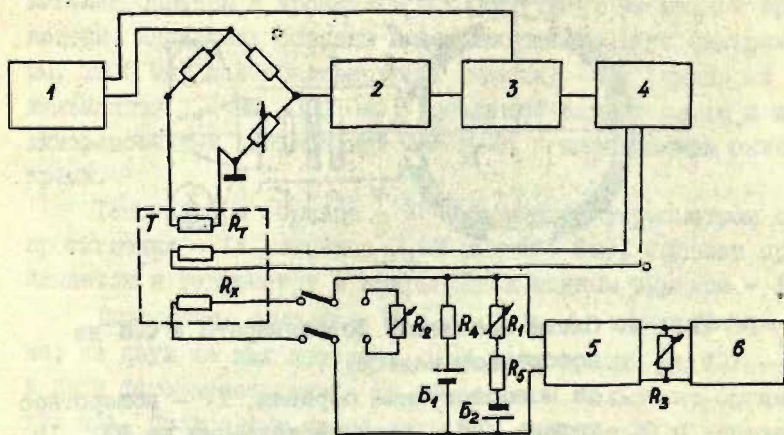


Рис. 5. Блок-схема регулятора температуры и системы автоматической записи температурных зависимостей физических величин. 1 - опорный генератор, 2 - селективный усилитель, 3 - фазовый детектор, 4 - регулятор мощности, 5 - усилитель типа ФН6-1, 6 - самопишущий потенциометр ПДС-021 М, Т - криостат, R_T и R_X - термометры.

В основу терморегулятора положена схема, описанная в /II/. В целях улучшения параметров регулятора и согласования с конструкцией криостата в схему внесены следующие изменения:

- фазовый детектор выполнен на транзисторе, что позволило значительно уменьшить чувствительность детектора к паразитным фазовым сдвигам,
- в регуляторе мощности применяются интегрирующая и дифференцирующая цепочка, что позволяет увеличить коэффициент усиления и снижает чувствительность терморегулятора к импульсным помехам,
- сигнал фазового детектора можно просматривать на индикаторе усилителя.

Для автоматической записи измеряемых величин как функций температуры используется компенсационная схема, обеспечивающая постоянный ток через термометр сопротивления R_x : источники питания - батареи типа "Девиз"; R_1, R_2 и R_3 - магазины сопротивлений (100 кОм), R_4 и R_5 - балластные сопротивления - 100 кОм, обеспечивающие постоянный ток. Сопротивлением R_1 выбирается начало отсчета (начальная температура), R_3 - определяет масштаб температурной шкалы на самописце ПДС-021 М, R_2 - калибровочное сопротивление.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная в настоящей статье установка эксплуатируется в течение длительного времени в Проблемной лаборатории физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков ЛГУ им. П.Стучки. Установка позволяет производить обширный комплекс измерений диэлектрических и электрооптических характеристик сегнетоэлектриков. Диапазон применения установки был значительно расширен введением канала для синхронного измерения ЭО характеристик. Благодаря проведенной модернизации схем генераторов улучшены параметры установки.

Авторы выражают благодарность Фрицбергу В.Я. за ценные указания и постоянный интерес к работе.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Штернберг А.Р. Электрооптические свойства сегнетокерамики и принципы построения светомодулирующих устройств на ее основе. - В настоящем сборнике, 21-133.
2. Сохин А.С., Василевская А.С. Электрооптические кристаллы. - М., Атомиздат, 1971.
3. Круминь А.Э., Булис А.Я., Несауле Г.В. Методика исследования поликристаллических сегнетоэлектриков. Рига, Изд-во Латв. ун-та, 1970, 95-109.
4. Круминь А.Э. Методика исследования поликристаллических сегнетоэлектриков. Рига., Изд-во Латв. ун-та, 1970, 59-94.
5. Шитц Э.Э., Несауле Г.В., Круминь А.Э. Методика исследования поликристаллических сегнетоэлектриков. Рига, Изд-во Латв. ун-та, 1970, 110-115.
6. Осипов Ю.В. Оптический криостат с регулируемым охлаждением в диапазоне 5-260°К. - ПТЭ, № 2, 1971, 256 - 258.
7. Водопьянов Л.К., Копанев В.Д. Криостат с пневматическим устройством для оптических измерений в далекой инфракрасной области. - ПТЭ, № 6, 1971, 181 - 182.
8. Дмитриев А.Г., Царенков Б.В. Термостат для высокочастотных измерений. - ПТЭ, № 1, 1972, 208 - 209.
9. Канн К.Б., Микичур Н.И. Камера-криостат к установке для измерения спектров люминисцирующих объектов. - ПТЭ, № 3, 1972, 260 - 261.
10. Петров Ст.Х., Терзийски К.И., Попов Д.Н. Термостат для оптических и электрических измерений в интервале 77-500°К. - ПТЭ, № 5, 1973, 238-240.
11. Копчик В.А., Струков Б.А., Ермакова Л.А. Прецизионный лабораторный криостат для исследования электрических и упругих свойств кристаллов. - ПТЭ, № 1, 1961, 184-187.

10к

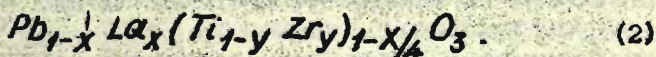
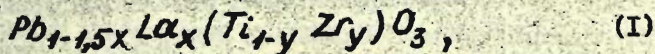
А.Р.Штернберг, А.Я.Важа, М.К.Антонова,
А.Э.Круминь, И.Э.Бруверис, А.Э.Брант,
П.П.Капостинь, Г.В.Либерт, Я.А.Харья

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРО-
ОПТИЧЕСКОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ
ЦТСЛ

ВВЕДЕНИЕ

При анализе и сопоставлении результатов исследования некоторых диэлектрических и электрооптических (ЭО) свойств керамики системы цирконата-титаната свинца, модифицированной лантаном /1/ (в дальнейшем обозначение ЦТСЛ $La/Zr/Ti$), соответствующей одной и той же химической формуле, например, ЦТСЛ 8/65/35, но изготовленной в различных лабораториях, обнаруживается несоответствие с результатами Хартлинга /1/. Например, температура фазового перехода, приведенная в работе /2/ - 98°C , в /3/ - $102 + 109^{\circ}\text{C}$, в /4/, а также в наших исследованиях - 130°C , в /5/ - $120 + 140^{\circ}\text{C}$. Причиной этих различий являются отличающиеся конкретные технологические условия получения материала.

Так как валентность свинца и лантана не является одинаковой (Pb^{2+} , La^{3+}), в одной (или обеих) подрешетках перовскитной структуры (ABO_3) должны образоваться вакансии. В первую очередь, распределением вакансий можно управлять формулой синтеза. В работе /1/ предлагаются две формулы:



При использовании формулы (2) должны преобладать вакансии типа В (в подрешетке Ti , Zr), что, по мнению авторов рабо-

ты /1/, приводит к повышению прозрачности материала. В работе /6/, однако, применяется формула /1/, и также получается оптически качественная керамика. К тому же технологические различия далеко не завершаются выбором формулы синтеза: разными способами поддерживается атмосфера PbO при синтезе в воздухе /1/ или в кислороде /7/, исходное сырье изготавливается по обычной керамической технологии из окисей /1/ или применяется химически соосажденный порошок /7/. Разработана технология получения образцов без горячего прессования /8/, иногда применяется двухступенчатый технологический процесс (при том в различных комбинациях, например, /6, 8/) и т.д. Следовательно, гамма технологических разновидностей действительно очень широка (более подробный анализ дается в настоящем сборнике /9/).

В основу настоящей работы были поставлены следующие задачи:

1) уточнить концентрационные зависимости некоторых электрооптических и диэлектрических параметров керамики состава ЦТСЛ, получаемой в нашей лаборатории,

2) определить оптимальные составы сегнетокерамики двух типов:

- обладающей эффектом "ЭО памяти",
- обладающей квадратичным ЭО эффектом, т.е. без "ЭО памяти".

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Был осуществлен следующий эксперимент с применением метода пересечения концентраций (рис. I). Исследовались два ряда твердых растворов: ЦТСЛ $X/65/35$ ($0 \leq X \leq 13$) и ЦТСЛ $8,5/U/1-U$ ($35 \leq U \leq 95$), где X, U - концентрации лантана и циркония в атомных процентах соответственно. Эксперимент был поставлен, исходя из расчета, чтобы исследуемые составы охватили, с одной стороны, области линейного и квадратичного ЭО эффектов, а также область "ЭО памяти", с другой стороны, области ромбоэдрической, тетрагональной, кубической, анти-

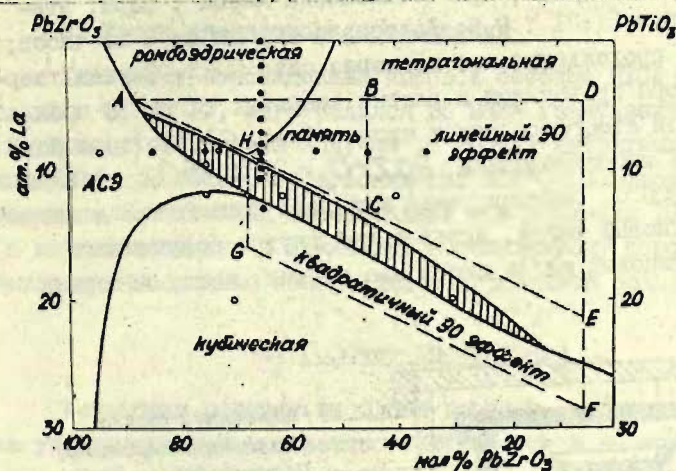


Рис. I. Фазовая диаграмма системы ЦТСЛ /I/.
Кружками отмечены исследованные
составы (эксперимент по методу прессования концентраций).

сегнетоэлектрической фаз и область "смешанных фаз" (заштрихованный участок на рис. I).

I. Получение исходного сырья для горячего прессования

а) Метод смешения окисей

В рамках вышеупомянутого эксперимента исходное сырье для горячего прессования синтезировалось по формуле (2) при использовании обычной керамической технологии (метода смешения окисей). Применялись окиси PbO , La_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 марки "осч.". Гомогенизация и измельчение высушенных до постоянного веса (при 250°C) компонентов, а затем синтезированных материалов проводились в яшмовой шаровой мельнице в

среде этилового спирта при соотношении масса : шары : этиловый спирт = 1 : 1 : 0,6. Длительность помола - 25 часов; до полного прохождения частиц через сито 0053. Синтез твердого раствора проводился в плотно закрытых тиглях в предшествующей атмосфере окиси свинца (рис. 2), которая поддерживалась использованием $PbZrO_3 + 20\% PbO$, отожженного при $1200^\circ C$. Синтезируемый материал помещается в закрытый платиновый тигль, вставленный внутри корундового тигля. Платиновый тигль имеет две крышки, между которыми

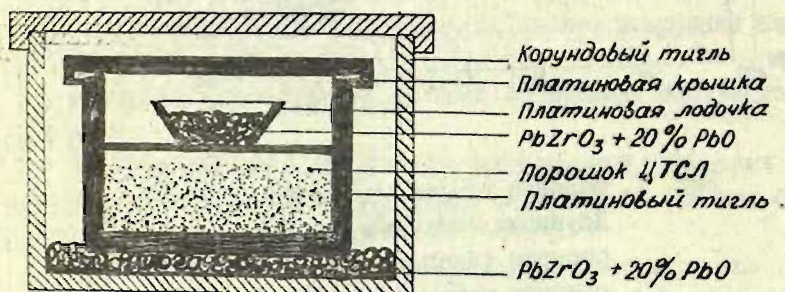


Рис. 2. Схематическое отображение упаковки образцов при синтезе.

размещена платиновая лодочка с $PbZrO_3 + 20\% PbO$ (рис.2).

При выборе режима синтеза учитывались данные дифференциального термического анализа. Термографический фазовый анализ проводился на дериватографе фирмы "Paulik". Температура синтеза - 850° при выдержке 2 часа; скорость подъема температуры - 250 град/час. С целью получения более однородного материала проводился и повторный синтез при такой же температуре и выдержке.

Синтезированный материал измельчался в яшмовой мельнице до размера зерен $0,4 + 0,6$ мкм. Холодная штамповка заготовок (диаметр таблеток 12 и 22 мм; высота $4 + 6$ мм) для

горячего прессования проводилась под давлением 1000 кг/см^2 .

б) Метод химического осаждения

Химически соосажденный порошок состава ЦТСЛ X/65/35, где X = 8; 9; 10, изготовлялся во ВНИИ Реактивэлектрон (г. Донецк). Материал получен из смесей нитратных соединений /10/ при температуре осаждения 850°C . Заготовки для горячего прессования штамповались при давлении 1000 кг/см^2 (в качестве связки к химически соосажденному порошку до - бавлялось несколько капель дистиллированной вод.).

2. Горячее прессование

Установка состоит из блока горячего прессования и блока управления для программного изменения и выдерживания соответствующих режимов температуры и давления. Установка имеет три независимых рабочих канала; диаметр прессуемых керамических цилиндров - 12 и 22 мм. Все три канала одновременно обслуживаются одним оператором.

Основные технические данные установки:

- максимальная температура нагрева - 1200°C ,
- время выдержки - до 6 часов,
- давление на образцах диаметром 12 мм плавно регулируется в пределах от 50 до 1200 кг/см^2 ; на образцах диаметром 22 мм в пределах от 25 до 400 кг/см^2 ,
- точность поддержания давления - $\pm 5\%$,
- точность измерения температуры - $\pm 3^\circ\text{C}$.

Нагревательным элементом служит высокоомная спираль (13 на рис. 3); система подачи давления - пневматическая (см. рис. 3). Установка оснащена dilatометром (14), которым определяется усадка во время спекания образцов. Более детальное схематическое изображение одного канала блока горячего прессования дается на рис. 3.

Блок автоматики предназначен для программного изменения и поддержания температуры в зоне горячего прессования, а также для фиксации усадки образцов. Блок обеспечивает:

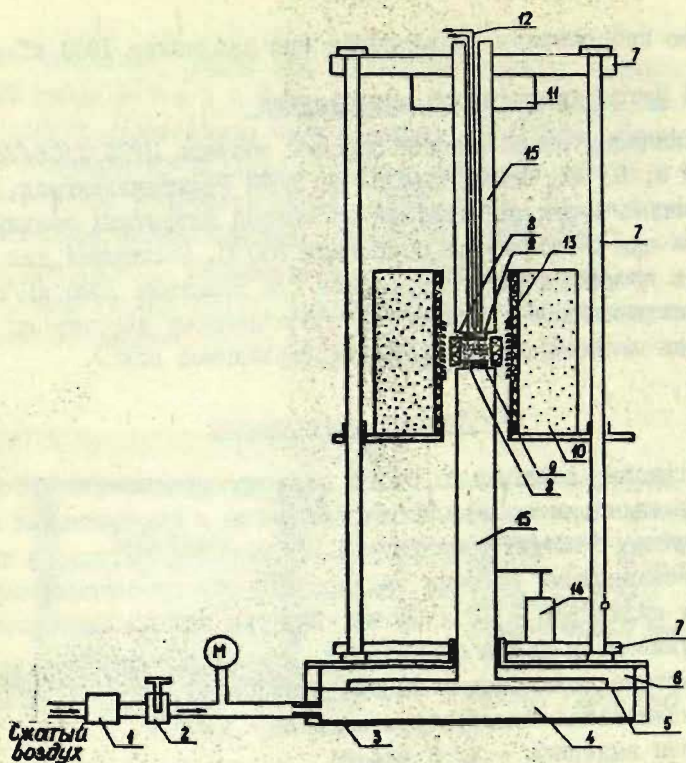


Рис. 3. Схематическое отображение одного канала блока горячего прессования:

1 - стабилизатор давления МП 2731-61, 2 - кран, М - манометр, 3 - основание пресса, 4 - пространство со сжатым воздухом, 5 - гибкая мембрана, 6 - свободное пространство, 7 - штатив пресса, 8 - прессформа, состоящая из корундовых пуансонов и кольца, 9 - прессуемая заготовка, 10 - печь с основанием, 11 - механизм для подъема и фиксации верхнего держателя пуансона, 12 - термопара, 13 - нагревательная спираль, 14 - dilatометр, 15 - верхний и нижний держатели пуансонов.

- скорость нарастания температуры изготавливаемого образца в пределах $6 + 30$ град/мин.,
- стабилизацию заданной температуры с точностью $\pm 3^{\circ}\text{C}$ в течение от 0,5 до 6 часов.

Выполняющим элементом является тиристорный блок мощности, управляемый сигналами от программного устройства. Автоматическая регистрация температуры образца, температуры нагревателя и усадки образца производится на И2 - точечном самописце типа ЭПИ-93 М.

Два типичных режима горячего прессования $T/t/p$ (температура выдержки/ продолжительность выдержки/ максимальное давление) отображен: на рис. 4. Оба они записываются одинаково - $1175^{\circ}\text{C}/60 \text{ мин}/300 \text{ кг/см}^2$, хотя режимы а) и б) на рис. 4 в принципе имеют существенные различия. Следовательно, общепринятая запись $T/t/p$ далеко не однозначно отражает все особенности применяемого технологического режима (более корректным является графическое отображение), что необходимо учесть также при анализе литературных данных.

3. Высокотемпературный отжиг в атмосфере

кислорода

Синтез и высокотемпературный отжиг в атмосфере кислорода применяется для улучшения оптического качества 30 сегнетокерамики и увеличения размера зерен в материале (см. обзор /9/ в настоящем сборнике).

Отжиг производился в трубчатой печи, внутри которой помещается кварцевая трубка, (внутренний диаметр - 27 мм) продуваемая кислородом (скорость потока 1,5 литров/мин). Средний режим при отжиге: максимальная температура - 1120°C ; выдержка - 2 часа. До и после процесса, как правило, контролировались следующие параметры:

- 1) размер зерен, пористость (микроструктура), плотность,
- 2) оптические свойства (светопропускание, рассеяние),
- 3) искажение стехиометрии (по T_0).

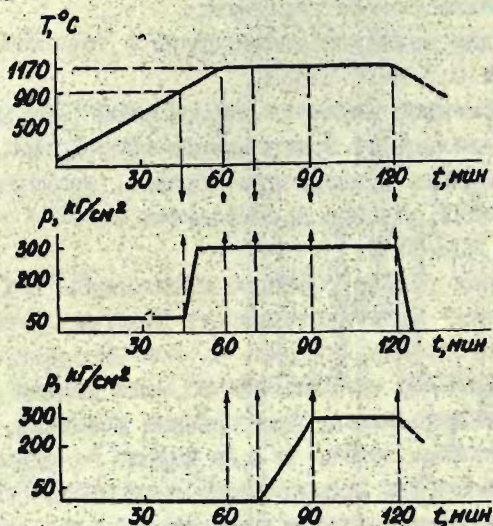


Рис. 4. Типичные режимы горячего прессования.

Постановка эксперимента в последнем случае (пункт 3) не совсем корректна (требуется химический анализ), так как возможен сдвиг T_c и в результате увеличения диаметра зерен (например, по данным Оказаки /5/).

4. Методика физико-химических исследований

Спектральный анализ исходных окисей (а также синтезированного порошка перед горячим прессованием) проводился стандартным методом на спектрографе ИС.1 - 28. После горячего прессования заготовки подвергались предварительной механической обработке и отжигу, далее измерялась плотность и пористость образцов, исследовалась микроструктура (на микроскопе МИН-8 при увеличении $\times 1425$ раз) и производился рентгеновский фазовый анализ на дифрактометре ДРОН - 05 со сцинтилляционным счетчиком. Микроструктура керамики наблюда-

лась как на химически, так и на термически травленных образцах. После ряда диэлектрических измерений (диэлектрическая проницаемость ϵ и потери $tg\delta$ в зависимости от температуры и частоты, пьезомодуль d_{31} и коэффициент электромеханической связи K_p , петля диэлектрического гистерезиса) осуществлялась точная шлифовка и полировка образцов (до толщины пластинок 100 ± 300 мкм). Затем образцы еще раз отжигались с целью снятия механических напряжений, после чего определялось их оптическое качество:

- во-первых, исследованием микроструктуры в проходящем свете,
- во-вторых, измерениями светопропускания и отражения на спектрофотометрах типа СФ-16, СФ-18, "Specord", "Beckman Acta III", ИКС-22 (т.е. в широком интервале длин волн, включая ультрафиолетовую - от 0,3 мкм и инфракрасную - до 15 мкм, области).

Коэффициент преломления n определялся по углу Брюстера (источник света - лазер ЛГ - 55; $\lambda = 6328 \text{ \AA}$). Для исследования поперечного ЭО эффекта на образцы методом напыления в вакууме наносились совмещенные с обеих сторон непрозрачные электроды (ширина зазора при стандартных экспериментах - 100 мкм; толщина керамических пластинок - 100 мкм). Для изучения продольного ЭО эффекта использовались полупрозрачные электроды Au , прозрачные электроды SnO_2 или $In_{2-x}Sn_xO_{3-y}$ (ITO).

Для более наглядного представления о цикле изготовления образцов ЭО керамики и комплексе исследования физико-химических свойств дается рис. 5.

Для одновременного исследования эффективного двуупреломления $\Delta\bar{n}$ и поляризации P была разработана комплексная установка /II/. Воздействие на образец осуществляется прямоугольными импульсами длительностью от 10^2 до 10^{-6} сек, амплитудой до 50 кв/см. Интервал температуры от -170°C до 200°C (точность стабилизации - $\pm 0,01^\circ\text{C}$). Для изучения ЭО эффекта использовался поляризационно-оптический метод; измерения производились при различных длинах волн в види-

мой области света.

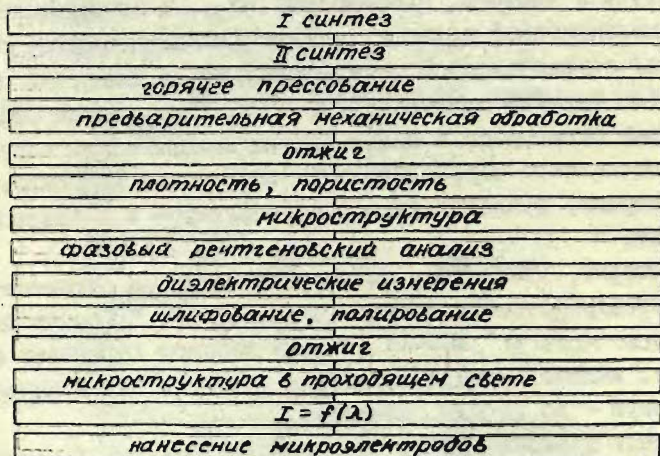


Рис. 5. Последовательность операций при изготовлении образцов ЭО керамики и изучении физико-химических свойств материала.

В целях оптиматизации параметров получаемой ЭО сегнетокерамики, изучение свойств образцов, как правило, строго велось по разработанной в лаборатории программе исследований с последующей статистической обработкой результатов, т. е; реализовывалась активная "обратная связь" по отношению к условиям получения материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

I. Физико-химические и оптические свойства

Светопропускание керамических пластинок (толщиной $\delta \approx 100$ мкм) составляет около 65%; коэффициент поглощения

$\alpha \approx 6,2 \text{ см}^{-1} \text{ х}^1$ ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$). Имеется в виду керамика, получаемая при использовании повторного синтеза материала по методу смешения окисей с последующим горячим прессованием. Потери веса после первого синтеза - около 1,15%, после повторного - около 0,25%. Плотность горячепрессованных образцов - $99,6 \div 99,8\%$ теоретической; открытая пористость - 0,2%, объемная пористость - около 1,2%. Средний размер зерен - 1,8 мкм.

После обработки керамических пластинок в режиме высокотемпературного отжига в кислороде ($T = 1120^\circ\text{C}$; $t = 2$ часа) обнаруживается слабовыраженная тенденция роста зерен (до 2,5 мкм), а также некоторое увеличение светопропускания образцов (в пределах $2 \div 4\%$). Очевидно, что процесс рекристаллизации протекает весьма медленно; поэтому необходимо применять более длительные выдержки при отжиге, как это упоминается и в литературе, например, /8/.

Кривые светопропускания в зависимости от длины волны (в интервале $0,3 \div 15 \text{ мкм}$) для исследованных керамических твердых растворов системы ЦТСИ принципиальных отличий не выявляют (см. рис. 6). Край основного поглощения находится в районе $0,35 \div 0,37 \text{ мкм}$; в близкой инфракрасной области кривая светопропускания выходит на плато ($\lambda = 3 \div 5,5 \text{ мкм}$). При $\lambda \approx 6 \text{ мкм}$ начинается весьма плавное уменьшение величины светопропускания до нулевых значений (около $12 \div 13 \text{ мкм}$). Потери на отражение, измеренные на шаровом спектрофотометре типа СФ - 18 для полированных пластинок при

$\lambda = 633 \text{ нм}$ составляют $R_{\text{эксп.}} = 30 \div 31\%$ (см. рис. 6). Потери на отражение по Френелю как с одной ($R_1 = 18\%$), так и с двух поверхностей ($R_2 = 29\%$) имеют меньшие значения (рассчитывались, например, для образца состава ЦТСИ 8,5/ /С5/35 по коэффициенту преломления $n = 2,41$, определен-

^х) по формуле
$$\frac{I}{I_0} = (1 - R_1)^2 e^{-\alpha d} \cdot (1 + R_1^2 e^{-2\alpha d});$$
$$R_1 = (n - 1)^2 / (n + 1)^2.$$

ному по углу Брюстера при $\lambda = 6328 \text{ \AA}$). Следовательно, недостаточно высоко качество обработки (полировки) поверхностей керамических пластинок.

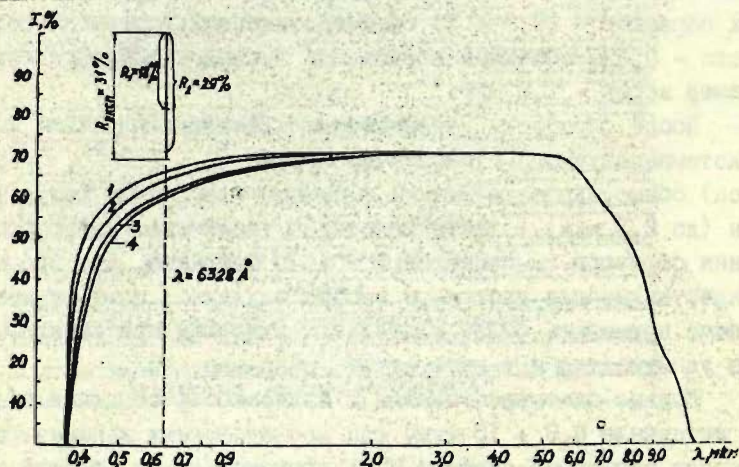


Рис. 6. Спектральная зависимость светопропускания для керамики состава ЦТСЛ (толщина пластинок $d \approx 100 \text{ мкм}$):
 1 - ЦТСЛ 10/65/35; 2 - ЦТСЛ 9/65/35;
 3 - ЦТСЛ 8,5/65/35; 4 - ЦТСЛ 8/65/35.

При сравнении кривых светопропускания в видимой области длин волн видно, что наиболее прозрачной является керамика состава ЦТСЛ 10/65/35 (обладающая квадратичным ЭО эффектом) - см. рис. 6. Светопропускание составов ЦТСЛ X/65/35 с уменьшением концентрации лантана X ($X = 9; 8,5; 8$) понижается, что объясняется в основном появлением доменного механизма рассеяния (см. раздел II в обзоре [12]), а также концентрационной зависимостью этого параметра как таковой.

На сконструированной в лаборатории установке (типа

эллипсометра) определялся профиль интенсивности рассеянного света в зависимости от состава и геометрии образцов, а также от длины волны и температуры исследования. Например, было установлено расширение профиля рассеяния с уменьшением длины волны, что можно понять из общезначеских представлений (объясняется увеличением коэффициента преломления n сегнетокерамики в коротковолновой области).

Изучение оптических свойств является существенно важным звеном при комплексном исследовании ЭО сегнетокерамики.

Систематический анализ особенностей кривых светопропускания в коротковолновом диапазоне (край поглощения, крутизна возрастания кривой светопропускания, абсолютные значения светопропускания при определенных длинах волн) в пределах ряда составов (например, ЦТСЛ X/65/35) представляет возможность исследовать влияние "просветляющего" модификатора (в данном случае - лантана) и привести некоторые соображения на основе зонной теории. В сущности данная проблема весьма сложна и нуждается в комплексном решении.

Требуется учесть, во-первых, геометрический фактор (толщина керамических пластинок) образцов, гарантировать постоянное одинаковое качество обработки поверхностей, проводить наблюдения при постоянных условиях (при одинаковой апертуре).

Во-вторых, надо учитывать субъективные (технологические) факторы. Последние, в основном, связаны с объемной пористостью, так как поры рассеивают и деполаризуют свет, и при этом меняется профиль интенсивности прошедшего света в пределах телесного угла. Надо также учитывать возможность наличия нежелательных примесей и непрореагировавших исходных окисей в области пор и границ зерен, что может существенно повлиять на ход кривой светопропускания в области края фундаментального поглощения

материала в целом (например, желтоватый оттенок, придаваемый PbO). Следовательно, желательны дополнительные проведения исследований на микрорентгеноанализаторе (например, типа MAP), а также химических анализов.

В-третьих, наряду с влиянием модификатора надо учитывать и объективные факторы, влияющие на светопропускание образцов. Это состав материала (различные значения внутреннего дупреломления Δn), размер зерен (определяет рассеивающие свойства), состояние поляризации в керамике.

В свою очередь, кривые светопропускания в инфракрасной области содержат некоторую информацию, связанную с характерными колебаниями решетки (появляются три довольно четко выраженных изгиба - см. рис. 6); по интерференционной картине можно вычислить коэффициент преломления в данной области.

Сопоставляя измерения светопропускания в локальных областях по плоскости керамической пластинки $\frac{1}{2}$ учитывая толщину образца, можно судить об оптической однородности материала.

2. Диэлектрические и электрооптические свойства

Результаты исследований в пределах отдельных рядов составов отображены на рис. 7 в виде концентрационных зависимостей некоторых диэлектрических ($\epsilon_{\text{макс.}}$, T_c , $R_{\text{полн.}}$) и электрооптических (Δn) параметров. Значения $R_{\text{полн.}}$ и Δn получены в квазистатическом режиме.

Для системы ЦТСЛ X/65/35 температура фазового перехода T_c сдвигается в сторону низких температур с увеличением концентрации лантана X. Одновременно уменьшается также значение $\epsilon_{\text{макс.}}$, но по другому закону (рис. 7 - а). Величины $R_{\text{полн.}}$ и Δn характеризуются максимальными значениями при концентрации лантана $\approx 8,5\%$ (рис. 7 - б). В пределах системы ЦТСЛ 8,5/U/I-U наблюдается прохождение кривой $T_c(U)$ через минимум при $U \approx 75\%$. Зависимость $\epsilon_{\text{макс.}}(U)$, в свою очередь,

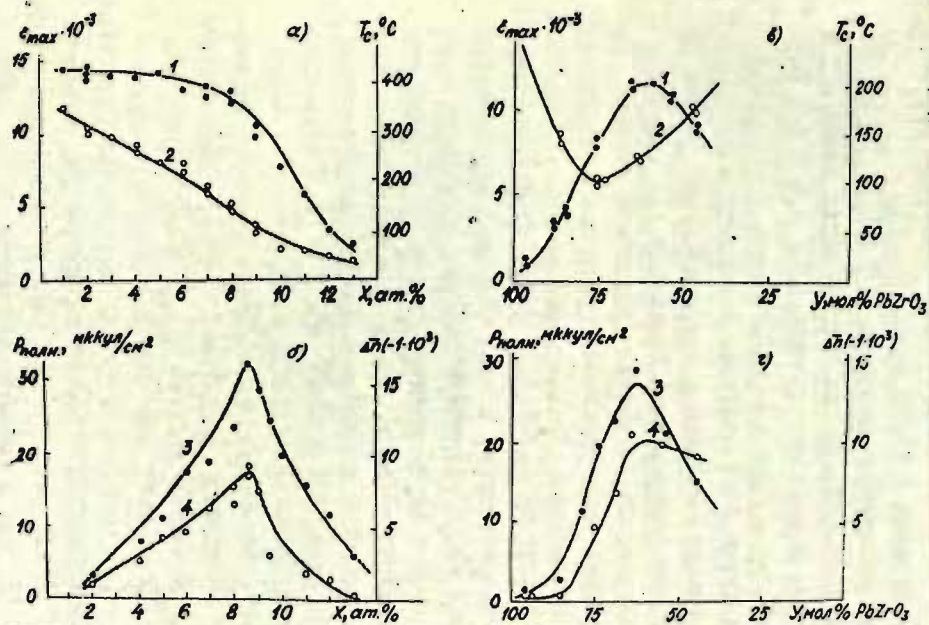


Рис. 7. Концентрационные зависимости диэлектрических и электрооптических параметров керамики состава ЦТСЛ X/65/35 (а, б); ЦТСЛ 8,5/У/1-У (в, г). 1 - $\epsilon_{\text{макс.}}$ ($f = 1 \text{ кгц}$); 2 - T_C ; 3 - $P_{\text{полн.}}$, ($E = 15 \text{ кв/см}$; $T = 20^\circ\text{C}$); 4 - Δn , ($E = 15 \text{ кв/см}$; $\lambda = 664 \text{ нм}$; $T = 20^\circ\text{C}$).

проходит через максимум при $Y \approx 60\%$ (рис. 7 - в). На кривых $P_{\text{полн.}}(Y)$ и $\Delta\bar{\eta}(Y)$ обнаруживается максимум при соотношении Zr/Ti , близком к 65/35 (рис. 7 - г).

Наибольшие абсолютные значения $\Delta\bar{\eta}$ и $P_{\text{полн.}}$ для образцов состава ЦТСЛ X/65/35 при концентрации лантана $X \approx 8,5$ (рис. 7 - б), и керамики состава ЦТСЛ 8,5/Y/I-у при соотношении Zr/Ti , близком 65/35 (рис. 7 - г), объясняются расположением этих составов в области морфотропной границы между ромбоэдрической и тетрагональной фазами (см. рис. I) и наличием полиморфного состояния /I4/. Действительно, ромбоэдрическое искажение кубической решетки, вычисленное из результатов рентгеноструктурных исследований на термически отожженных образцах, весьма мало (угол $(90^\circ - \alpha)$ для ЦТСЛ 8,5/65/35 составляет всего 5). В образующемся полиморфном состоянии, в свою очередь, как показано в /I4/, материал имеет гибридную фазовую структуру, т.е. структура отдельного зерна зависит от его ориентации относительно приложенного поля, чем и обуславливается повышенная чувствительность керамики к внешним воздействиям.

В пределах ряда ЦТСЛ X/65/35 при $X < 8,5$ с уменьшением концентрации лантана керамика становится все более "сегнетожесткой". Повышается температура фазового перехода T_c , а также значения $\varepsilon_{\text{макс.}}$ (рис. 7 - а). Следовательно, уменьшаются значения величин $P_{\text{полн.}}$ и $\Delta\bar{\eta}$ (рис. 7-б) (при $E = 15 \text{ кв/см} = \text{const}$), так как все больше затрудняются доменные переориентации. С другой стороны, при увеличении концентрации лантана выше 8,5 атомных процентов, материал через область "смешанных фаз" переходит в кубическую структуру (см. рис. I), чем и вызвано уменьшение $P_{\text{полн.}}$, $\Delta\bar{\eta}$, $\varepsilon_{\text{макс.}}$, T_c (рис. 7 - а, б).

Уменьшение $P_{\text{полн.}}$ и $\Delta\bar{\eta}$ для керамики ряда ЦТСЛ 8,5/Y/I-у при значениях $Y > 65$ атомных процентов (рис. 7-г), в свою очередь, объясняется переходом структуры материала через область "смешанных фаз" в антисегнетоэлектрическую фазу (рис. I). При $Y < 65$ с уменьшением Y керамика переходит в тетрагональную, более "сегнетожесткую" фазу, чем

и вызваны соответствующие изменения исследуемых параметров (рис. 7 - в, г).

На основе высококоэрцитивного ($E_c \approx 15$ кВ/см) материала в тетрагональной фазе (см. область ВДЕС на рис. 1) состава ЦТСЛ 12/40/60 показано, что сегнетокерамика может характеризоваться свойствами линейного ЭО эффекта (см. рис. 8). Образец предварительно термически поляризовался продолжительностью 1 час при $T = 150^\circ\text{C}$ (T_c для ЦТСЛ 12/40/60 равно 160°C). С целью получения однородной поляризации по площади поле интенсивностью 12 кВ/см прикладывалось к зазору

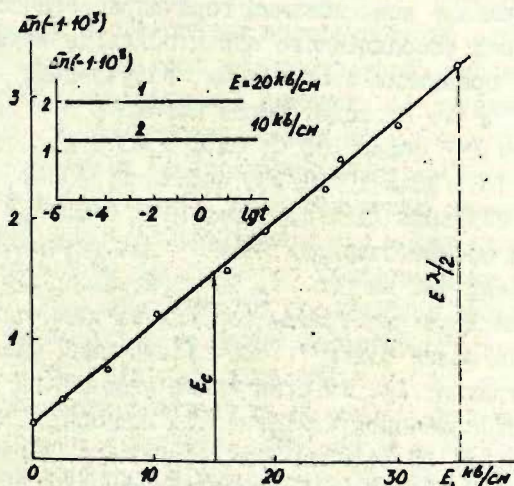


Рис. 8. Линейный ЭО эффект в сегнетокерамике состава ЦТСЛ 12/40/60. $t = 100$ мксек; $\lambda = 664$ нм; $T = 20^\circ\text{C}$.

между электродами шириной 2 мм. В дальнейшем, для исследования поперечного ЭО эффекта на поляризованную область наносились микроэлектроды стандартной конфигурации (толщина пластинок - 100 мкм, ширина зазора - 100 мкм). В экспери-

ментах использовался униполярный режим воздействия импульсами электрического поля в направлении предварительной поляризации. Интересно отметить, что для керамики состава ЦТСЛ 12/40/60 практически отсутствует временная зависимость $\Delta\bar{n}(t)$ (см. подграфик на рис. 8) в интервале длительностей воздействующих импульсов от 10^1 до 10^{-6} сек. Последнее представляет определенный интерес с прикладной точки зрения. Для сравнения отметим, что другой материал, также обнаруживающий свойства линейного ЭО эффекта (ЦТСЛ 2/65/35 - ромбоэдрическая фаза; более "сегнетомягкий" состав) все-таки характеризуется некоторой (хотя весьма слабо выраженной) зависимостью $\Delta\bar{n}(t)$ - см. /13/.

Предварительные исследования горячепрессованной керамики из химически соосажденного сырья показали некоторые особенности по сравнению с образцами, полученными из окисей. Например, $\varepsilon(T)$ проходит через максимум при более низкой температуре (T_c равно 105°C , 85°C и 70°C для составов ЦТСЛ 8/65/35, 9/65/35 и 10/65/35, соответственно), значение $\varepsilon_{\text{макс}}$ почти на 20% выше (для составов ЦТСЛ 9/65/35, 10/65/35). Значения соответствующих величин для керамики, полученной из окисей, см. на рис. 7. Следовательно, по своим диэлектрическим характеристикам образцы из химически соосажденного порошка более близки к соответствующим аналогам на диаграмме Хартлинга /1/. Уместно также указать на более высокие (90 + 95%) значения коэффициента модуляции света в режиме поперечного ЭО эффекта для керамики из химически соосажденной массы, что свидетельствует о повышенной однородности материала. Это явление понятно, т.к. смешение компонент при химическом соосаждении происходит на молекулярном уровне. Несколько хуже (по сравнению с керамикой на основе исходного сырья, полученного из окисей) на данное время светопропускание образцов (например, 45 + 50% для ЦТСЛ 9/65/35 при $\lambda = 620$ нм; толщина пластинок - 100 мкм), но с другой стороны, нужно иметь в виду, что еще не отработаны оптимальные режимы горячего прессования для химически со -

осажденного сырья. В принципе, как это и следовало ожидать, они являются более "мягкими", как при использовании исходного сырья из окисей, например, $1120^{\circ}\text{C}/45 \text{ мин}/300\text{кг}/\text{см}^2$ (размер зерен керамики - $1,5 \div 2,0 \text{ мкм}$).

Кратковременный (около 2 часов) отжиг в атмосфере кислорода слабо влияет на диэлектрические и ЭО свойства сегнетокерамики. Имеет место некоторое увеличение T_c ($2 + 5^{\circ}\text{C}$) и изменение величины $\epsilon_{\text{макс}}$ после отжига. Обнаруживается незначительный прирост интенсивности рассеянного света при изучении поперечного ЭО эффекта.

Перед тем, как перейти к изложению некоторых результатов изучения продольного ЭО эффекта, уместно указать на одно замечание технического характера, которое необходимо учитывать при исследовании поперечного ЭО эффекта. Как уже говорилось, во всех вышеприведенных экспериментах использовалась совмещенная и омически соединенная система электродов на обеих поверхностях керамической пластинки (в целях повышения однородности электрического поля в зазоре между электродами). Если пользоваться омически не соединенной системой электродов или электродами только на одной поверхности пластинки (об экспериментах, проведенных при таких условиях, имеются сообщения в литературе) значительно уменьшаются величины эффективного двуупреомления Δn и коэффициента модуляции света M . Для иллюстрации - экспериментальные результаты на основе керамики состава ЦТСЛ 10,5/65/35 - значения Δn и M в случае омически несоединенных электродов уменьшаются на 28% и 13%, в случае односторонних электродов - на 54% и 38%, соответственно, по сравнению с использованием двухсторонних омически соединенных электродов ($E = 20 \text{ кв/см}$; $\lambda = 660 \text{ нм}$; $T = 20^{\circ}\text{C}$).

Исследование продольного ЭО эффекта, что также было проведено в рамках настоящей работы, составляет определенный интерес как с точки зрения физики, так и в целях его применения для создания светомодулирующих устройств на ос-

нове ЭО керамики /12/. Эксперименты проводились на свободных (механически недеформированных) пластинках керамики; для изучения продольного и также поперечного ЭО эффектов на одном образце применялась специальная конфигурация микроэлектродов (см. рис. 9). На левой стороне (рис. 9)

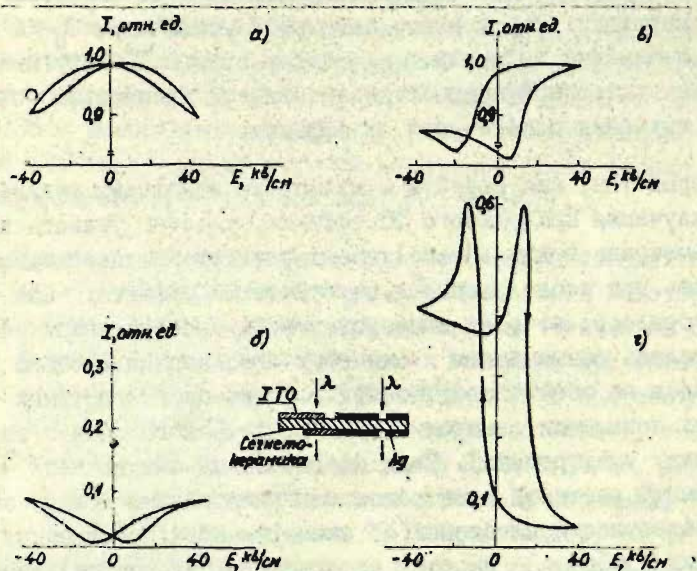


Рис. 9. Петли ЭО гистерезиса в режиме продольного ЭО эффекта для неполяризованного (а, б) и предварительно поляризованного (в, г) образца состава ЦТСЛ 8/65/35;

$\alpha = 100$ мкм; $\lambda = 664$ нм; $T = 20^\circ\text{C}$;
 б, г - образец между скрещенными поляроидами; а, в - система поляроидов отсутствует.

пластинки исследовался продольный ЭО эффект, на правой -

поперечный. Следует отметить, что при изучении продольного ЭО эффекта весьма важное значение имеет используемый материал и технология нанесения полупрозрачных или прозрачных электродов. Так, например, на керамике одного и того же состава продольный ЭО эффект при использовании полупрозрачных электродов из Au очень слабо выражен, а при наличии электродов SnO_2 (кстати, подобные электроды, нанесенные на керамику, со временем теряют свою "омичность") и $In_{2-x}Sn_xO_{3-y}$ (ITO) (нанесенные двумя различными способами - при температуре $300^\circ C$ и $20^\circ C$) форма петель как диэлектрического так и ЭО гистерезиса существенно отличается.

Предварительное термическое поляризование (здесь $E = 12$ кв/см; $T = 130^\circ C$; $t = 30$ мин) образца керамики состава ЦТСИ 8/65/35 в плоскости пластинки (т.е. перпендикулярно направлению распространения света) приводит к значительному увеличению контрастности (в "оперативном" режиме - до $50 : 1$, в режиме "ЭО памяти" - до $10 : 1$) и коэффициента модуляции света (до 60%) - см. петли ЭО гистерезиса на рис. 9 - г, по сравнению с неполяризованным образцом (см. рис. 9 а, б). Увеличивается также интенсивность рассеянного света ЭО петли для поляризованного образца существенно асимметричны (рис. 9 - в, г); из их сопоставления (при наличии и отсутствии системы поляризаторов) следует очевидный вывод, что в продольный ЭО эффект "изменения двупреломления" вносит заметный вклад компонента деполяризованного рассеянного света. Эффект деполяризации рассеянного света, как известно, (см., например, в обзоре /12/), является доминирующим для керамики, обладающей квадратичным ЭО эффектом (здесь конечно имеется в виду конфигурация исследования продольного ЭО эффекта - пластинка, покрытая прозрачными электродами, помещается между скрещенными поляризаторами). При изучении образцов керамики, полученных при различных технологических условиях, и сравнении формы ЭО петель в режимах наличия (эффект контроли-

руемого дупреломления + деполаризация рассеянного света) и отсутствия системы поляроидов (рассеяние света) обнаружено, что продольный ЭО эффект значительно сильнее выражен в материалах, обладающих повышенной способностью рассеяния света. Например, значение коэффициента модуляции света увеличилось на 50% при одновременном нарастании интенсивности рассеянного света в четыре раза (другие условия эксперимента - E , T , λ , апертура наблюдения - постоянны). Интересной является и следующая особенность: в керамических пластинках (например, состава ЦТСМ 10/65/35, толщиной 100 мкм), обладающих квадратичным ЭО эффектом, в полях $E > 30$ кв/см кривая зависимости коэффициента контрастности от интенсивности электрического поля проходит через максимум и начинает убывать (о таком эффекте нет сообщений в литературе). Это явление обуславливается расширением профиля интенсивности рассеянного света под воздействием управляющих полей относительно высокой амплитуды.

Коэффициенты контрастности и модуляции света существенно увеличиваются (на 20 + 30 %) с уменьшением длины волны применяемого излучения. Иным вариантом повышения значений этих параметров является увеличение толщины керамических пластинок (конечно в разумных пределах, т.к. параллельно увеличивается оптическая неоднородность и уменьшается разрешающая способность). Следовательно, с точки зрения применения должна быть решена задача оптимума, поскольку все вышеупомянутые параметры каждый по себе являются важными для конкретного устройства.

Интересной особенностью, обнаруженной при изучении продольного ЭО эффекта, является "краевой эффект": при рассмотрении в скрещенных поляроидах (как при наложении поля E , так и при $E = 0$) более яркими наблюдаются области вблизи края электродов. Настоящее явление обуславливается градиентом внешнего поля E , а при $E = 0$, по нашему мнению, полями объемных зарядов. Последние, возможно, образуются путем инжекции носителей из материала электродов. Следует добавить, что "краевой эффект" значительно меньше выражен

при наличии непрозрачных серебряных электродов. О возможностях использования "краевой моды" в режиме матричной адресации для построения светомодулирующих устройств см. /15/ в настоящем сборнике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате комплексных исследований по методу пересечения концентраций установлено, что для использования в качестве материала с "ЭО памятью" и материала, обладающего квадратичным ЭО эффектом, оптимальными по ряду параметров (полуволновое напряжение, оптическая эффективность, быстродействие, коэффициент модуляции света, контрастность, критерий усталостных явлений и т.д.) являются ЦТСЛ 9/65/35 и ЦТСЛ 10,5/65/35, соответственно (имеется в виду горячепрессованная керамика, изготовленная на основе исходного сырья из окисей)

Керамика, полученная горячим прессованием из химически соосажденного порошка по своим диэлектрическим и ЭО характеристикам более близка к соответствующим аналогам на диаграмме Хартлинга /1/. Например, состав ЦТСЛ 9/65/35 обладает квадратичным ЭО эффектом, а не эффектом "ЭО памяти", как этот же состав, полученный из исходного сырья по методу смешения окисей.

В качестве вывода настоящей работы уместно указать, что наиболее разумным подходом при анализе свойств (в том числе электрооптических) керамики системы ЦТСЛ (и, очевидно, не только данной системы), полученной в разных лабораториях, являлась бы классификация материалов по характерным сегнетоэлектрическим и ЭО параметрам, а не только по химическим формулам. Различие конкретных технологических условий существенно влияет на свойства получаемой керамики.

Авторы признательны сотрудникам ВНИИ Реактивэлектрон за предоставленную возможность применить химически соосажденный порошок в качестве исходного сырья для горячего

прессования.

Авторы благодарны В.Я.Фрицбергу и И.С.Резу за постоянный интерес к работе и полезные дискуссии.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Haertling G.H., Land C.E. Hot-pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ ferroelectric ceramics for electrooptic applications.- "J. Amer. Cer. Soc.", 1971, V.54, NrI, I-II.
2. Keve E.P., Annis A.D. Studies of phases, phase transitions and properties of some PLZT ceramics.- "Ferroelectrics", 1973, V.5, 77-89.
3. Salaneck W.R. Temperature-dependent ferroelectric domain alignment in PLZT ceramic.- "J. Appl. Phys.", 1972, V.43, NrII, 4468-4473.
4. Michel C., Sicignano A. Observation of field-induced microstructure in β phase of 8/65/35 PLZT electrooptic ceramics.- "Appl. Phys. Lett.", 1974, V.24, NrII, 559-562.
5. Okazaki K., Nagata K. Effects of grain size and porosity on electrical and optical properties of PLZT ceramics.- "J. Amer. Cer. Soc."; 1973, V.56, Nr2, 82-86.
6. Carl K., Geisen K. Dielectric and optical properties of a quasiferroelectric PLZT ceramic.- "Proc. IEEE", 1973, V.61, Nr7, 967-974.
7. Haertling G.H., Land C.E. Recent improvements in the optical and electrooptical properties of PLZT ceramics.- "Ferroelectrics", 1972, V.3, 269-280.
8. Snow G.S. Fabrication of transparent electrooptic PLZT ceramics by atmosphere sintering.- "J. Amer. Cer. Soc.", 1973, V.56, Nr2, 91-96.

9. Штернберг А.Р. Современные направления в технологии получения электрооптической сегнетокерамики.- В настоящем сборнике, 134-169.
10. Лимарь Т.Ф. и др. О материалах системы ЦТС, полученных химическими методами.- Тезисы докладов IУ межотраслевого совещания по методам получения и анализа ферритовых, сегнето-, пьезоэлектрических конденсаторных материалов и сырья для них, Донецк, 1972, 6.
11. Шитц Э.Э. и др. Экспериментальная установка для синхронного исследования электрооптических и диэлектрических характеристик сегнетоэлектриков в импульсном режиме.- В настоящем сборнике, 170-184.
12. Штернберг А.Р. Электрооптические свойства сегнетокерамики и принципы построения светомодулирующих устройств на ее основе.- В настоящем сборнике, 211-233.
13. Штернберг А.Р. и др. Исследование динамики электрооптического эффекта в прозрачной сегнетокерамике.- В настоящем сборнике, 210-219.
14. Meitzler A.H., O'Bryan H.M. Polymorphism and piezoelectricity in PLZT ceramics.- "Proc. IEEE", 1973, V.61, Nr7, 959-966.
15. Штернберг А.Р. и др. Экспериментальные макеты светомодулирующих устройств на основе электрооптической сегнетокерамики.- В настоящем сборнике, 278-287.

512

А.Р. Штернберг, Г.В. Либерт, У.Ю. Ильин, А.Э. Капениек

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА
В ПРОЗРАЧНОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ

В В Е Д Е Н И Е

Исследование характеристик переключения в широком интервале длительностей воздействующих электрических импульсов имеет важное значение как для изучения природы электрооптического (ЭО) эффекта в сегнетокерамике, так и для практического использования материала в оптоэлектронных устройствах.

Даже в работах, специально посвященных изучению керамики известной системы цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном /1/ (в дальнейшем - обозначение ЦТСЛ $La/Zr/Ti$), встречается весьма мало данных о динамике ЭО эффекта. Временные зависимости ЭО эффекта в зарубежной периодике обычно задаются в координатах длительности управляющих импульсов и контрастности (т.е. эксплуатационного параметра) - например, /2,3/. Такой подход однозначно не адекватен физической природе эффекта, и, поэтому, необходима дополнительная методическая поправка.

Малдонадо и Мейтцлером /2/ исследовалось быстрое действие керамики состава ЦТСЛ 2/65/35 в режиме поперечного ЭО эффекта в широком интервале длительностей воздействующих электрических импульсов (до 10 нсек). Контрастность (отношение интенсивностей, проходящего через образец света в положениях "включено" и "выключено", меняется от 20 до при длительности импульса 10 сек до 3 до при 10 нсек.

Наиболее резкое изменение контрастности наблюдается в районе 100 мксек.

Лейдри и Маккарти /3/ изучались составы ЦТСЛ 65/35 с добавкой лантана порядка 8 атомных процентов в моноимпульсном режиме переключения (длительность импульсов до 70 нсек; режим поперечного ЭО эффекта). При постоянной амплитуде поля наблюдается существенное понижение контрастности с уменьшением длительности импульсов. Кривая времени "включения" ЭО затвора на основе вышеупомянутой керамики в зависимости от величины поля характеризуется двумя плато и крутым участком между ними. Данные особенности объясняются различной энергией переключения для "мягких" (180° -ых) и "жестких" (71° -ых и 109° -ых) доменов.

Ченом /4/ исследовались характеристики переключения ЭО модулятора на основе керамики состава ЦТСЛ 9/65/35. Наблюдается весьма монотонное ослабление ЭО эффекта в пределах частоты от 1 кГц до 1 МГц (примерно в 7 раз по относительному "ЭО отклику").

Реди и Бриндой /5/ изучалась керамика состава ЦТСЛ 7/65/35 в режиме управляемого продольного рассеяния. Эффект резко уменьшается в районе 10 мксек. В принципе переключение может быть осуществлено и за время около 5 мксек, но при этом необходимо значительно увеличить амплитуду импульса - до 75 кв/см (при 1 сек требуется только 12 кв/см).

Имеется ряд работ, например, /6,7/ по исследованию особенностей переключения для сложных структур сегнетокерамика - фотопроводник, но в данном случае уже измеряются характеристики устройства, не отображающие истинные свойства ЭО сегнетокерамики.

Все вышеупомянутые исследования, как правило, проведены только при комнатной температуре. Поскольку нам известно, в литературе отсутствуют какие-либо данные о динамике поляризации в керамике системы ЦТСЛ. Такие результаты могут представить самостоятельный интерес, а также могут быть полезны при изучении особенностей динамики ЭО эффекта в

упомянутой керамике.

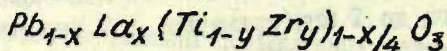
В основу настоящей работы были поставлены следующие задачи:

1) синхронно исследовать динамику ЭО эффекта и поляризации (временные зависимости эффективного двупреломления $\Delta\bar{n}(t)$ и поляризации $P(t)$) в широком интервале длительностей воздействующих электрических импульсов в ряде керамических твердых растворов состава ЦТСЛ X/65/35, где X - концентрация лантана в атомных процентах - меняется в широких пределах: $0 \leq X \leq 13$;

2) изучить температурные зависимости $\Delta\bar{n}(t)$ и $P(t)$.

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исходное сырье для горячего прессования получалось по обычной керамической технологии с применением исходных окисей марки "осч". Шихта рассчитывалась по формуле /1/



Применялся повторный синтез. Средние параметры горячего прессования: температура выдержки - 1200°C , время выдержки - 60 минут, давление - 290 кг/см^2 . Средний размер зерен керамики - 1,8 мкм. Более подробно технология получения ЭО керамики излагается в /8/.

Сегнетокерамические пластинки шлифованием и полированием доводились до толщины 100 мкм; механические напряжения снимались отжигом при 800°C . Для исследования поперечного ЭО эффекта на образцы в вакууме наносились совмещенные с обеих сторон серебряные электроды; ширина зазора между электродами - 100 мкм.

• Для синхронного исследования эффективного двупреломления и поляризации была разработана комплексная установка /9/. Воздействие на образец осуществлялось прямоугольными импульсами длительностью от 10^2 до 10^{-6} сек, амплитудой до 50 кв/см.

Для исследования поперечного ЭО эффекта использовался

поляризационно-оптический метод. Образец помещался в оптический вакуумный криостат со стабилизированной температурой; в интервале от -170°C до 200°C точность стабилизации $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$. Поляризация определялась по методике, изложенной в работе /10/.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. I представлены результаты исследования динамики поперечного ЭО эффекта и поляризации для ряда керамических составов ЦТСЛ X/65/35, где X меняется в широких пределах ($2 \leq X \leq 13$).

Измерения проведены при комнатной температуре. При малой концентрации лантана ($X=2$), а также, при весьма большой концентрации ($X=13$) зависимости как $\Delta\bar{n}(t)$, так и $P(t)$ слабо выражены. Величины $\Delta\bar{n}$ и P к тому же имеют малые абсолютные значения. При концентрации лантана $X=6$; 8; 8,5; 9 временные зависимости сильно выражены, но ход кривых имеет весьма различный характер. Интересно, что наибольшие абсолютные значения $\Delta\bar{n}$ и P при одной и той же амплитуде воздействующего поля получены при некоторой средней концентрации лантана $X=8$; 8,5. Следует также указать на принципиальное сходство характера кривых $\Delta\bar{n}(t)$ и $P(t)$, которое соблюдается для каждого отдельного состава в пределах всего исследуемого ряда твердых растворов ЦТСЛ X/65/35.

Температурные зависимости $\Delta\bar{n}(t)$ и $P(t)$ представлены на примере результатов исследования на материале ЦТСЛ 8/65/35 - рис. 2.

Если в сегнетоэлектрической области наблюдается существенно выраженное уменьшение $\Delta\bar{n}$ и P с уменьшением длительности управляющих импульсов, то с увеличением температуры и приближением к точке фазового перехода ($\approx 130^{\circ}\text{C}$) этот эффект ослабевает. Абсолютные значения $\Delta\bar{n}$ и P проходят через максимум при температуре около 85°C .

Уровень достигаемого эффективного двупреломления $\Delta\bar{n}$ в импульсном режиме определяется двумя параметрами - амплитудой

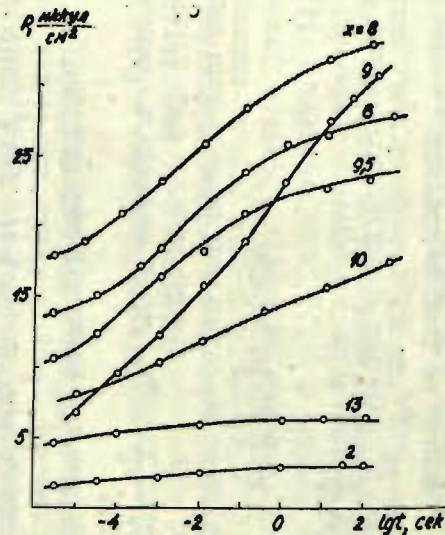
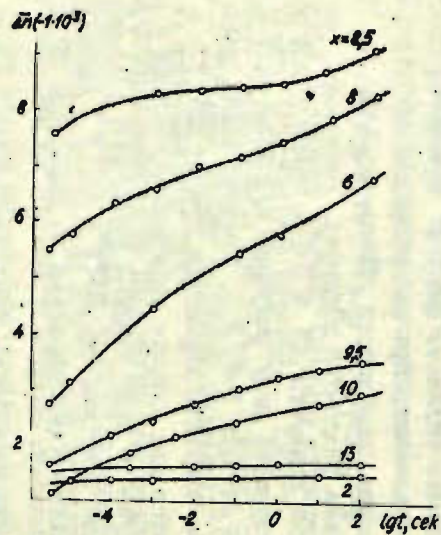


Рис. I. Временные зависимости эффективного двуупреомления $\Delta\bar{n}$ и поляризации P для керамики состава ЦТСЛ X/65/35 ($2 \leq X \leq 13$); $E=15$ кв/см; $T=20^\circ\text{C}$; $\lambda=664$ нм.

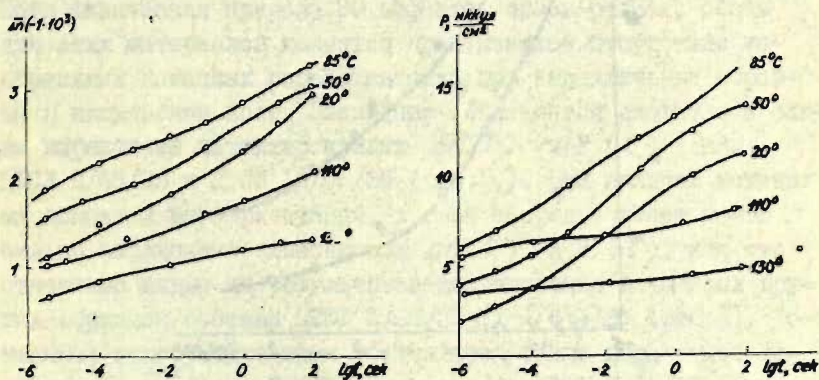


Рис. 2. Временная зависимость эффективного двуупре-
ломления $\Delta\bar{n}$ и поляризации P для керамики
состава ЦТСЛ 8/65/35 при нескольких раз-
личных температурах исследования. $E=10$ кв/см;
 $\lambda = 664$ нм.

дой импульса E и его длительностью t . На рис.3 представ-
лена зависимость необходимой амплитуды импульса от его дли-
ны при двух постоянных значениях величины $\Delta\bar{n}$ (керамика
состава ЦТСЛ 9,5/65/35).

Чтобы получить величину $\Delta\bar{n} = -1,25 \times 10^{-3}$ при длительнос-
ти импульса $t = 10^2$ сек, необходима амплитуда поля $E \approx$
 ≈ 9 кв/см, но при $t = 10^{-5}$ сек амплитуда должна быть
увеличена до 17 кв/см, т.е. почти в два раза.

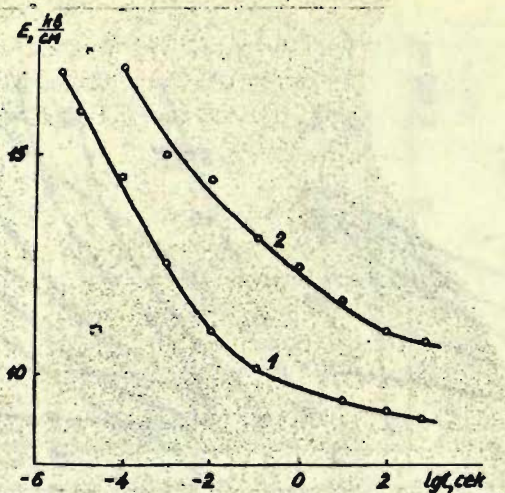


Рис. 3. Амплитуда E импульса, необходимая для поддержания постоянного значения эффективного дву-
 преломления $\Delta\bar{n}$, в зависимости от длитель-
 ности импульса. Материал состава ЦТСЛ
 9,5/65/35; $T = 20^{\circ}\text{C}$; $\lambda = 664$ нм.
 1 - $\Delta\bar{n} = -2,25 \cdot 10^{-3}$; 2 - $\Delta\bar{n} = -2 \cdot 10^{-3}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поведение характеристик $\Delta\bar{n}(t)$ и $P(t)$ сильно за-
 висит от состава материалов и, в общем случае, они не ха-
 рактеризуются резкими изгибами, как это было получено в
 /2/.

Исследованный ряд сегнетокерамических твердых раство-
 ров ЦТСЛ X/65/35 перекрывает области ромбоэдрической
 ($0 \leq X \leq 9$) фазы, "смешанных" фаз ($10 < X < 12$) и частично
 заходит в кубическую фазу ($X > 12$) /1/. Следовательно, в
 керамике состава ЦТСЛ 2/65/35 преобладает линейный ЭО
 эффект (в поляризованном состоянии), а в ЦТСЛ 13/65/35 -

квадратичный ЭО эффект. В первом случае основой наличия линейного ЭО эффекта является истинный линейный ЭО эффект в отдельных доменах материала, во втором - квадратичный ЭО эффект обусловлен нелинейностью материала в парафазе. Хотя физическая природа ЭО эффектов здесь разная, общим для этих материалов является практическое отсутствие необратимых доменных переориентаций при переключении образца в импульсном поле. Последним объясняется сходство и слабо выраженный характер кривых $\Delta n(t)$ и $P(t)$ для ЦТСЛ 2/65/35 и ЦТСЛ 13/65/35 (рис.1.). При наличии механизма доменных переориентаций, в свою очередь, имеет место сильно выраженные зависимости $\Delta n(t)$ и $P(t)$, как это отчетливо видно из результатов исследования некоторых других образцов состава ЦТСЛ X/65/35 ($X = 6 \div 9$) (рис.1). Доменными переориентациями объясняются также выраженные зависимости $\Delta n(t)$ и $P(t)$ для состава ЦТСЛ 8/65/35 в температурном интервале от 20°C до 85°C . Однако при $T \approx 130^\circ\text{C}$ ($T > T_c$), где доменный механизм практически отсутствует, переходные процессы не имеют места (рис.2).

Следует указать, что корреляция между временными зависимостями Δn и P является лишь качественной, поскольку в суммарную поляризацию вносится вклад как от 180° -ых, так и от 71° -ых и 109° -ых доменных переориентаций. В то же время эффективное двупреломление меняется в результате лишь доменных переориентаций отличных от 180° -ых, а также в связи с изменением истинного ЭО эффекта в отдельных доменах. Установление межслоевой поляризации уменьшает эффективное двупреломление, т.к. последнее связано с образованием полей объемных зарядов.

С другой стороны, корреляция формы кривых $\Delta n(t)$ и $P(t)$ использовалась для оценки быстродействия керамики в более широком интервале длительностей воздействующих импульсов. Например, основываясь на результатах измерения величины поляризации при $t = 10^{-8}$ сек (спад не более чем на 11% относительно значения P при $t = 10^{-5}$ сек) для керамики состава ЦТСЛ 13/65/35 косвенная оценка быстродействия ма-

териала в ЭО режиме дает величину до 10^{-8} сек.

Наибольшие абсолютные значения Δn и P для образцов ЦТСЛ X/65/35 при $X \approx 3,5$ (рис.1) объясняются нахождением этих составов в районе морфотропной границы между ромбоэдрической и тетрагональной фазами /I/ и наличием полиморфного состояния /II/. В полиморфном состоянии материал имеет гибридную фазовую структуру, т.е. структура отдельного зерна зависит от ориентации относительно поля и характеризуется повышенной чувствительностью к внешним механическим воздействиям.

Керамика состава ЦТСЛ 9,5/65/35 при $T=20^{\circ}$ находится в так называемом пенсагнетоэлектрическом /II/ или квазисегнетоэлектрическом /I2/ состоянии. В этом случае, хотя отдельные микрообласти и поляризованы, спонтанная поляризация в них настолько мала, что в отсутствие упорядочивающих полей домены не возникают и материал является оптически изотропным. Под воздействием электрического поля микрообласти укрупняются и образуются домены. Для индуцирования и ориентации макроскопических сегнетоэлектрических образований, т.е. для поддержания постоянной величины Δn и P по мере уменьшения длительности управляющих импульсов необходимо соответственно увеличить амплитуду импульсов (см.рис.3).

В заключение авторы выражают благодарность В.Я.Фрицбергу и А.Э.Круминю за полезную дискуссию при обсуждении результатов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Haertling G.H., Land C.E. Hot - pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ ferroelectric ceramics for electrooptic applications.- " J. Amer. Cer. Soc. ", 1971, V.54, Nr 1, I-II.
2. Maldonado J.R., Meitzler A.H. Ferroelectric ceramic light gates operated in a voltage-controlled mode.- "IEEE Trans. Electron Dev.", 1970, V.ED-17, Nr 2, I48-I57.

3. Landry M.J., McCarthy A.E. Transmission switching characteristics of PLZT shutters.-"Appl. Optics", 1973, V.12, Nr10, 2312-2319.
4. Chen F.S. Evaluation of PLZT ceramics for applications in optical communications.-"Optics Communications", 1972, V.6, Nr3, 297-300.
5. Ready J.F., Brinda R.J. Switching speed of electrically controlled scattering in PLZT.-"J. Appl. Phys.", 1973, V.44, Nr11, 5185-5186.
6. Maldonado J.R., Meitzler A.H. Strain-biased ferroelectric-photoconductor image storage and display devices.-"Proc. IEEE", 1971, V.59, Nr3, 368-382.
7. Maldonado J.R., Fraser D.B. PLZT ceramic display devices for slow-scan graphic projection displays.-"Proc. IEEE", 1973, V.61, Nr7, 975-981.
8. Штернберг А.Р. и др. Получение и физические характеристики электрооптической сегнетокерамики на основе ЦТСЛ.- В настоящем сборнике, 185-209.
9. Шитц Э.Э. и др. Экспериментальная установка для синхронного исследования электрооптических и диэлектрических характеристик сегнетоэлектриков в импульсном режиме.- В настоящем сборнике, 170-184.
10. Круминь А.Э. Метод комплексного исследования релаксационных и нелинейных характеристик поляризации поликристаллических сегнетоэлектриков с учетом проводимости.- В сб.: "Методика исследований поликристаллических сегнетоэлектриков", Рига, Изд-во Латв.ун-та, 1970, 59-95.
11. Meitzler A.H., O'Bryan H.M. Polymorphism and ferroelectricity in PLZT ceramics.-"Proc. IEEE," 1973, V.61, Nr7, 959-966.
12. Carl K., Geisen K. Dielectric and optical properties of a quasiferroelectric PLZT ceramic.-"Proc. IEEE," 1973, V.61, Nr7, 967-974.

9к/

А.Р.Штернберг, А.Э.Капензек, Э.Х.Пуринш,
В.А.Фрейманис, Т.Б.Романовский, А.П.Гаевский,
Э.М.Лаздина, И.Т.Перро

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
В СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ СОСТАВА ЦТСЛ В ОБЛАСТИ МОР-
ФОТРОПНОЙ ГРАНИЦЫ

В В Е Д Е Н И Е

При изучении диэлектрических, оптических и электро-оптических (ЭО) свойств сегнетокерамики состава ЦТСЛ X/65/35 (цирконат - титанат свинца, модифицированный лантаном), где X - концентрация лантана в пределах $6 + II$ ат. %, обнаружен ряд аномалий и особенностей /1, 2/. Только в последнее время удалось качественно объяснить аномальные свойства рассеяния света в керамике состава ЦТСЛ X/65/35 ($6 \leq X \leq 8$), связанные с инверсией уровней рассеяния в термически деполяризованном (ТД) и электрически поляризованном (ЭП) состояниях по сравнению с общеизвестными представлениями. Исследованные твердые растворы находятся в области морфотропной границы между ромбоэдрической и тетрагональной фазами, вследствие чего материал обладает повышенной чувствительностью к внешним электрическим и механическим воздействиям; к тому же, как показано Мейтцлером и О'Брайеном /1/, фазовое равновесие сильно зависит от состояния поляризации. Вследствие воздействия электрического или механического поля на термически деполяризованную керамику осуществляется структурный переход из ромбоэдрической фазы (с малым искажением элементарной ячейки) в вещество, в котором отдельные зерна имеют различные кристаллографические структуры, сильно отклоняющиеся от кубической симметрии; структура вещества становится полиморфной /1/. Состояние керамики в области $9 \leq X \leq II$ некоторые авторы на-

зывают "печсегнетоэлектрическим" /1/. Здесь вещество обладает некубической поляризованной структурой, однако спонтанная поляризация настолько мала, что в отсутствие внешних упорядочивающих полей домены не образуются. Несмотря на то, что температура фазового перехода значительно превышает комнатную, керамика в печсегнетоэлектрическом состоянии не обладает эффектом "ЭО памяти", а характеризуется квадратичным ЭО эффектом. Карл и Гейзен /2/ это состояние материала, который не обнаруживает ни четких сегнетоэлектрических, ни истинно параэлектрических свойств, называют квазисегнетоэлектрическим. Здесь в "неактивированном" состоянии существуют микрообласти с нарушенной поляризацией (ближний порядок поляризации); приложение электрического поля вызывает переход в макроскопическое сегнетоэлектрическое состояние (дальний порядок поляризации), которое, однако, не устойчиво при последующем отключении поля ($E=0$) /2/.

Работ (в том числе и противоречий по некоторым аспектам), посвященных изучению особенностей физических свойств керамики состава ПТСЛ вблизи морфотропной границы, в последнее время встречается весьма много. Относительно подробный анализ результатов этих исследований проведен в /3/ в настоящем сборнике, следовательно, его повторение нецелесообразно в рамках данной статьи.

Основными в настоящей работе были следующие задачи:

1) изучение особенностей физических свойств сегнетокерамики состава ПТСЛ X/65/35 ($2 \leq X \leq 10,5$), получаемой в нашей лаборатории,

2) расширение диапазона комплексных исследований материала, включая изучение микроструктурных, рентгеноструктурных, оптических, сегнетоэлектрических, электромеханических, упругих и электрооптических свойств. Существенно, что комплексные измерения производились на одних и тех же образцах, что упрощает интерпретацию полученных данных. Такая постановка задачи, по нашему мнению, позволяет получить некоторую дополнительную информацию в отношении вы-

яснения физической природы сегнетокерамики состава ЦТСЛ в вышеупомянутой области фазовой диаграммы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектом изучения настоящей работы является горяче-прессованная (ЭО) сегнетокерамика состава ЦТСЛ X/65/35 ($2 \leq X \leq 10,5$), изготовленная на основе исходного сырья, полученного методом смешения окисей /4/.

I. Рентгеноструктурные исследования

Рентгеновский фазовый анализ керамики проводился по методике разделения дифракционных максимумов сложного состава на гауссовские составляющие /5/.

На рис. I. даются концентрационные зависимости параметра решетки a и угла ромбоэдрического искажения кубической решетки ($90^\circ - \alpha$) для отожженной керамики состава ЦТСЛ X/65/35, где $2 \leq X \leq 8$. Данные рассчитывались по максимуму (222) ромбоэдрической фазы в области 2θ около 110° . Ромбоэдрическое искажение кубической решетки вблизи морфотропной границы очень мало (при $X = 8$ всего 5 минут), что и является одним из определяющих факторов повышенной податливости керамики к внешним воздействиям в этой области концентраций /4/. Дальнейшее определение изменения величины ($90^\circ - \alpha$) для составов при $X > 8$ было затруднено очень малыми значениями этого параметра и недостаточной разрешающей способностью экспериментальной аппаратуры (кстати, то же отмечается, например, и в работе /1/). В общих чертах характер концентрационных зависимостей и численные значения рентгеноструктурных параметров совпадают с данными литературы /1, 2, 3/.

С другой стороны, казалось бы, что и проблему поли-морфизма наиболее однозначно можно решать прямыми рентгеноструктурными исследованиями, но это далеко не так.

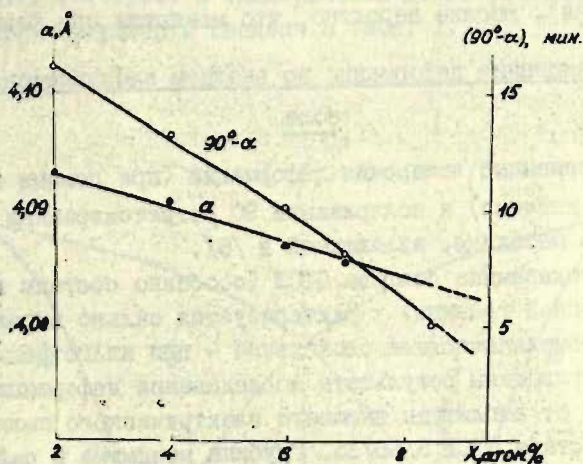


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра решетки a и угла ромбоэдрического искажения ($90^\circ - \alpha$) для термически отожженной керамики состава ЦТСЛ X/65/35; $T = 20^\circ\text{C}$.

Например, результаты измерений на термически деполяризованных (отжиг при $T = 800^\circ\text{C}$) и механически деформированных (шлифовка) образцах состава ЦТСЛ 7/65/35 показали, что сдвиг дифракционного максимума (200) в сторону меньших углов 2θ для механически деформированных образцов нельзя объяснить только изменением параметра решетки ромбоэдрической фазы. Из анализа, проведенного по дифракционным максимумам (200), (220) и (222) следует, что механическая обработка (деформация) приводит к появлению тетрагональной фазы. Но при исследовании состава ЦТСЛ 8,5/65/35 (т.е. состава, характеризующегося максимальной чувствительностью к внешним воздействиям - см. /4/ в аналогичных усло-

виях эксперимента конфигурация максимумов настолько сложна, что практически исключается возможность однозначного выяснения, меняется ли параметр решетки, или соотношение фаз (и каких фаз). Вполне вероятно, что меняются оба фактора.

2. Исследование деформации во внешнем электрическом поле

Одновременные измерения деформации (при помощи индуктивного датчика) и поляризации 30 сегнетокерамики проводились по методике, изложенной в /6/.

Сегнетокерамика состава ЦТСЛ (особенно составы вблизи морфотропной границы) характеризуется сильно выраженными электромеханическими свойствами — для иллюстрации на рис. 2 приведены результаты исследования деформации в зависимости от амплитуды внешнего электрического поля для керамики состава ЦТСЛ 8/65/35. Глубина минимума в районе коэрцитивного поля (настоящую величину можно использовать, например, при записи информации) составляет 1,4 мкм, общая амплитуда деформации достигает 2,5 мкм (при воздействии поля интенсивностью $E \approx 12$ кВ/см в направлении измерения деформации; толщина пластинки — 0,85 мм). Отметим, что практически такие же значения \bar{S}_3 характерны и для керамики, использованной Лендом и Смитом для создания устройств типа "fericon" (см. в /3/), т.е. $\bar{S}_3 = 2,2 \cdot 10^{-3}$.

По результатам измерения деформации в направлении как параллельном (\bar{S}_3) так и перпендикулярном (\bar{S}_1) направлению приложенного поля на образцах ряда ЦТСЛ X/65/35, где $X = 2 + 13$ (см. рис. 3), рассчитывалась величина $\bar{S}_3 + 2\bar{S}_1$ (при нулевых значениях остаточной поляризации $P_{ост.}$). Эта величина пропорциональна изменению элементарного объема. Перед началом измерений образцы термически деполяризовывались (ТД состояние). Переходу из ТД состояния в электрически поляризованное (ЭП) состояние соответствует кривая первого цикла измерения на рис. 3 — а, б. После пяти-шести циклов происходит некоторая стабилизация зависимос-

тей \bar{s}_1 (Рост.) и \bar{s}_3 (Рост.); обнаруживается общеизвестное уменьшение \bar{s}_1 , а также "аномальное" уменьшение \bar{s}_3 при Рост. = 0 (т.е. в электрически деполяризованном (ЭД) состоянии). Результаты сведены в табл. I.

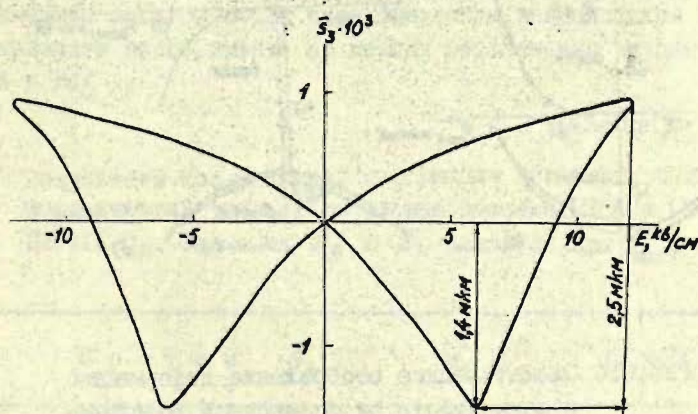


Рис. 2. Петля деформации для состава ЦТСЛ 8/65/35; толщина керамической пластинки $\alpha = 0,85$ мм; $T = 20^\circ\text{C}$.

Отрицательные значения как видно, имеет и величина $\bar{s}_3 + 2\bar{s}_1$, что также является аномальной особенностью по сравнению с аналогичным параметром для "классических" сегнетокерамических твердых растворов, например, $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ и более "сегнетожестких" материалов системы ЦТСЛ (например, ЦТСЛ 2/65/35) — см. табл. I. Уменьшение величины $\bar{s}_3 + 2\bar{s}_1$ в ЭД состоянии по сравнению с ТД (начальным) состоянием свидетельствует о переходе к структуре с меньшим объемом элементарной ячейки (очевидно, в тетрагональную) вследствие воздействия электрического поля. Настоящий вывод с учетом результатов качественных рентгеноструктурных

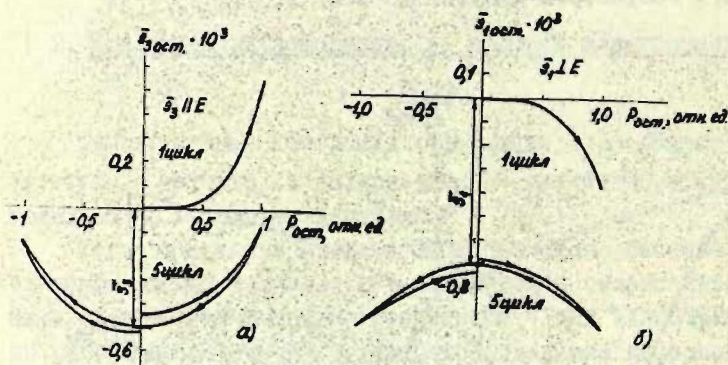


Рис. 3. Схематическое отображение деформации в зависимости от остаточной поляризации $P_{ост.}$ для керамики состава ЦТСЛ X/65/35, где $6 \leq X \leq 10$:

- а) относительная деформация $\bar{S}_3(P_{ост.})$ в направлении поля,
 б) относительная деформация $\bar{S}_1(P_{ост.})$ перпендикулярно направлению поля.

исследований (см. подраздел I данной статьи) как бы однозначно подтверждает концепцию Смита /7/ о существовании лишь одной "вторичной" (здесь - тетрагональной) фазы в ромбоэдрической матрице в пределах ранее упомянутой полиморфной области. Однако, Смит свои рассуждения основывал только на результатах исследования составов ЦТСЛ 7/65/35, ЦТСЛ 6/62/38, т.е. материалов не в самом "чувствительном" районе полиморфной области. Нами исследовались составы, перекрывающие всю эту область; элементарный объем в преде-

лах ее действительно уменьшается, но это изменение еще не дает однозначной информации о природе фазовой структуры материала (см. раздел I.) Интересно, что наибольшее относительное уменьшение элементарного объема обнаружено в керамике состава ЦТСЛ 8,5/65/35, т.е. в материале, характеризующемся максимальной чувствительностью к внешним электрическим и механическим воздействиям (см. результаты эксперимента по методу пересечения концентраций в /4/).

Таблица I

Результаты исследования деформации некоторых сегнето-керамических твердых растворов состава ЦТСЛ и $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$. Значения \bar{s}_3 и \bar{s}_4 заданы при $P_{\text{ост.}}=0$

№ п. п.	С о с т а в	$\bar{s}_3 \cdot 10^3$	$\bar{s}_4 \cdot 10^3$	$(\bar{s}_3 + 2\bar{s}_4) \cdot 10^3$
1.	ЦТСЛ 13/65/35	0	0	0
2.	ЦТСЛ 10/65/35	-0,20	-0,05	-0,30
3.	ЦТСЛ 9/65/35	-0,50	-0,70	-1,90
4.	ЦТСЛ 8,5/65/35	-2,20	-0,50	-3,20
5.	ЦТСЛ 8/65/35	-0,45	-0,35	-1,15
6.	ЦТСЛ 6/65/35	+0,10	-0,30	-0,50
7.	ЦТСЛ 2/65/35	+1,20	-0,55	+0,10
8.	$(\text{Ba}_{0,975}\text{Sr}_{0,025})\text{TiO}_3$	+0,30	-0,08	+0,14

3. Температурные и частотные зависимости диэлектрической проницаемости

При исследовании температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ в поляризованной керамике состава ЦТСЛ вблизи морфотропной границы на кривой $\epsilon(T)$ обнаруживается дополнительный максимум (существенно ниже

по температурной шкале относительно основного максимума на кривой $\epsilon(T)$. Дополнительный максимум обуславливается разрушением макроскопического сегнетоэлектрического состояния в пределах квазисегнетоэлектрической области /2/ керамики (или переходом из полиморфного состояния в псевдосегнетоэлектрическое состояние /1/). Следовательно, при температуре появления дополнительного максимума на кривой $\epsilon(T)$ к нулю стремятся как макроскопическая поляризация P , так и макроскопическое эффективное двупреломление $\Delta\bar{n}$, увеличивается светопропускание керамики (ввиду исключения механизмов рассеяния света, обусловленных как доменной, так и полиморфной структурой вещества). При последующем охлаждении образцов никаких аномалий на кривой $\epsilon(T)$ уже не наблюдается, так как макроскопическое сегнетоэлектрическое состояние (следовательно, и $P, \Delta\bar{n}$) не образуется спонтанно, а существует в метастабильном виде в некотором весьма широком интервале температур (в пределах квазисегнетоэлектрической области /2/).

В настоящей работе для одновременного исследования температурных зависимостей ϵ , $tg\delta$, $\Delta\bar{n}$, P и рассеяния света использовалась методика и экспериментальная аппаратура, описание которой дается в /8/. Применялась конфигурация электродов для исследования поперечного ЭО эффекта; ширина зазора между электродами (Ag , напыленный в вакууме) - 100 мкм; толщина керамических пластинок - 100 мкм. Диэлектрическая проницаемость ϵ измерялась при частоте 1 кГц. Изучался ряд керамических твердых растворов состава ЦТСЛ X/65/35, где $6 \leq X \leq 11$. Образцы предварительно поляризовались под полем интенсивностью 20 ± 30 кв/см продолжительностью 5 мин при температуре $30^\circ \pm 50^\circ C$ ниже температуры разрушения макроскопической поляризации. Экспериментальные результаты для некоторых исследованных составов представлены на рис. 4.

На всех кривых $\epsilon(T)$ обнаружены дополнительные максимумы в области указанного разрушения (определяется по синхронным измерениям $\epsilon(T)$, $\Delta\bar{n}(T)$ и $P(T)$); темпера-

тура, отвечающая этим максимумам, а также основным максимумам $\epsilon(T)$ сдвигается в область более низких температур с увеличением концентрации лантана.

На кривых $\epsilon(T)$ для деполаризованных образцов (при охлаждении) дополнительные максимумы не наблюдаются.

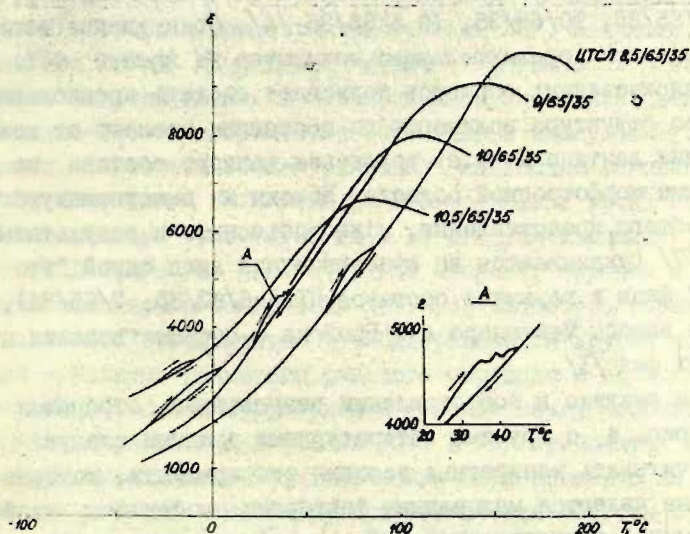


Рис. 4. $\epsilon(T)$ для поляризованных и деполаризованных (обратный ход кривых) образцов керамики состава ЦТСЛ X/65/35; скорость нагрева и охлаждения - 5 град/мин.

Интересно, что для некоторых образцов составов ЦТСЛ 8,5/65/35, ЦТСЛ 9/65/35 (т.е. для керамики, характеризующейся наибольшей податливостью к внешним воздействиям /4/) обнаружена сложная структура дополнительных максимумов (см. вспомогательный график на рис. 4). Высота этих изгибов весьма мала ($0,2 \div 0,5$ % по отношению к $\epsilon_{\text{макс}}$), но сам факт их появления можно связать с последовательным разрушением макроскопических полярных областей с различной кристаллографической структурой (например, ромбоэдрической, ромби -

ческой, тетрагональной). Действительно, исходя из термодинамических соображений, различные фазы (если они существуют в полиморфной области) не должны разрушаться при одной температуре. С другой стороны, сложная структура максимумов не наблюдается для составов с относительно меньшей податливостью к внешним воздействиям, например, ЦТСЛ 7/65/35, 10/65/35, 10,5/65/35 /4/. Обнаружение изгибов в области дополнительного максимума на кривой $\epsilon(T)$ для поляризованных образцов позволяет сделать предположение, что структура полиморфного состояния зависит от концентрации лантана X, т.е. положения данного состава на диаграмме морфотропной области. Исходя из вышеупомянутого более общего представления, можно объяснить и результаты Смита /7/ (указывается на существование лишь одной "вторичной" фазы в керамике составов ЦТСЛ 6/62/38, 7/65/35), а также выводы Мейтцлера и О'Брайсна о сосуществовании нескольких фаз /1/.

При анализе и сопоставлении результатов, отображенных на рис. 4, с другими литературными данными следует также учитывать конкретные условия эксперимента, которые отнюдь не являются маловажным фактором: особенности свойств ЭО керамики, обусловленные технологией получения материала /4/, применение экспериментальной конфигурации электродов для исследования поперечного ЭО эффекта (в /1, 2/ использована конфигурация электродов для исследования продольного ЭО эффекта с помощью прозрачных электродов Au, In_2O_3, ITO), условия поляризования образцов и т.д. Например, дополнительные максимумы на кривых $\epsilon(T)$ в наших экспериментах более размыты и характеризуются меньшей высотой ($2 \pm 10\%$ над кривой $\epsilon(T)$ для деполаризованного состояния) по сравнению с данными работ /1, 2/. Менее меняется (увеличивается) и светопропускание керамики при разрушении макроскопического поляризованного состояния, что также понятно, т.к. использованная нами керамика имеет средний размер зерен $1,8 + 2$ мкм. В работах /1/ и /2/, как известно, исследовался более крупнозернистый материал - средний размер зерен

3 мкм и 3 + 4 мкм, соответственно.

Исследование частотной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(f)$ (частотной дисперсии ϵ) позволяет уточнить природу фазового перехода в сегнетокерамических твердых растворах. В данное время еще не существует единого мнения относительно характера фазового перехода в составах ЦТСЛ вблизи морфотропной границы /3/. Например, сотрудниками "*Bell Telephone Labs*" сообщается о возможности наличия фазового перехода из сегнетоэлектрического в антисегнетоэлектрическое состояние в вышеупомянутых составах. "Антисегнетоэлектрическая" концепция основывается и на отсутствии частотной дисперсии ϵ вблизи точки перехода в диапазоне частот 120 гц + 10 кгц для керамики состава ЦТСЛ 7,2/65/35 /1/. С другой стороны, широким и невысоким максимумом на кривой $\epsilon(T)$ и, наоборот, выраженной частотной зависимостью ϵ поддерживается другая концепция - наличие размытого фазового перехода в керамике состава ЦТСЛ вблизи морфотропной границы между ромбоэдрической и тетрагональной фазами /2/. В /2/ приводятся экспериментальные данные о сдвиге точки Кюри примерно на 8° в сторону высоких температур при увеличении частоты от 1 до 100 кгц. Результаты Карла и Гейзена /2/ подтверждаются Саланеком, также Волтерсом и Бургграфом (см. анализ этих работ в обзоре /3/ в настоящем сборнике). Теория и модель размытых фазовых переходов, предложенные советскими исследователями (Смоленским, Исуповым, Фрицбергом), как известно, основываются на существовании флуктуирующих спонтанно поляризованных микрообластей.

Результаты настоящей работы на примере состава ЦТСЛ 9/65/35 иллюстрируются на рис. 5. Измерения проводились на образцах, применяя электродную конфигурацию для исследования поперечного ЭС эффекта (измерительное поле прикладывалось к зазору между электродами) в частотном диапазоне 20 гц + 100 кгц в интервале температур от 20°C до 150°C . Кривые $\epsilon(T)$ имеют выраженный размытый характер; T_c увеличивается с повышением частоты измерительного поля, значе-

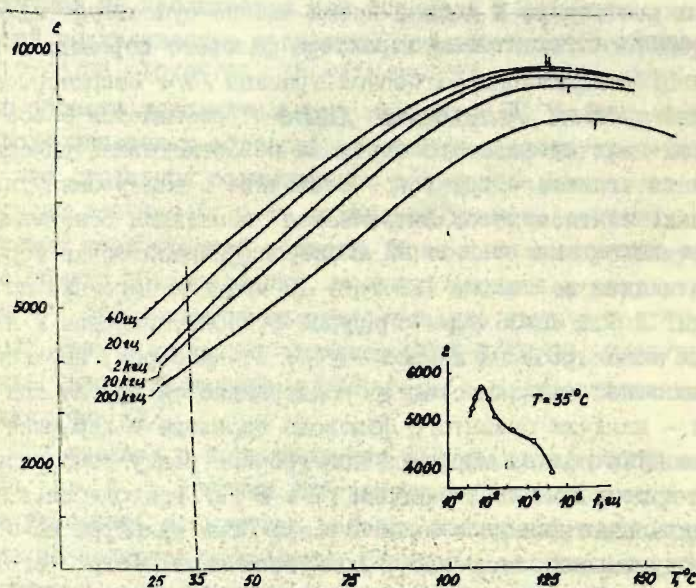


Рис. 5. Частотная зависимость $\epsilon(T)$ для керамики состава ЦТСН 9/65/35. На вспомогательном графике - ϵ при $T = 35^{\circ}\text{C}$ в зависимости от частоты f измерительного поля.

ния $\epsilon_{\text{макс}}$ имеет тенденцию понижаться в килогерцевом диапазоне. Зависимость $\epsilon(f)$ при $T = 35^{\circ}\text{C}$ (в сегнетофазе) проходит через максимум в районе 100 Гц (см. вспомогательный график на рис. 5). Настоящий максимум при столь низкой частоте, очевидно, связан с миграционной поляризацией, например, с колебаниями доменных стенок или других псевдодоменных образований.

Следовательно, частотная дисперсия ϵ в сегнетофазе,

а также выраженная зависимость T_c от частоты подтверждают концепцию релаксационной природы механизмов поляризации в исследуемом материале, тем самым и наличие фазового перехода размытого типа.

4. Особенности рассеяния света

В предыдущем разделе настоящей статьи было высказано предположение о зависимости структуры полиморфного состояния в керамике состава ЦТСЛ X/65/35 от концентрации лантана X в ат. %, т.е. что данная структура может меняться по мере приближения к морфотропной границе в пределах этой области. Рассмотрим некоторые аспекты настоящей проблемы с термодинамической точки зрения.

Вблизи морфотропной границы уменьшается термодинамическая устойчивость системы. Область пониженной устойчивости характеризуется большими значениями обобщенных восприимчивостей: диэлектрической проницаемости ϵ и механической податливости, которые обусловлены флуктуациями поляризации и деформации. Благодаря электронно - ионному и электронно-деформационному взаимодействию названные флуктуации приводят к флуктуациям показателя преломления (высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞). Вследствие этого материал становится оптически неоднородным, что должно отражаться на угловой зависимости рассеянного света $I(\theta)$. Последнее пропорционально среднеквадратичным флуктуациям высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ . Поэтому можно ожидать, что по мере приближения к морфотропной границе интенсивность рассеянного света на относительно большие углы будет расти.

Сопоставление результатов исследования зависимостей $I(\theta)$ для двух образцов керамики составов ЦТСЛ 8/65/35 и ЦТСЛ 9/65/35 (см. рис. 6) подтверждает сказанное. Измерения были проведены одним из авторов в университете им. М. Лютера в Галле (ГДР) на прецизионной аппаратуре (разрешение по углу $\approx 1^\circ$; полуширина профиля рассеяния источника

света $\approx 0,05^\circ$). Образцы исследовались в термически деполяризованном состоянии; применялся пучек белого света.

Из рис. 6 видно, что керамика состава ЦТСЛ 9/65/35 больше рассеивает свет по отношению к ЦТСЛ 8/65/35, т.е. образец ЦТСЛ 9/65/35 оптически более неоднороден.

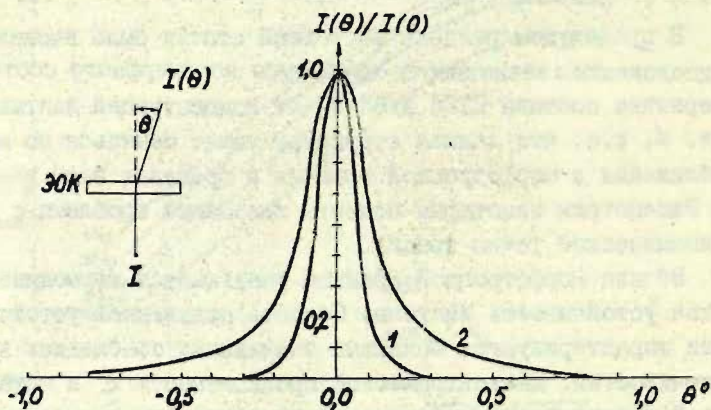


Рис. 6. Угловая зависимость нормированной интенсивности рассеянного света $I(\theta)/I(0)$ для образцов сегнетокерамики состава ЦТСЛ 8/65/35 (1) и ЦТСЛ 9/65/35 (2):
 I - интенсивность падающего света,
 $I(\theta)$ - интенсивность света, рассеянного под углом θ ,
 $I(0)$ - интенсивность света при нулевом угле рассеяния,
 ЭОК - электрооптическая сегнетокерамика.

Эти результаты, конечно, только качественно иллюстрируют факт увеличения оптической неоднородности при подходе к морфотропной границе, но они показывают перспективность таких исследований. Детальный количественный анализ требует большего статистического материала.

С другой стороны, следует различать и правильно ин-

терпретировать результаты, изложенные в настоящем подразделе по отношению к результатам исследования абсолютного светопропускания керамических пластинок (в зависимости от состава материала) на стандартных спектрофотометрах типа СФ - 16, "Specord", "Beckman Acta III" и др./4/. Апертура измерения интегрального светопропускания для данных приборов составляет $10 \pm 20^\circ$ и в принципе не позволяет производить наблюдение и оценку особенностей профиля интенсивности рассеянного света в пределах $1 \pm 2^\circ$ телесного угла. Следовательно, вышеизложенный опыт является более "тонким" экспериментальным инструментом в целях получения дополнительной информации о физической природе состояния сегнетокерамики в области морфотропной границы.

5. Некоторые другие результаты исследований

При помощи резонансных и ультразвуковых методов исследовались упругие модули электрооптической сегнетокерамики состава ЦТСЛ в зависимости от температуры. В области морфотропной границы наблюдалось максимальное увеличение модуля Юнга \mathcal{E} и модуля сдвига \mathcal{G} . Мерой увеличения этих модулей служила разность величин \mathcal{E} и \mathcal{G} , соответственно, при температуре сегнетоэлектрического фазового перехода и при температуре на 70° выше этого перехода (в далекой парафазе). Наибольшим увеличением значений \mathcal{E} и \mathcal{G} характеризуется керамика состава ЦТСЛ 8/65/35 и ЦТСЛ 8,5/65/35, поскольку, в полиморфном состоянии (при сосуществовании двух или несколько фаз) уменьшается жесткость ионных связей, что, в свою очередь, приводит к увеличению значений упругих модулей.

Керамика составов ЦТСЛ 8/65/35 и ЦТСЛ 8,5/65/35 также характеризуется максимальными значениями коэффициента электромеханической связи k_p - в пределах $0,5 \pm 0,6$ (при $T = 20^\circ\text{C}$). Исследования проводились на предварительно поляризованных образцах ($E = 10$ кв/см; $t = 2$ часа; $T = 20^\circ\text{C}$) по методу резонанса - антирезонанса.

В рамках настоящей работы было проведено также и ис-

учение свойств диэлектрической нелинейности керамики системы ЦТСЛ — использовалась методика, изложенная в /9/. Коэффициент управляемости реверсивной диэлектрической проницаемости при интенсивности поля смещения $E = 50$ кВ/см на частоте 1 МГц, например, для материала ЦТСЛ 9/65/35 больше двух как в сегнетофазе, так и в парафазе в температурном интервале $|T - T_c| \leq 60^\circ\text{C}$.

Аномалия упругих характеристик, выраженные электромеханические свойства и высокая диэлектрическая нелинейность представляют собой своеобразные проявления повышенной чувствительности сегнетокерамики состава ЦТСЛ X/65/35 в области морфологической границы к соответствующим внешним воздействиям.

Это следует воспринимать в качестве дополнительной информации при анализе результатов изучения особенностей электрооптических ($\Delta\bar{n}$) и поляризационных ($P_{\text{полн.}}$) свойств керамики (см. отдельные статьи /4, 10/ в данном сборнике)..

Прямое доказательством вышеупомянутой повышенной чувствительности материала к внешним воздействиям является доменная рисунки, перекрывающей границы зерен в электрически поляризованной керамике. Наблюдения проводились на полированной, химически травленной поверхности образцов (состав травителя: 100 мл HCl + несколько капель 48% HF ; длительность травления — 10 + 30 сек).

В заключение настоящего подраздела отметим некоторые дополнительные преимущества комплексного метода изучения свойств электрооптической сегнетокерамики. При помощи результатов измерения остаточных значений эффективного дву-преломления ($\Delta\bar{n}_{\text{ост.}}$), остаточной деформации ($\bar{s}_{1\text{ост.}}$) и угла ромбоэдрического искажения ($90^\circ - \alpha$), на основе соотношения

$$\frac{\Delta\bar{n}_{\text{ост.}}}{\bar{s}_{1\text{ост.}}} = \frac{2\Delta n}{90^\circ - \alpha}$$

(см. в /3/) рассчитано, например, значение истинного дву-преломления (Δn) для монокристалла состава ЦТСЛ 9/65/35 равное $\approx -6 \cdot 10^{-3}$ (поскольку известно, монокристаллы данного состава еще не выращены).

В рамках настоящей работы было проведено также исследование корреляции формы кривых $\Delta\bar{n}(E)$ и интенсивности рассеянного света $I_{\text{рас.}}$ (в углах апертуры наблюдения около 7°) от приложенного электрического поля E . Цель проведения данного эксперимента - уточнение возможностей быстрой обработки электрооптических петель гистерезиса (интенсивность прошедшего через поляризационно-оптическую систему света I в зависимости от E), т.е. получение зависимости $\Delta\bar{n}(E)$ по точкам перегиба на кривой $I(E)$ (при полудолговом, волновом и т.д. напряжениях) и формы кривой $I_{\text{рас.}}(E)$. Однозначная корреляция кривых $\Delta\bar{n}(E)$ и $I_{\text{рас.}}(E)$ для всего ряда составов ЦТСЛ $X/65/35$, где $2 \leq X \leq 10,5$, не была установлена. Настоящий результат можно объяснить особенностями структуры (аномальными свойствами рассеяния) сегнетокерамики в области морфотропной границы. В этой связи следует упомянуть работу Алберса и Каплита по исследованию керамики состава BaTiO_3 , где была установлена однозначная пропорциональность кривых $\Delta\bar{n}(E)$ и $I_{\text{рас.}}(E)$ - см. анализ этой работы в /3/ в настоящем сборнике).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате осуществления комплексной программы исследования физико-химических свойств сегнетокерамики состава ЦТСЛ в области морфотропной границы и постановки нескольких дополнительных экспериментов, получены некоторые новые результаты. Обнаружена сложная структура дополнительных максимумов на кривых $\varepsilon(T)$ для отдельных поляризованных образцов составов ЦТСЛ 8,5/65/35, ЦТСЛ 9/65/35; выявлены особенности рассеяния света при малых углах по мере приближения состава образцов сегнетокерамики к морфотропной границе.

Высказано предположение, что структура полиморфного состояния (т.е. состоит ли оно из двух или нескольких фаз) в керамике ЦТСЛ $X/65/35$ зависит от концентрации лантана X в ат.%, т.е. положения данного состава на диаграмме мор-

фототропной области.

Учитывая сложность проблемы и неполную завершенность серии задуманных экспериментов уместно отметить, что полученные в настоящей работе результаты следует считать лишь предварительными.

С другой стороны, очевидно, именно электрооптическая (практически беспористая) сегнетокерамика является наиболее подходящим и современным объектом в качестве поликристаллической субстанции для изучения особенностей физической природы состояния вещества в области морфотропной границы в частности, а также при исследовании фундаментальных сегнетоэлектрических свойств на основе керамики в целом.

Пользуясь случаем, авторы выражают благодарность В.Я. Фряцбергу за постоянное внимание к работе и полезное обсуждение результатов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Meitzler A.H., O'Bryan H.M. Polymorphism and piezoelectricity in PLZT ceramics.- "Proc. IEEE," 1973, V.61, Nr7., 959-966.
2. Carl K., Geisen K. Dielectric and optical properties of a quasiferroelectric PLZT ceramic.- "Proc. IEEE", 1973, V.61, Nr7, 967-974.
3. Штернберг А.Р. Электрооптические свойства сегнетокерамики и принципы построения светомодулирующих устройств на ее основе.- В настоящем сборнике, 21-133.
4. Штернберг А.Р. и др. Получение и физические характеристики электрооптической сегнетокерамики на основе ЦТСЛ.- В настоящем сборнике, 185-209.
5. Фрейманис В.А., Кручан Я.Я., Гаварс П.Э. Методика и некоторые результаты исследования фазового состава твердых растворов $(Pb, Ba)Nb_2O_6$.- В кн.: Фазовые

переходы в сегнетоэлектриках, Рига, "Зинатне", 1971, 1971, 131-137.

6. Дуриньш Э.Х., Фрицберг В.Я. Исследование электрострикции в неполярной фазе у сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита.- Уч. зап. Латв. ун-та, Рига, 1974, т. 189, 161-180.
7. Smith W.D. Electrically-controlled secondary phase in PZT ceramics - "Proc. Conf. on phase transitions and their applications in materials science". Pennsylvania, 1973, 71-81.
8. Шитц Э.Э. и др. Экспериментальная установка для синхронного исследования электрооптических и диэлектрических характеристик сегнетоэлектриков в импульсном режиме.- В настоящем сборнике, 170-184.
9. Фрицберг В.Я., Гринвалд Г.Х., Гаевскис А.П. Исследования диэлектрической нелинейности в твердых растворах типа титаната бария при температурах выше точки Кюри.- Ученые записки ЛГУ им. П.Стучки "Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита", Рига, 1974, 47-98.
10. Штернберг А.Р. и др. Исследование динамики электрооптического эффекта в прозрачной сегнетокерамике.- В настоящем сборнике, 210-219.

5к
А.Э.Круминь, А.Р.Штернберг, П.А.Августов,
Э.А.Кривад

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННОГО ИЗМЕНЕНИЯ
ДУВРЕЛОМЛЕНИЯ (ОИИД) В СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ

В В Е Д Е Н И Е

Эффект ОИИД впервые был обнаружен Ашкином и др./1/
В некоторых сегнетоэлектрических монокристаллах типа
 $LiNbO_3$. Это явление с успехом используется для записи
объемных фазовых голограмм с высокой дифракционной эффек-
тивностью. С другой стороны, физическая природа механиз-
ма ОИИД до настоящего времени еще в деталях не выяснена.
Ченом для объяснения эффекта ОИИД в $LiNbO_3$ предложена
так называемая "дрейфовая" модель /2/ - в кристалле посту-
лируется некоторое гипотетическое внутреннее поле, под дей-
ствием которого фотоэлектроны дрейфуют из области воздей-
ствия лазерного луча и захватываются на периферии этой об-
ласти. Возникающее в результате этого поле объемного заря-
да приводит к появлению линейного электрооптического (ЭО)
эффекта. Джонстоном, в свою очередь, предложена "диффузи-
онная" модель /3/, в рамках которой эффект ОИИД описывает-
ся изменением микроскопической поляризации в результате
фотопереноса заряда. Активными центрами в $LiNbO_3$ по
Джонстону /3/ являются структурные дефекты или нестехио-
метрические ионы. В какой-то мере синтезом идей, изложен-
ных в /2,3/, является модель Амодя и Стеблера /4/. Но и
это представление имеет много неточностей и недостатков.
В этом свете вполне понятно появление в последнее время
все большего числа работ (как экспериментальных, так и
теоретических) по изучению эффекта ОИИД (в основном в

монокристаллах), поскольку эта проблема актуальна не только с точки зрения физики, но и с точки зрения применения (см. обзор /5/ в настоящем сборнике).

Учитывая анизотропию явления ОИИД, можно ожидать некоторые особенности этого эффекта в сегнетоэлектрической керамике по сравнению с эффектом в монокристалле, обусловленные в основном полидоменной и поликристаллической структурой материала.

Эффект ОИИД в сегнетокерамике впервые исследовался Мишероном и др. /6-10/ на основе ряда составов ЦТСЛ X/65/35 (цирконат-титанат свинца, модифицированный лантаном - ЦТСЛ $La/Zr/Ti$), где концентрация лантана X меняется в пределах от 2 до 9 ат. %. В /6,7,10/ для количественного исследования эффекта ОИИД применялся голографический метод - измерялась дифракционная эффективность η (отсюда вычислялась величина изменения Δn) в зависимости от мощности облучения W и амплитуды приложенного внешнего электрического поля E (изучались составы ЦТСЛ 5/65/35 и ЦТСЛ 9/65/35 в работах /6/ и /7,10/ соответственно). Отметим, что при записи голографического рисунка в керамике состава ЦТСЛ 9/65/35 получены весьма высокие значения $\eta - 10 \pm 50\%$ /10/. В работе /9/ применяется методика, предложенная в свое время Ченом /2/ (оптически-поляризационный метод) - также изучалась зависимость изменения Δn от W и E . Полученные результаты объясняются на основе концепции, что эффект ОИИД имеет место только в таких материалах, которые одновременно обладают фоточувствительностью и выраженным ЭО эффектом, как это было отмечено при открытии эффекта /1/.

Несколько более подробный анализ результатов изучения эффекта ОИИД в сегнетокерамике дается в /5/.

В работах Мишерона и др. /6-10/ эффект ОИИД исследовался только при одной длине волны (при воздействии аргоновым лазером - $\lambda = 488$ нм). Кроме того, как нам известно, в керамике состава ЦТСЛ еще не изучены фотоэлектрические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Целью настоящей работы является выяснение связи между фотооптическими (изменение $\Delta\bar{n}$ под воздействием W) и фотоэлектрическими свойствами ЭО сегнетокерамики состава ЦТСЛ. Для этого экспериментально исследовалось спектральное распределение фотопроводимости ΔI_f и кинетика эффекта ОИИД при двух различных длинах волны воздействующего излучения ($\lambda = 441,6; 632,8$ нм). Изучались образцы состава ЦТСЛ 10/65/35 (кривая зависимости диэлектрической проницаемости ϵ от температуры T проходит через максимум при $T=70^\circ\text{C}$) толщиной 100 мкм. Поле прикладывалось к совмещенным с обеих сторон серебряным электродам (наносились методом катодного распыления в вакууме); зазор между электродами - 200 мкм. Как при измерениях фотопроводимости, так и при исследовании эффекта ОИИД свет распространялся перпендикулярно направлению E (конфигурация исследования поперечного ЭО эффекта).

Спектральное распределение фотопроводимости ΔI_f измерялось по методике, описанной в [11], на уровне облучения 10^{13} фот./см².сек (10^{-7} вт/см²) в электрическом поле 5 кв/см. Удельное темновое сопротивление - 10^{14} ом·см. Спектральное распределение ΔI_f представлено на рис.1 (кривая 1). Оно характеризуется одним максимумом вблизи $\lambda = 366$ нм. Кривая 2 на рис.1 отображает изменение светопропускания в зависимости от длины волны для этого же образца (кривая снята на автоматическом спектрофотометре типа "Векман - Acta III"). Из сопоставления результатов следует, что максимум на кривой 1 обусловлен собственной проводимостью сегнетокерамики ($E_g \approx 3,36$ эв).

В дальнейшем при длинах волн 441,6 нм (отмечено на рис. 1 вертикальной линией) и 632,8 нм (применялись лазеры типа ЛГ - 38 и ЛГ - 31 соответственно) исследовалась кинетика эффекта ОИИД (вертикальной прерывистой линией на рис.1 отмечена длина волны 438 нм, при которой проводили эксперименты Миллерон и др. [6-10]). На основе вышеупомянутого представления [1] о физической природе эффекта ОИИД можно

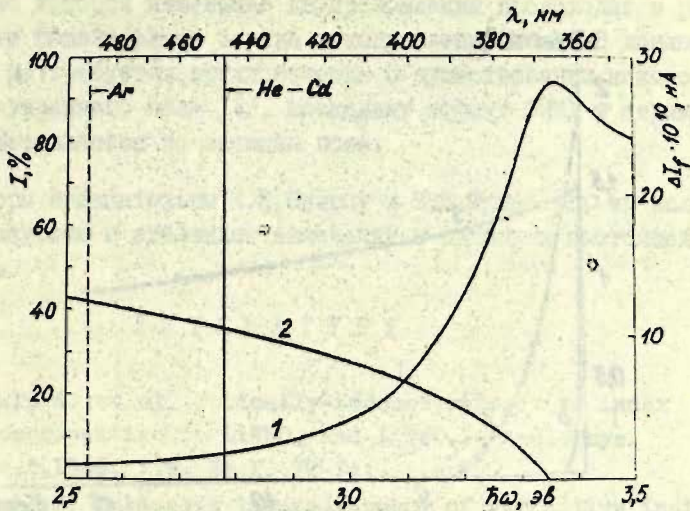


Рис. 1. Спектральная зависимость фотопроводимости ΔI_f (1) и светопропускания I (2) для керамики состава ЦТСД 10/65/35.

ожидать более существенных изменений $\Delta \bar{n}$ под воздействием *He-Cd* лазера ($\lambda = 441,6$ нм) по сравнению с воздействием *He-Ne* лазера ($\lambda = 632,8$ нм), поскольку при $\lambda = 441,6$ нм уровень фотопроводимости выше (измерения проводятся при постоянной мощности излучения - 200 вт/см^2).

Высказанная мысль подтверждается результатами эксперимента (см. рис. 2). Процесс изменения $\Delta \bar{n}$ ускоряется с уменьшением длины волны воздействующего излучения. Прерывистая кривая 2 на рис. 2 соответствует результатам, полученным Мишероном и др. /9/. Дальнейший прирост чувствительности эффекта ОИИД можно ожидать при применении еще более коротковолнового излучения $\lambda = 366$ нм, то есть, в области максимума на кривой фотопроводимости (см. рис. 1).

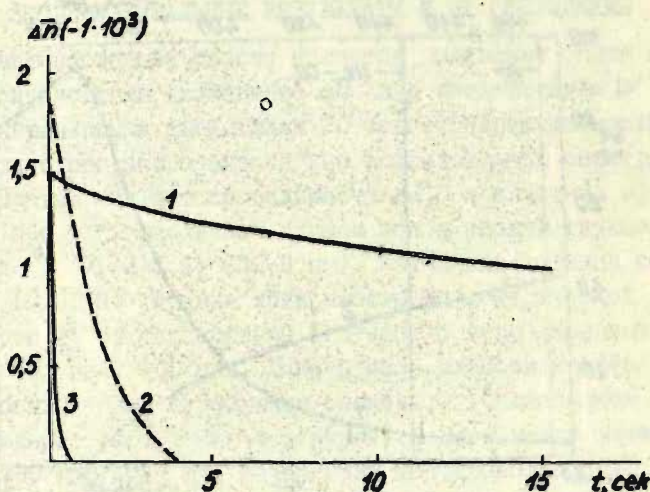


Рис. 2. Кинетика эффекта ОИИД в сегнетокерамике состава ЦТСЛ:

- 1 - ЦТСЛ 10/65/35 ; $\lambda = 632,8$ нм ,
 2 - ЦТСЛ 9/65/35 ; $\lambda = 488$ нм /9/.
 3 - ЦТСЛ 10/65/35 ; $\lambda = 441,6$ нм.
 $W = 200$ Вт/см²; $E = 6$ кВ/см.

Необходимо отметить, что настоящие исследования в отличие от аналогичных в монокристаллах, например, в $LiNbO_3$ /2/, проведены при наложении внешнего постоянного электрического поля (здесь $E = 6$ кВ/см). Без смещающего поля эффект ОИИД не наблюдается, поскольку керамика состава ЦТСЛ 10/65/35 при комнатной температуре находится в так называемом "квазисегнетоэлектрическом" состоянии /12/.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вышеизложенные результаты экспериментов, проведенных на основе керамики состава ЦТСЛ 10/65/35, качественно подтверждают концепцию Чена /2/ о физической природе эффекта ОИИД,

согласно которой изменение двупреломления происходит в результате фотопереноса заряда в направлении поля. В данном случае не требуется предположение о существовании некоторого внутреннего поля /2/, поскольку эффект ОМИД в керамике осуществляется во внешнем поле.

Авторы признательны К.К.Шварцу и В.Я.Фрицбергу за полезную дискуссию и сделанные замечания в рукописи настоящей статьи.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ashkin A. et al. Optically-induced refractive index inhomogeneities in LiNbO_3 and LiTaO_3 . - "Appl. Phys. Lett.", 1966, V.9, Nr 1, 72-74.
2. Chen F.S. Optically induced change of refractive indices in LiNbO_3 and LiTaO_3 - "J. Appl. Phys.", 1969, V.40, Nr 8, 3389-3396.
3. Johnston W.D. Optical index damage in LiNbO_3 and other pyroelectric insulators. "J. Appl. Phys.", 1970, V.41, 3279-3285.
4. Amodei J.J., Staebler D.L. Holographic recording in Lithium Niobate. - "RCA Review", 1972, V.33, Nr1, 71-93.
5. Штернберг А.Р. Электрооптические свойства сегнетокерамики и принципы построения светомодулирующих устройств на ее основе. - В настоящем сборнике, 21-133.
6. Micheron et al. Inscription de réseaux holographiques dans les céramiques ferroélectriques transparentes. - "C.R. Acad. Sc. Paris," Série B, 1972, V.274, 361-364.
7. Micheron F., Mayeux C., Trotier J.C. Electrical control in photoferroelectric materials for optical storage. - "Applied Optics," 1974, V.13, Nr4, 784-787.
8. Trotier J.C., Micheron F. Interactions des propriétés photoconductrices électro-optiques dans les matériaux ferroélectriques et applications. - "J. Phys.", Suppl., 1974, V.35, Nr4, C3-II9-C3-I25.
9. Micheron F., Rouchon J.M., Vergnolle M. Optical recording

of digital data in PLZT ceramics.- "Appl. Phys.Lett.", 1974, V.24, Nr12, 605-607.

10. Micheron F. et al. Holographic storage in quadratic PLZT ceramics.-"J. Amer.Cer. Soc.", 1974, V.57, Nr7, 306.

11. Гайлис А.К. и др. Оптические свойства и фоточувствительность изоструктурных аминоконденсов.-"Изв. АН Латв. ССР, серия физ. и тех. наук", 1970, №1, 9-17.

12. Carl K., Geisen K. Dielectric and optical properties of a quasiferroelectric PLZT ceramic.-"Proc. IEEE", 1973, V.61, Nr7, 967-974.

6к

Э.Э.Клотиныш, А.Э.Круминь, В.Я.Ауза, У.Ю.Ильин, В.И.Димза

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОМ МОДУЛЯТОРЕ СВЕТА С ПЛАНАРНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

В В Е Д Е Н И Е

Одно из важнейших применений сегнетокерамики основано на использовании ее электрооптических свойств, позволяющих путем изменения напряженности электрического поля управлять интенсивностью света /1/. На основе поперечного электрооптического эффекта в сегнетокерамике созданы макеты модуляторов света, защитные очки, транспаранты и другие элементы оптоэлектроники, обладающие рядом преимуществ по сравнению с устройствами аналогичного назначения, построенными на базе монокристаллов или полупроводниковых структур /2/. Основным элементом упомянутых устройств является элементарный электрооптический модулятор, состоящий из сегнетокерамической пластины, помещенной между скрещенными поляроидами. На противоположные стороны пластины нанесены совмещенные планарные электроды, образующие зазор, направленный в диагональном положении (45°) относительно оси поляризатора (рис.1). Для теории элементарного электрооптического модулятора существенное значение имеет расчет поперечной составляющей электрического поля в его рабочем зазоре, устанавливающий зависимость интенсивности света от размеров электродов, свойств сегнетокерамики и приложенной разности потенциалов. Не менее важным является решение обратной задачи - определение диэлектрических и электрооптических характеристик сегнетозлектрического материала по двупреломлению и поляризации, измеренных непосредственно в модуляторе.

Основным фактором, влияющим на распределение поля является геометрия электродов модулятора. Впервые электрооптический модулятор в виде пластины из линейного диэлектрика с наложенными на его поверхности электродами, состо-

ящими из четырех полубесконечных пластин с совмещенным зазором, исследован теоретически в /3/, где получено аналитическое выражение для модуля напряженности электрического поля в пластине. Показано, что при увеличении зазора между электродами до величины, равной толщине пластинки, поле в средней части рабочего зазора приближается к однородному и модуль напряженности поля практически совпадает с ее поперечной составляющей. Именно такое соотношение размеров электродов предлагается в качестве условия эффективной модуляции света.

Существенной особенностью вышеописанной конструкции является то, что напряженность поля, рассчитанная в приближении линейного диэлектрика, не содержащего свободных зарядов, неограниченно возрастает на краю электрода. Учет сопутствующих этому эффекту явлений в приконтактной области требует детального учета не только отдельных механизмов поляризации сегнетоэлектрического материала, но также его полупроводниковых свойств и условий инжекции носителей заряда, что выходит за рамки поставленной прикладной задачи. Целью настоящего исследования является следующее:

- а) определение поперечной составляющей напряженности электрического поля по всему сечению модулятора для электродов конечной ширины в приближении линейного диэлектрика;
- б) оценка влияния нелинейных диэлектрических свойств на распределение напряженности поля в рабочем зазоре модулятора;
- в) определение стационарного распределения интенсивности света на выходе модулятора.

Кроме того, во второй части работы приводятся результаты и методика экспериментальной проверки основных положений теоретического расчета модулятора.

I. МАКРОСКОПИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Напряженность электрического поля определяется суммой свободных и связанных носителей зарядов

$$\operatorname{div} \bar{E} = \frac{\rho_{\text{своб}} + \rho_{\text{связ}}}{\epsilon_0}, \quad (\text{I.1})$$

где

$$\rho_{\text{своб}} = e [(\rho - \rho_0) - (n - n_0)]; \quad (\text{I.2})$$

$$\rho_{\text{связ}} = -\operatorname{div} \bar{P}; \quad (\text{I.3})$$

ρ_0, n_0 - концентрации равновесных свободных зарядов;

ρ, n - полные концентрации свободных зарядов.

Захваченные ловушками заряды учитываются прибавлением к выражению (I.3) члена /4/

$$\sum_j [(\rho_{tj} - \rho_{tj,0}) - (n_{tj} - n_{tj,0})],$$

где ρ_{tj}, n_{tj} - концентрации зарядов, захваченных j -ой группой уровней, а $\rho_{tj,0}, n_{tj,0}$ - равновесные концентрации захваченных зарядов.

С учетом (I.2), (I.3) соотношение (I.1) приобретает вид

$$\frac{\epsilon_0}{e} \operatorname{div} \left(\bar{E} + \frac{\bar{P}}{\epsilon_0} \right) = (\rho - \rho_0) - (n - n_0) + \sum_j [(\rho_{tj} - \rho_{tj,0}) - (n_{tj} - n_{tj,0})]. \quad (\text{I.4})$$

Поляризация \bar{P} является нелинейной функцией напряженности поля \bar{E} , поэтому левая часть может быть записана в виде

$$\operatorname{div} [\epsilon(E) \bar{E}] = \epsilon(E) \operatorname{div} \bar{E} + \bar{E} \operatorname{grad} E \left(\frac{\partial \epsilon(E)}{\partial E} \right). \quad (\text{I.5})$$

Подстановка выражения (I.5) в (I.4) с учетом $\bar{E} = -\operatorname{grad} \varphi$ приводит к уравнению Пуассона для электростатического потенциала

$$\Delta \varphi = \frac{\bar{E} \operatorname{grad} E}{\epsilon(E)} \cdot \frac{\partial \epsilon(E)}{\partial E} - \frac{e}{\epsilon_0 \epsilon(E)} [(\rho - \rho_0) - (n - n_0)] - \frac{e}{\epsilon_0 \epsilon(E)} \sum_j [(\rho_{tj} - \rho_{tj,0}) - (n_{tj} - n_{tj,0})] \quad (\text{I.6})$$

Итак, кроме граничных условий, поле в сегнетоэлектрическом материале нелинейно зависит от следующих дополнительных факторов:

- а) нелинейной части связанного заряда;
- б) избыточных свободных зарядов, инжектированных или поперспутых из зоны проводимости путем рождения электронно-дырочных пар;
- в) избыточных захваченных зарядов.

Очевидно, что, если решение однородной задачи (I.6) симметрично, симметрия не нарушается при учете одной только нелинейной диэлектрической проницаемости. Наоборот, инжекция и захват зарядов у одного из электродов нарушает симметрию потенциальной функции, что, в частности, может быть обнаружено по асимметрии светового потока на выходе модулятора. С уравнением (I.6), в дальнейшем используемым для описания стационарного состояния модулятора, можно связать некоторое общее утверждение, не зависящее от детальной характеристики граничных условий. Это утверждение удобно рассмотреть на примере отрезка силовой линии, вдоль которого напряженность электрического поля \vec{E} , $\text{grad}E$ и коэффициент диэлектрической нелинейности $\frac{\partial \epsilon(E)}{\partial E} \cdot \frac{1}{\epsilon(E)}$ равны своим средним значениям, определяемым из однородного уравнения (I.6). Очевидно, нелинейная поправка к линейному решению определяется решением уравнения

$$\frac{d^2 \varphi_1}{dx^2} = \frac{E_0 \text{grad} E_0}{\epsilon(E_0)} \cdot \frac{\partial \epsilon(E)}{\partial E} \quad (\text{I.7})$$

на отрезке силовой линии $0 < x < l$ при однородных граничных условиях. Решение уравнения (I.7) известно и равно

$$\varphi_1(x) = \frac{E_0 \text{grad} E_0}{2 \epsilon(E_0)} \cdot \frac{\partial \epsilon(E)}{\partial E} x(l-x),$$

а нелинейная поправка к напряженности поля будет

$$E_1 = - \frac{d\varphi_1}{dx} = \frac{E_0 \text{grad} E_0}{\epsilon(E_0)} \cdot \frac{\partial \epsilon(E)}{\partial E} \left(\frac{l}{2} - x \right) \quad (\text{I.8})$$

Итак, на отрезке силовой линии $0 < x < l$ имеется точка, где нелинейная поправка обращается в нуль и, во-вторых, знак поправки к градиенту напряженности поля $grad E$, совпадает со знаком $grad E_0$. Формально /5/ уравнение (I.6) имеет решение, если его правая часть ограничена. Одним из возможных физических механизмов является экранирование неоднородного электрического поля путем перераспределения равновесных зарядов /6/. При наличии ограничения нелинейная поправка (I.6) оказывается завышенной.

2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРЯЖЕННОСТИ ПОЛЯ В ПРИБЛИЖЕНИИ ЛИНЕЙНОГО ДИЭЛЕКТРИКА

Решение нелинейного уравнения (I.6) может быть построено в виде суперпозиции решений двух уравнений $\Delta \varphi = 0$ и $\Delta \varphi \neq 0$. Правая часть второго уравнения определяется нелинейной частью объемной плотности связанного заряда, неравновесными свободными и захваченными зарядами. Для однородного уравнения $\Delta \varphi = 0$ граничные условия являются смешанными - на электродах задан потенциал, а на участках поверхности, не занятых электродами, выполняются условия неразрывности потенциала и равенство нормальных составляющих вектора индукции. Учитывая, что диэлектрическая проницаемость сегнетокерамического материала $\epsilon(E)$ на несколько порядков превышает диэлектрическую проницаемость в пространстве вокруг модулятора, можно с погрешностью порядка $\frac{1}{\epsilon(E)}$ считать, что на свободной поверхности сегнетокерамической пластинки нормальная составляющая напряженности поля равна нулю. Это допущение не является принципиальным, но существенно упрощает решение, которое теперь сводится к конформному отображению сечения модулятора на фигуру, в которой поле известно. Используя функцию, обратную той, которая конформно отображает исходное сечение модулятора в четырехугольник, можно определить поле в любой точке модулятора. В данном конкретном случае функция, обратная отображающей, в явном виде не существует, поэтому одновременно с

конформным отображением применяется метод интегрального преобразования. Влияние нелинейной поляризации рассматривается в третьем параграфе. Половина сечения модулятора, изображенного на рис. I, конформно отображается на четырехугольник $w = u + jv$ с помощью интеграла Шварца-Кристоффеля [7].

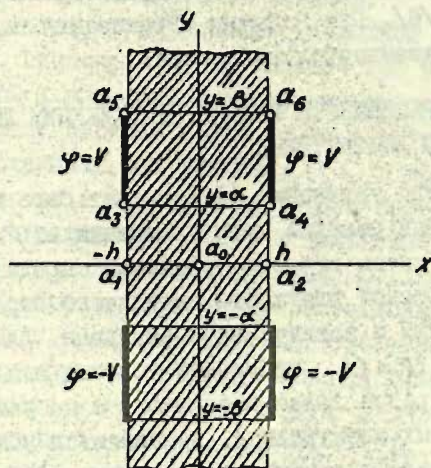


Рис. I. Поперечное сечение модулятора.

$$w = \int_0^{\theta} \frac{d\theta}{\sqrt{(1-\theta^2)(1-\kappa^2\theta^2)}}, \quad (2.1)$$

где

$$\theta = \frac{\sin \frac{\pi z}{2h} \operatorname{sh} \frac{\pi \beta}{2h}}{\sqrt{ch^2 \frac{\pi \beta}{2h} - \sin^2 \frac{2\pi z}{2h}}} \quad (2.2)$$

$$\kappa = \frac{\sqrt{ch^2 \frac{\pi\beta}{2h} - ch^2 \frac{2\pi\alpha}{2h}}}{ch \frac{\pi\alpha}{2h} sh \frac{\pi\beta}{2h}} \quad (2.3)$$

Интеграл Шварца-Кристоффеля (2.1) отображает полушлю-
 кость в четырехугольник. Промежуточные преобразования, ото-
 бражающие исходную полуполосу $z = x + jy$ на полушлю-
 скость θ приведены на табл. I. Граничные условия второго рода опреде-
 ляются по производной отображения плоскости Z на шлю-
 скость W

$$|E_z| = \frac{E_w \pi}{2h} \cdot \frac{ch \frac{\pi\alpha}{2h} sh \frac{\pi\beta}{2h}}{\sqrt{\left(\sin^2 \frac{\pi Z}{2h} - ch^2 \frac{\pi\alpha}{2h}\right) \left(\sin^2 \frac{\pi Z}{2h} - ch^2 \frac{\pi\beta}{2h}\right)}} \quad (2.4)$$

Напряженность поля в плоскости W равна половине прило-
 женной разности потенциалов U , деленной на полный эл-
 липтический интервал от модуля Лекандра $\kappa = th \frac{\pi\alpha}{2h} cth \frac{\pi\beta}{2h}$.
 Результат (2.4) в дальнейшем используется в качестве гра-
 ничного условия при определении y -составляющей напряженнос-
 ти поля методом интегрального преобразования. Кроме того,
 выражение (2.4) позволяет непосредственно вычислить значе-
 ния y -составляющей напряженности поля на оси модулятора,
 $y=0$, в плоскости электродов $x = \pm h; 0 < y < \alpha; \beta; \infty$ и в сред-
 ней плоскости $x=0, 0 < y < \infty$.

Соответствующие выражения имеют вид:

$$E_z(x, 0) = \frac{E_w \pi}{2h} \cdot \frac{sh \frac{\pi\beta}{2h}}{\sqrt{\left(1 - \frac{\sin^2 \frac{\pi x}{2h}}{ch^2 \frac{\pi\alpha}{2h}}\right) \left(ch^2 \frac{\pi\beta}{2h} - \sin^2 \frac{\pi x}{2h}\right)}} \quad (2.5)$$

$$E_z(\pm h, y) = \frac{\pi E_W}{2h} \cdot \frac{\operatorname{sh} \frac{\pi \beta}{2h}}{\sqrt{\left(1 - \frac{c^2 \frac{\pi \gamma}{2h}}{\operatorname{ch}^2 \frac{\pi \alpha}{2h}}\right) \left(\operatorname{ch}^2 \frac{\pi \beta}{2h} - \operatorname{ch}^2 \frac{\pi \gamma}{2h}\right)}} \quad (2.6)$$

$$E_z(0, y) = \frac{\pi E_W}{2h} \cdot \frac{\operatorname{sh} \frac{\pi \beta}{2h}}{\sqrt{\left(1 + \frac{\operatorname{sh}^2 \frac{\pi \gamma}{2h}}{\operatorname{ch}^2 \frac{\pi \alpha}{2h}}\right) \left(\operatorname{sh}^2 \frac{\pi \gamma}{2h} + \operatorname{ch}^2 \frac{\pi \beta}{2h}\right)}} \quad (2.7)$$

Таблица I

ГЛАВНОЕ ПОДСЕЧЕНИЕ	z	$H = \frac{\pi}{2} \frac{z}{h}$	$t = \sin H$	$\tau = t^2$	$\xi = \frac{\tau(1 - \operatorname{ch}^2 \frac{\pi \beta}{2h})}{t - \operatorname{ch}^2 \frac{\pi \beta}{2h}}$	$\theta = \sqrt{\xi}$	w
α_0	$0 + j0$	$0 + j0$	$0 + j0$	$0 + j0$	$0 + j0$	$0 + j0$	0
α_1	$-h + j0$	$-\frac{\pi}{2} + j0$	$-1 + j0$	$1 + j0$	$1 + j0$	$+1 + j0$	$-K$
α_2	$+h + j0$	$+\frac{\pi}{2} + j0$	$+1 + j0$	$1 + j0$	$1 + j0$	$+1 + j0$	$+K$
α_3	$-h + j\alpha$	$\frac{\pi}{2} + j \frac{\pi \alpha}{2h}$	$-ch \frac{\pi \alpha}{2h}$	$ch^2 \frac{\pi \alpha}{2h}$	$\frac{ch^2 \frac{\pi \alpha}{2h} (t - ch^2 \frac{\pi \beta}{2h})}{ch^2 \frac{\pi \alpha}{2h} - ch^2 \frac{\pi \beta}{2h}}$	$\frac{ch \frac{\pi \alpha}{2h} \operatorname{sh} \frac{\pi \beta}{2h}}{\sqrt{ch^2 \frac{\pi \beta}{2h} - ch^2 \frac{\pi \alpha}{2h}}}$	$-K + jK'$
α_4	$+h + j\alpha$	$+\frac{\pi}{2} + j \frac{\pi \alpha}{2h}$	$+ch \frac{\pi \alpha}{2h}$	$ch^2 \frac{\pi \alpha}{2h}$			$K + jK'$
α_5	$-h + j\beta$	$-\frac{\pi}{2} + j \frac{\pi \beta}{2h}$	$-ch \frac{\pi \beta}{2h}$	$ch^2 \frac{\pi \beta}{2h}$	$+\infty$	$-\infty$	jK'
α_6	$+h + j\beta$	$+\frac{\pi}{2} + j \frac{\pi \beta}{2h}$	$+ch \frac{\pi \beta}{2h}$	$ch^2 \frac{\pi \beta}{2h}$	$+\infty$	$+\infty$	jK'
α_7	$0 + j\infty$	$0 + j\infty$	$+j\infty$	$-\infty$	$-\operatorname{sh}^2 \frac{\pi \beta}{2h}$	$j \operatorname{sh} \frac{\pi \beta}{2h}$	$-$

Функции нормированной напряженности поля $\frac{2hE}{\pi E_W}$ при нормированном аргументе y/α приведены на рис. 2, 3, 4, 5, 6, 7. Если предполагать $|z|$, что для эффективной модуляции света требуется именно однородное поле, тогда из рассмотрения приведенных рисунков следует рекомендуемые размеры модулятора $\frac{\alpha}{h} \geq 1$; $\frac{\beta}{h} \geq 3 \frac{\alpha}{h}$.

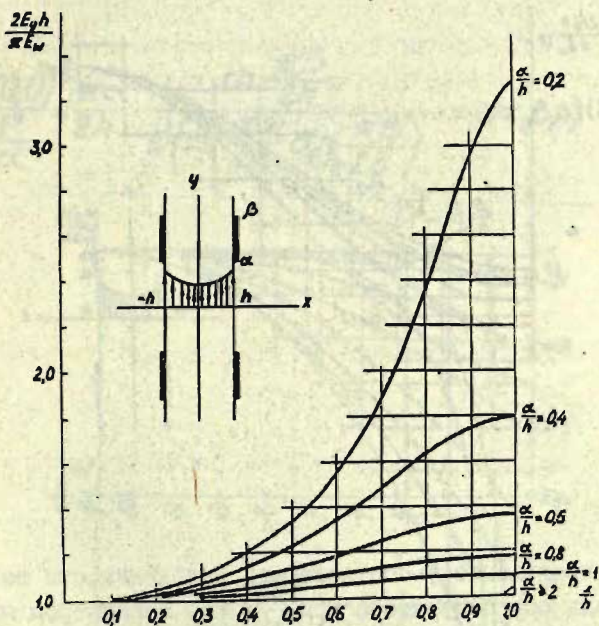


Рис.2. Распределение y -составляющей напряженности поля вдоль оси модулятора, $\beta \rightarrow \infty$.

Более общим требованием к размерам электродов является однородность светового потока на выходе модулятора. Это равносильно требованию, чтобы интеграл от квадрата напряженности поля вдоль направления светового потока не зависел от сечения модулятора. Из рассмотрения рис.4 и 6 следует, что, если, например, $\frac{\alpha}{h} \ll 1$, то по мере увеличения отношения y/α напряженность поля в плоскости электродов возрастает, а в средней плоскости уменьшается и не исключено, что существуют соотношения размеров, при которых эффективное поле, определяемое интегрированием квадрата y -составляющей напряженности поля вдоль оси модулятора, мало зависит от координаты y и, следовательно, распределение сре-

та близко к однородному.

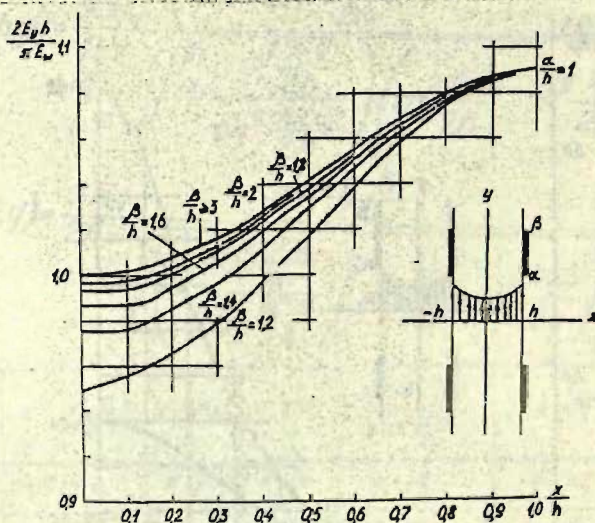


Рис. 3. Распределение y -составляющей напряженности поля вдоль оси модулятора при $\alpha/h = 1$. Параметром является нормированный размер β/h .

При выполнении условия $\alpha/h \geq 1$; $\beta/h \geq 3\alpha/h$ напряженность поля в центре симметрии модулятора мало отличается от средней напряженности поля в области $0 < y/\alpha < 0,8$. Согласно выражению (2.7),

$$E(0,0) = \frac{\pi E_w}{2h} \operatorname{th} \frac{\pi \beta}{2h} \quad (2.8)$$

Последнее выражение удобно нормировать относительно напряженности поля $U^*/2\alpha = U/\alpha$. В этом случае выражение (2.8) приобретает вид

$$\frac{E(0,0)}{\frac{U^*}{2\alpha}} = \frac{\pi\alpha}{2h} \cdot \frac{\operatorname{th} \frac{\pi\beta}{2h}}{K \left(\operatorname{th} \frac{\pi\alpha}{2h} \operatorname{cth} \frac{\pi\beta}{2h} \right)} = f(\alpha, \beta, h) \quad (2.9)$$

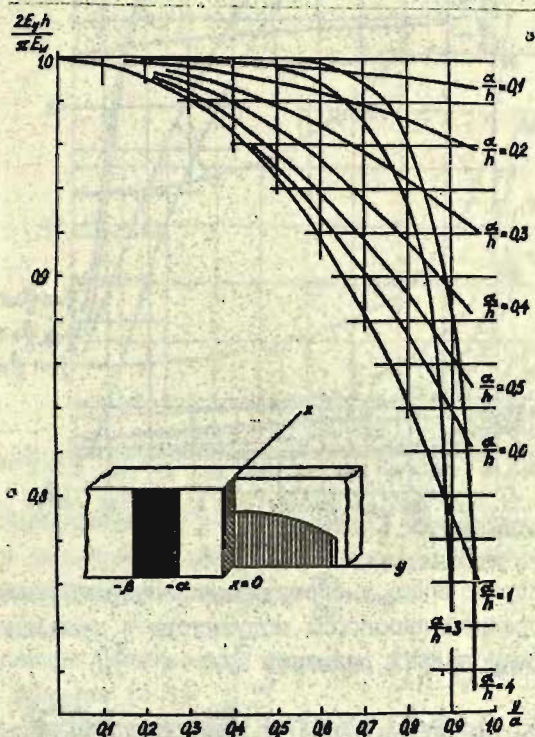


Рис. 4. Распределение y -составляющей напряженности поля в средней плоскости модулятора в зависимости от нормированного размера $\frac{\alpha}{h}$; $\frac{\beta}{h} \rightarrow \infty$.

Соответствующая номограмма для определения нормированной напряженности поля в центре симметрии модулятора приведена на рис. 8 и в случае $\beta \rightarrow \infty$ совпадает с результатом

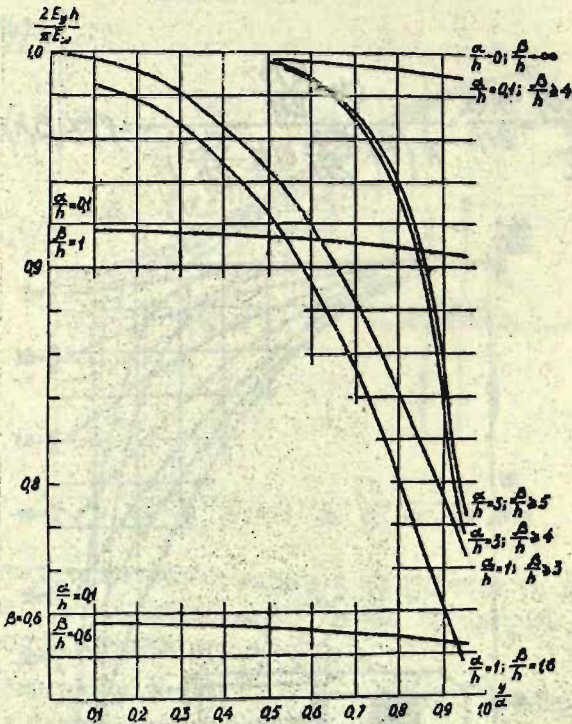


Рис. 5. Распределение y -составляющей напряженности поля в средней плоскости модулятора в зависимости от нормированных размеров α/h и β/h .

/3/. Видно, что $f(\alpha, \beta, h) < 1$ и напряженность поля в средней части модулятора меньше, чем в плоском конденсаторе аналогичных размеров.

Для вычисления напряженности поля по всему сечению модулятора следует представить решение однородной задачи (1.6) в виде разложения потенциальной функции по параметру λ

$$\varphi(x, y) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} A(\lambda) \operatorname{ch} \lambda x \sin \lambda y d\lambda \quad (2.10).$$

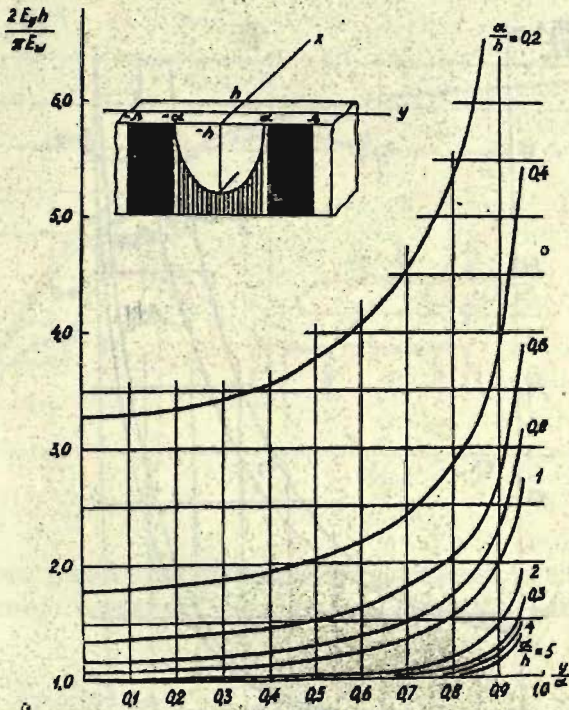


Рис. 6. Распределение y -составляющей напряженности поля в плоскости электродов в зависимости от нормированного размера $\frac{\alpha}{h}; \frac{\beta}{h} \rightarrow \infty$.

Для определения неизвестной функции $A(\lambda)$ используется граничное условие (2.6)

$$\frac{\partial \varphi(h, y)}{\partial x} \Big|_{\alpha < y < \beta} = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \int_0^{\infty} \lambda A(\lambda) \operatorname{sh} \lambda h \sin \lambda y d\lambda =$$

$$= \frac{\pi E_w}{2h} \frac{\operatorname{ch} \frac{\pi \alpha}{2h} \operatorname{sh} \frac{\pi \beta}{2h}}{\left| \sqrt{\left(\operatorname{ch}^2 \frac{\pi y}{2h} - \operatorname{ch}^2 \frac{\pi \alpha}{2h} \right) \left(\operatorname{ch}^2 \frac{\pi y}{2h} - \operatorname{ch}^2 \frac{\pi \beta}{2h} \right)} \right|} \quad (2.11)$$

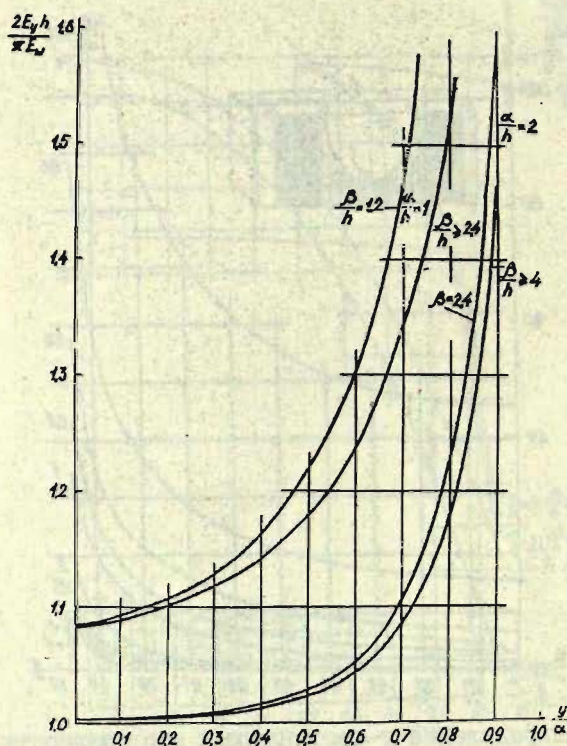


Рис. 7. Распределение y -составляющей напряженности поля при значениях нормированного размера $\alpha/h = 1$, $\alpha/h = 2$. Параметром является нормированный размер β/h .

К выражению (2.11) применяется преобразование Фурье

$$A(\lambda) = \frac{\pi E_0}{2h} \cdot \frac{ch \frac{\pi \alpha}{2h} sh \frac{\pi \beta}{2h}}{\lambda sh \lambda h} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{\alpha}^{\beta} \frac{\sin \lambda t dt}{\sqrt{(ch \frac{2\pi t}{2h} - ch \frac{2\pi \alpha}{2h})(ch \frac{2\pi t}{2h} - ch \frac{2\pi \beta}{2h})}} \quad (2.12)$$

При этом из разложения (2.10) следует

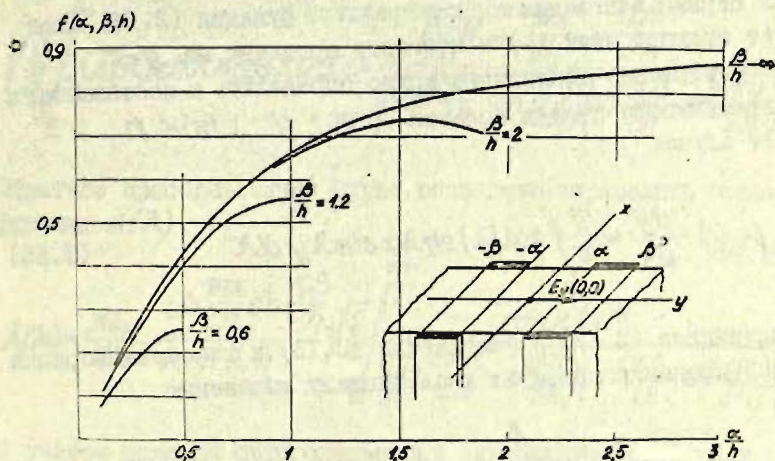


Рис. 8. Номограмма для определения напряженности поля в центре симметрии модулятора $E(0,0) = \frac{U^*}{2\alpha} f(\alpha, \beta, h)$.

$$E_y(x,y) = \frac{\partial \varphi(x,y)}{\partial y} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \lambda A(\lambda) \operatorname{ch} \lambda x \cos \lambda y d\lambda \quad (2.13)$$

Подстановка (2.12) в (2.13), перемена порядка интегрирования с вычислением внутреннего интеграла приводит к следующему результату

$$\frac{E_y(x,y) \frac{2h}{\pi E_M}}{\frac{\operatorname{ch} \frac{\pi \alpha}{2h} \operatorname{sh} \frac{\pi \beta}{2h}}{2h}} = \int_{\alpha}^{\beta} \frac{\frac{\operatorname{sh} \frac{\pi(t-y)}{h}}{\operatorname{ch} \frac{\pi(t-y)}{h} + \cos \frac{\pi x}{h}} + \frac{\operatorname{sh} \frac{\pi(t+y)}{h}}{\operatorname{ch} \frac{\pi(t+y)}{h} + \cos \frac{\pi x}{h}}}{\sqrt{\left(\operatorname{ch}^2 \frac{\pi t}{2h} - \operatorname{ch}^2 \frac{\pi \alpha}{2h}\right) \left(\operatorname{ch}^2 \frac{\pi t}{2h} - \operatorname{ch}^2 \frac{\pi \beta}{2h}\right)}} dt \quad (2.14)$$

($y < \alpha$)
($|x| < h$)

Очевидно, что при вычислении поля в области $y > \beta$, перед первым слагаемым подынтегральной функции (2.14) следует ставить знак (-) и изменить аргумент на $y-t$.

Совершенно аналогично можно определить x -составляющую напряженности поля в области $\alpha > y; (x) < h$. В этом случае

$$E_x(x, y) = \frac{\partial \psi}{\partial x} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \lambda A(\lambda) \operatorname{sh} \lambda x \sin \lambda y d\lambda \quad (2.15)$$

Подстановка (2.12) в разложение (2.15) и перемена порядка интегрирования приводит к следующему выражению

$$\frac{E_x(x, y) \frac{2h}{\pi E_w}}{\frac{ch \frac{\pi \alpha}{2h} \operatorname{sh} \frac{\pi \beta}{2h} \sin \frac{\pi x}{2h}}{2h}} = \int_{\alpha}^{\beta} \frac{\frac{1}{ch \frac{\pi(t-y)}{h} + \cos \frac{\pi x}{h}} - \frac{1}{ch \frac{\pi(t+y)}{h} + \cos \frac{\pi x}{h}}}{\left(ch \frac{2\pi t}{2h} - ch \frac{2\pi \alpha}{2h} \right) \left(ch \frac{2\pi \beta}{2h} - ch \frac{2\pi t}{2h} \right)} dt \quad (2.16)$$

пригодному в областях $\alpha > y, h > |x|$ или $y > \beta, h > |x|$.

Определение поля в области $\alpha < y < \beta$ производится на основе ортогональности линий потока и равного потенциала. Общее решение ортогонально преобразованной задачи будет

$$\bar{\varphi}(x, y) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \bar{A}(\lambda) \operatorname{sh} \lambda x \cos \lambda y d\lambda \quad (2.17)$$

Подстановка краевого условия второго рода (2.6) в разложение (2.17) приводит к выражению

(2.18)

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \lambda \bar{A}(\lambda) \operatorname{ch} \lambda h \cos \lambda y d\lambda = \frac{\frac{\pi E_W}{2h} \operatorname{ch} \frac{\pi \alpha}{2h} \operatorname{sh} \frac{\pi \beta}{2h}}{\sqrt{\left(\operatorname{ch}^2 \frac{\pi \alpha}{2h} - \operatorname{ch}^2 \frac{\pi y}{2h}\right) \left(\operatorname{ch}^2 \frac{\pi \beta}{2h} - \operatorname{ch}^2 \frac{\pi y}{2h}\right)}}$$

Обратное преобразование Фурье позволяет определить искомую функцию $\bar{A}(\lambda)$

(2.19)

$$\bar{A}(\lambda) = \frac{\pi E_W}{2h} \frac{\operatorname{ch} \frac{\pi \alpha}{2h} \operatorname{sh} \frac{\pi \beta}{2h}}{\lambda \operatorname{ch} \lambda h} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\cos \lambda t dt}{\sqrt{\left(\operatorname{ch}^2 \frac{\pi \alpha}{2h} - \operatorname{ch}^2 \frac{\pi t}{2h}\right) \left(\operatorname{ch}^2 \frac{\pi \beta}{2h} - \operatorname{ch}^2 \frac{\pi t}{2h}\right)}}$$

С учетом условия ортогональности разложение (2.17) для y -составляющей напряженности поля имеет вид

$$E_y = \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial x} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \lambda \bar{A}(\lambda) \operatorname{ch} \lambda x \cos \lambda y d\lambda \quad (2.20)$$

Подстановка (2.19) в разложение (2.20) и вычисление интеграла по переменной λ приводит к квадратуре

$$\frac{E_y}{\frac{\pi E_W}{2h}} = \frac{\operatorname{ch} \frac{\pi \alpha}{2h} \operatorname{sh} \frac{\pi \beta}{2h} \cos \frac{\pi x}{2h}}{h} \left[\int_0^{\alpha} \mu(x, y, t) dt + \int_{\beta}^{\infty} \mu(x, y, t) dt \right],$$

где

$$\mu(x, y, t) = \frac{\frac{\operatorname{ch} \frac{\pi(y-t)}{2h}}{\operatorname{ch} \frac{\pi(y-t)}{h} + \cos \frac{\pi x}{h}} + \frac{\operatorname{ch} \frac{\pi(y+t)}{2h}}{\operatorname{ch} \frac{\pi(y+t)}{h} + \cos \frac{\pi x}{h}}}{\sqrt{\left(\operatorname{ch}^2 \frac{\pi \alpha}{2h} - \operatorname{ch}^2 \frac{\pi t}{2h}\right) \left(\operatorname{ch}^2 \frac{\pi \beta}{2h} - \operatorname{ch}^2 \frac{\pi t}{2h}\right)}} \quad (2.21)$$

$$\begin{aligned} &(\alpha < y < \beta) \\ &(h > x) \end{aligned}$$

Остается еще определить x -составляющую напряженности поля в области $\alpha < y < \beta$, которая с учетом условия ортогональности равна

$$E_x(x, y) = \frac{d\bar{\varphi}}{dy} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \lambda \bar{A}(\lambda) \operatorname{sh} \lambda x \sin \lambda y d\lambda \quad (2.22)$$

Подстановка (2.19) в выражение (2.22) приводит к результату

$$\frac{E_x(x, y)}{\frac{\pi E_w}{2h}} = \frac{ch \frac{\pi \alpha}{2h} \operatorname{sh} \frac{\pi \beta}{2h} \sin \frac{\pi x}{2h} \left[\int_0^{\alpha} f(x, y, t) dt + \int_{\beta}^{\infty} f(x, y, t) dt \right]}{h}$$

$$f(x, y, t) = \frac{\frac{\operatorname{sh} \frac{\pi(y-t)}{2h}}{ch \frac{\pi(y-t)}{h} + \cos \frac{\pi x}{h}} + \frac{\operatorname{sh} \frac{\pi(y+t)}{2h}}{ch \frac{\pi(y+t)}{h} + \cos \frac{\pi x}{h}}}{\sqrt{\left(ch \frac{2\pi \alpha}{2h} - ch \frac{2\pi t}{2h} \right) \left(ch \frac{2\pi \beta}{2h} - ch \frac{2\pi t}{2h} \right)}} \quad (2.23)$$

В качестве примера на рис. 9 приведен рельеф функции

$$E_y(x, y)$$

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕЛИНЕЙНОЙ ПОПРАВКИ К ОДНОРОДНОМУ УРАВНЕНИЮ

Нелинейная поправка к однородному уравнению определяется решением двумерного уравнения (I.7) по всему сечению модулятора. Ввиду сложности соответствующих выражений для поля представляет интерес оценка величины поправки путем интегрирования уравнения (I.7) вдоль силовой линии с наибольшей неоднородностью поля, отвечающей, согласно результатам §2, плоскости электродов. В дальнейшем предполагается

ся выполнение условий, при которых размер β можно считать неограниченным. Тогда напряженность поля в плоскости

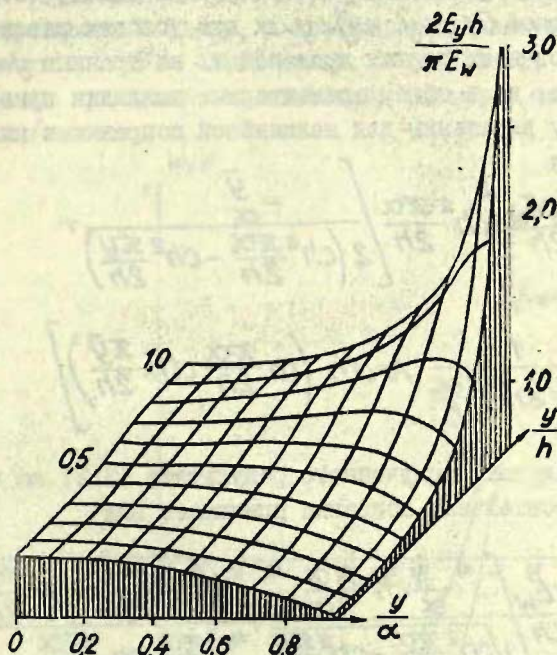


Рис. 9. Рельеф нормированной поперечной составляющей напряженности поля в рабочем сечении модулятора; $\frac{\alpha}{h} = 1$, $\frac{\beta}{h} = 1,2$; $h = 100$ мкм.

электродов определяется (2.6) и соответствующее неоднородное уравнение имеет вид

$$\frac{\alpha^2 \varphi_1}{\alpha y^2} = N \left(\frac{\pi E_w}{2h} \right)^2 \frac{ch^2 \frac{\pi \alpha}{2h} \frac{ch \frac{\pi y}{2h} \operatorname{sh} \frac{\pi y}{2h}}{ch^2 \frac{\pi \alpha}{2h} - ch^2 \frac{\pi y}{2h}}}{\frac{\pi}{2h}} \quad (3.1)$$

Поскольку речь идет о максимальной оценке, принимается, что коэффициент диэлектрической нелинейности $N = \frac{\partial \epsilon(E)}{\partial E} \frac{1}{\epsilon(E)}$ не зависит от координаты. Ограничение правой части уравнения (1.6) учитывается тем, что за координатой \bar{y} плот-

ность всех неравновесных зарядов принимается равной нулю. В результате приходится решать краевую задачу (3.1) для двух отрезков $0 < y < \bar{y}$ и $\bar{y} < y < \alpha$ при условии равенства потенциалов и их первых производных на границе $y = \bar{y}$. Громоздкие, но в общем элементарные выкладки приводят к следующему выражению для нелинейной поправки к напряженности поля

$$E_1 = N \left(\frac{\pi E_W}{2h} \right)^2 ch^2 \frac{\pi \alpha}{2h} \left[\frac{-\bar{y}}{\alpha} \right. \\ \left. + \frac{1}{\frac{\pi \alpha}{2h} sh \frac{\pi \alpha}{2h}} \operatorname{Arcth} \left(th \frac{\pi \alpha}{2h} cth \frac{\pi \bar{y}}{2h} \right) \right] \quad (3.2)$$

После деления полученного результата (3.2) на выражение (2.6) относительная поправка принимает вид

$$\frac{E_1}{E} = \frac{N}{2} \frac{\pi E_W}{2h} \left[\frac{-y ch \frac{\pi \alpha}{2h}}{\alpha} + \frac{\sqrt{ch^2 \frac{\pi \alpha}{2h} - ch^2 \frac{\pi y}{2h}}}{\frac{\pi \alpha}{2h} sh \frac{\pi \alpha}{2h}} \right. \\ \left. \operatorname{Arcth} \left(th \frac{\pi \alpha}{2h} cth \frac{\pi \bar{y}}{2h} \right) \right] = \frac{N}{2} \frac{\pi E_W}{2h} \psi(y, \bar{y}) \quad (3.3)$$

Если выполнено условие $\frac{\alpha}{h} \sim 1$, тогда $E \sim \frac{\pi E_W}{2h}$ и можно утверждать, что линейная поправка имеет порядок произведения квадрата напряженности поля в центре модулятора на половину коэффициента диэлектрической нелинейности и на функцию координат $\psi(y, \bar{y})$. График функции $\psi(y, \bar{y})$ для

$\frac{\alpha}{h} \sim 1$ приведен на рис. 10. Практически напряженность поля не превышает 6 кв/см, а коэффициент диэлектрической нелинейности $N = -0,03$ см/кв. В результате нелинейная поправка при данных соотношениях размеров имеет порядок 0,5 кв/см.

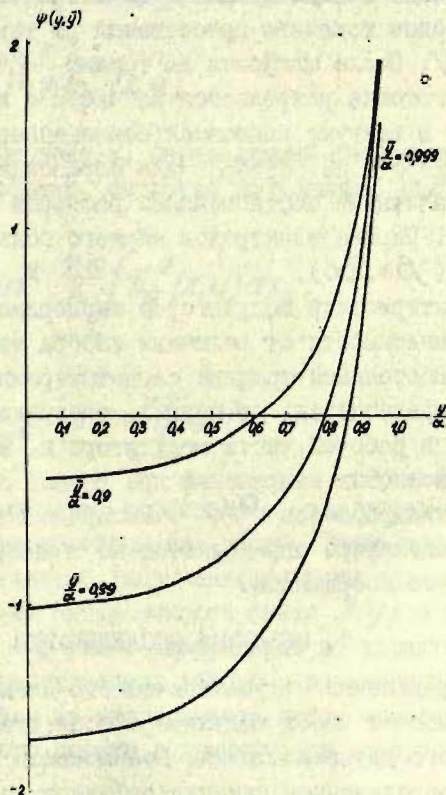


Рис. 10. График функции $\psi(y, \bar{y})$.

4. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЕ

В качестве материала для модуляторов используется сегнетокерамика цирконата-титаната свинца, модифицированная лантаном ЦТСМ 10/65/35; концентрация лантана - 10 атомных процентов, отношение Zr/Ti - 65/35. Заготовки сегнетокерамики в виде дисков с диаметром 12 мм изготавливаются методом горячего прессования по технологии, описанной в /8/. После шлифовки до толщины $2h = 130$ мкм и полировки заготовка разрезается на части и на каждую часть напылением в вакууме наносятся совмещенные с обеих сторон микроэлектроды из серебра для образования ряда модуляторов с различными соотношениями размеров $\alpha/h = 0,4; 0,7; 1,8; 2,7$. Ширина электродов намного больше чем зазор между ними ($\beta \geq 5\alpha$).

Характеристики модуляторов экспериментально исследуются в зависимости от величины зазора между электродами 2α при постоянной толщине сегнетокерамической пластинки $2h$. Определяется, во-первых, распределение интенсивности света в рабочей части модулятора и, во-вторых, значения полуволновых напряжений при разных соотношениях геометрических размеров α/h . Распределение эффективного поля в модуляторе определяется по зависимости интенсивности света от координаты.

5. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Распределение макроскопического электрического поля внутри рабочей части модулятора исследуется методом индуцированного двупреломления. Взаимосвязь интенсивности света J в определенном сечении рабочего зазора модулятора $-\alpha < y < \alpha$ и неоднородного электрического поля вдоль оси распространения светового потока (рис.1), выражается

$$J(y) = \sin^2 \frac{\pi \Delta \Gamma(y)}{\lambda} \quad (5.1)$$

Оптическая разность хода в модуляторе света $\Delta\Gamma(y)$ согласно /10/, определяется выражением

$$\Delta\Gamma(y) = \int_{-h}^h \Delta n(x, y) dx \quad (5.2)$$

При комнатной температуре сегнетокерамика ЦТСЛ 10/65/35 не обладает естественным двупреломлением и заметным гистерезисом, поэтому

$$\Delta n(x, y) = \kappa E_y^2(x, y) \quad (5.3)$$

Принимая, что коэффициент κ , определяющий квадратичный электрооптический эффект, остается постоянным, получаем:

$$J(y) = \sin^2 \frac{\pi \kappa}{\lambda} \int_{-h}^h E_y^2(x, y) dx, \quad (5.4)$$

или

$$J(y) = \sin^2 \frac{2\pi \kappa \bar{E}_y^2(y) h}{\lambda}, \quad (5.5)$$

где \bar{E}_y^2 — характеризует эффективное поле усредненное вдоль направления распространения света. Таким образом, распределение эффективной напряженности поля устанавливается по распределению интенсивности света $J(y)$ в сечении рабочего зазора $-\alpha < y < \alpha$. Коэффициент κ , характеризующий квадратичный электрооптический эффект в выражениях (5.4) и (5.5), определяется из эксперимента путем измерения интегрального светового потока в практически однородном поле (при $\alpha/h > 4$).

Распределение интенсивности светового потока $J(y)$ по сечению рабочего зазора определяется фотографически на установке, подробно описанной в /11/. Почернение фотошленки, пропорциональное $J(y)$, измеряется фотометром типа МЭ-2 и нормируется по максимальному значению светового

потока, принятому за единицу. Распределение эффективного электрического поля $\bar{E}_y(y)$ формально можно получить по выражению (5.5). Полуволновые напряжения $U/\lambda/2$ на модуляторах различной геометрии измеряются на этой же установке /II/ по первому максимуму интегрального светового потока $\bar{J}(U)$ на выходе модулятора. Характеристика $\bar{J}(U)$ снимается в квазистатическом режиме /II/.

6. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И СРАВНЕНИЕ С ТЕОРИЕЙ

Эксперимент показывает, что за исключением приэлектродных областей распределение света является однородным (рис. II). Область однородности расширяется по мере увеличения отношения α/h (рис. IIIa, б). Вблизи электродов имеет место аномалия в распределении света, характер которой меняется в зависимости от внешнего поля. В слабых полях ($U \ll U/\lambda/2$) у положительного электрода интенсивность света больше, чем у отрицательного (кривая на рис. IIIa); при $U \approx U/\lambda/2$ J уменьшается у обоих электродов. В сильных электрических полях ($U > U/\lambda/2$) интенсивность света больше у отрицательного электрода (кривая 2). Анализ этих результатов на основе выражения (5.5) приводит к заключению, что средняя величина эффективного электрического поля \bar{E}_y в прианодной области больше, чем в прикатодной. Распределение $\bar{E}_y(y)$, представленное на рис. IIб, характерно для любого квазистатического внешнего поля. Аномалия распределения вблизи электродов зависит от предистории керамики. Предварительный нагрев (до 200°C) или подсветка в области собственного поглощения ($\lambda = 370 \div 400 \text{ нм}$; электроды модулятора заколочены) приводит к уменьшению, а приложение сильного электрического поля, ($E \geq 10 \text{ кв. см}^{-1}$) - к усилению аномалии. Материал электродов также влияет на величину аномалии. В частности, для прозрачных электродов из окиси индия-олова она больше чем для электродов из серебра.

Теоретические кривые $\bar{J}(y)$ рассчитаны по выражениям

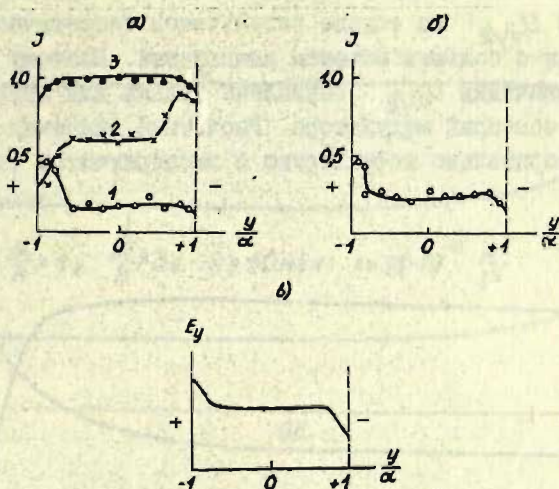


Рис. II. Экспериментальное распределение интенсивности света (а,б) и схематическое изображение эффективного поля (в) в рабочей части модулятора с различной геометрией (а - $\alpha/h = 0,4$; б - $\alpha/h = 0,7$). Приложенное напряжение равно для

а1 - 20 в = $0,24 U_{\lambda/2}$;

а2 - 100 в = $1,22 U_{\lambda/2}$;

а3 - 82 в = $U_{\lambda/2}$;

б - 40 в = $0,30 U_{\lambda/2}$

(5.4) и (2.14), где $K = 15 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2 \text{ в}^{-2}$ (получено из эксперимента). Область однородности светового потока в рабочем зазоре модулятора уменьшается по мере уменьшения α/h (рис. 12, 13). Эта тенденция наблюдается также экспериментально. Аномалия распределения вблизи электродов, в отличие от экспериментальной, является симметричной относительно центра модулятора.

Полуволновое напряжение $U_{\lambda/2}$, являющееся одной из основных характеристик модулятора, растет по мере увеличе-

ния расстояния между электродами 2α (рис. I4а) Расчет величины $U_{\lambda/2}$ на основе результатов теоретической части связан с большим объемом вычислений. Поэтому теоретические значения $U_{\lambda/2}$ вычислены только для двух характерных геометрий модулятора. Расчетные значения $U_{\lambda/2}$ удовлетворительно коррелируют с экспериментом (рис. I4а).

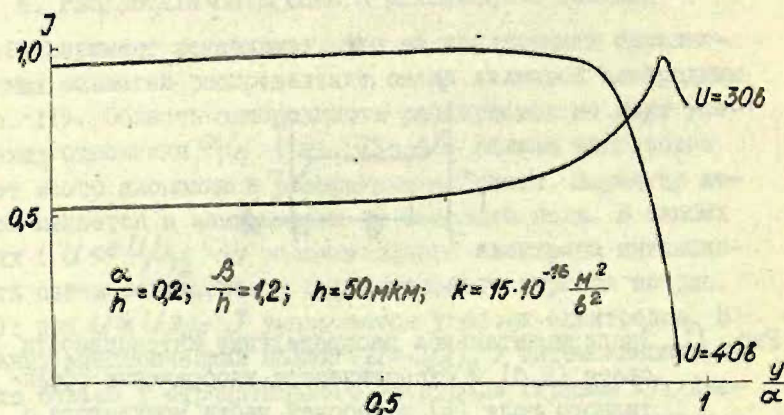


Рис. I2. Расчетное распределение нормированной интенсивности света по рабочему сечению модулятора для узкого зазора между электродами.

Полуволновая напряженность электрического поля $E_{\lambda/2}$, рассчитанная как отношение приложенной разности потенциалов к расстоянию между электродами 2α / l, существенно уменьшается с ростом величины α/h (рис. I4б). Такое поведение, как следует из расчета, обусловлено тем, что по мере уменьшения зазора между электродами ($\alpha < h$) поле все меньше проникает в активный материал и среднее поле уменьшается. Величина напряженности поля в центре модулятора определяется по рассчитанной нами номограмме (рис. 8). При исправлении экспериментальных значений согласно номо-

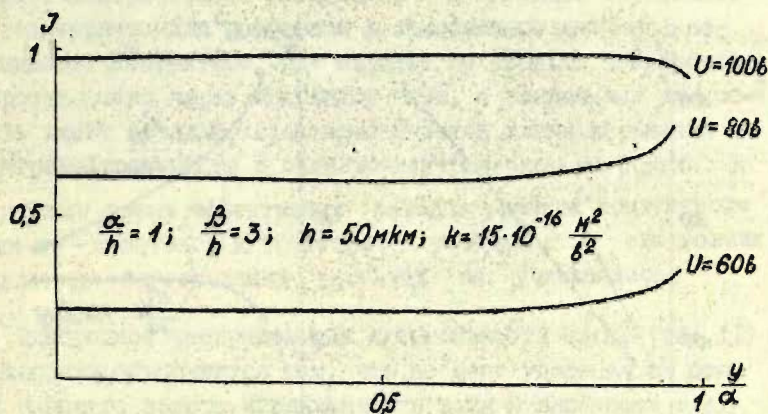


Рис. 13. Расчетное распределение нормированной интенсивности света по рабочему сечению модулятора для широкого зазора между электродами.

Графме, зависимость от ширины зазора устраняется, если $\frac{\alpha}{h} > 1$ и величина $E_{\lambda/2}$ становится характеристикой сегнетокерамического материала. Последний результат свидетельствует, что среднее поле в модуляторе с различной геометрией приближенно можно определить по номограмме на рис.8, если $\frac{\alpha}{h} > 1$. Зависимость полуволновой напряженности поля от величины зазора между электродами при $\frac{\alpha}{h} < 1$ по-видимому, обусловлено отличием средней напряженности поля от напряженности поля в центре модулятора.

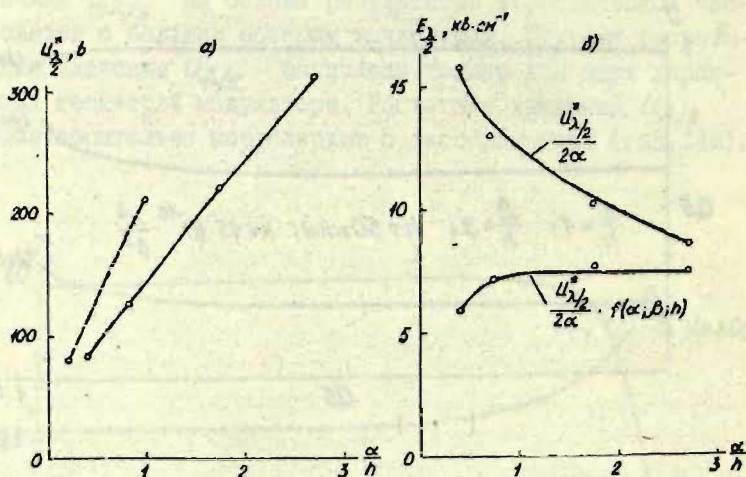


Рис. 14. Зависимость полуволнового напряжения (а) и полуволновой напряженности поля (б) в зависимости от ширины зазора между электродами. Сплошные кривые — экспериментальные, прерывистая — расчетная ($\lambda = 620$ нм).

7. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный нами расчет распределения электрического поля в модуляторе хорошо соответствует эксперименту за исключением узкой области при электродах. Расчет позволяет найти средние значения электрического поля при различной геометрии модулятора и значения полуволновых напряжений. Последний аспект очень важен как для надлежащего выбора основных конструктивных характеристик модулятора, так и для определения электрооптических коэффициентов активного материала модулятора.

Электрическое поле в модуляторе условно определяется совместным действием электростатического и контактного по-

лей. Электростатическое поле слабо зависит от свойств сегнетоэлектрического материала, и в основном определяется геометрическими размерами и приложенной разностью потенциалов. Контактное поле зависит от свойств электродов и протекающего через модулятор тока, а занимаемая им область имеет порядок характеристической длины нарушения электронейтральности в сегнетоэлектрическом материале. В настоящее время эффективных методов расчета контактного поля не имеется, и факторы, приводящие к его возникновению, в теоретических расчетах не учитывались.

Однородное распределение интенсивности света (рис. II) по-видимому, объясняется тем, что по мере удаления от центра рабочего зазора напряженность поля в плоскости электродов возрастает, а в средней плоскости — уменьшается, и результирующее поле остается практически неизменным. Появление аномалии вблизи электродов в расчетном распределении интенсивности света (рис. I2, I3) объясняется неограниченным ростом электрического поля у контакта, что приводит также к росту эффективного поля и нарушению однородности распределения света. Существенно, что в этом случае распределение поля и интенсивности света всегда остается симметричным. Аномалия, наблюдаемая экспериментально, несимметрична (рис. II), что указывает на необходимость учета контактного поля. Одно из возможных качественных объяснений аномалий связано с предположением, что модулятор находится в состоянии, близком к термодинамическому равновесию. Электроны, переходящие из электродов в зону проводимости сегнетоэлектрического материала, образуют пространственный заряд и контактное поле, напряженность которого у каждой пары электродов одинакова, но направлено оно противоположно. Взаимодействие контактного и электростатического полей приводит к уменьшению эффективного поля у катода и увеличению у анода. Эффекты, вызванные нагревом и поглощением света, указывают на наличие механизмов захвата

и термического освобождения носителей зарядов.

Проведенное исследование показывает, что элементарная электростатическая модель модулятора дает достаточно полное описание его основных характеристик. Показано также, что диэлектрическая нелинейность сегнетоэлектрического материала слабо влияет на распределение поля, а контактные явления оказывают преобладающее влияние только на расстояниях порядка несколько микрон от электродов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Chen F.S. Evaluation of PLZM Ceramics for Applications in Optics Communications.- "Optics Communications", 1972, V.6, №3, 297-300.
2. Штернберг А.Р. Электрооптические свойства сегнетокерамики и принципы построения светомодулирующих устройств.- В настоящем сборнике, 21-133.
3. Baerwald H.G. Two - Dimensional Analysis of Gap Fields in Electronic High - Dielectric Layers and Application to the Design of Polarsaroptic Devices.- SD-RR-69-35, Sandia Lab. Res. Report, 1969.
4. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М., "Мир", 1973.
5. Курант Р. Уравнения с частными производными. М., "Мир", 1964.
6. Вендик О.Г., Михалевский А.Н. Дебаевское экранирование неоднородного электрического поля в сегнетоэлектрике.- ФТТ, 1971, т.13, вып.8, 2202-2208.
7. Лаврентьев М.А., Шабат Б.В. Методы теории комплексного переменного. М., "Наука", 1973.
8. Штернберг А.Р. и др. Получение и физические характеристики электрооптической сегнетокерамики на основе ЦТСЛ.- в настоящем сборнике, 185-203.
9. Сонин А.С., Василевская А.С. Электрооптические кристаллы.- М., Атомиздат., 1971.
10. Шамбуров В.А. "Кристаллография", 1969, т.14, №6, 1009-1015.

II. Шитц Э.Э. и др. Экспериментальная установка для синхронного исследования электрооптических и диэлектрических характеристик в импульсном режиме.- В настоящем сборнике, 170-184.

64
А. Р. Штернберг, А. Э. Калениок, П. П. Капустинь,
Ю. Т. Нунземс, М. Э. Кните

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МАКЕТЫ СВЕТОМОДУЛИРУЮЩИХ
УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОЙ
СЕГНЕТОКЕРАМИКИ

В В Е Д Е Н И Е

Для создания твердотельного светомодулирующего устройства на основе электрооптической (ЭО) сегнетокерамики:
- во первых, должны быть решены проблемы технологии получения материала с заданными оптическими, электрооптическими и диэлектрическими свойствами,
- во вторых, на основе действующего макета должна быть показана пригодность полученного материала и используемого физического принципа для создания соответствующего прибора.

Дальнейшим шагом является разработка действующего устройства, т.е. работа, носящая инженерно-технический характер и в принципе уже не соответствующая профилю и направлению исследований научных проблемных лабораторий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании различных способов электрической адресации, разрешающей способности и возможностей расположения большого числа коммутируемых элементов на пластинке из ЭО сегнетокерамики было разработано и применено несколько конфигураций микроэлектродов (некоторые из них даются на рис. I). Маски для нанесения микроэлектродов (методом катодного распыления в вакууме; электродный материал - се-

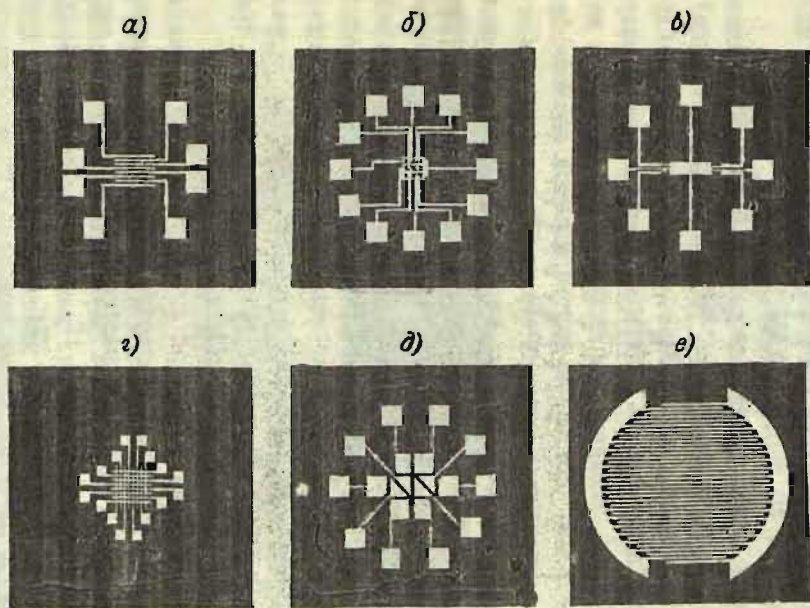


Рис. I. Некоторые конфигурации микроэлектродов

ребро, медь, алюминий) изготовлялись при помощи фотолитографии. Параллельно применялся также прямой фотолитографический метод для вытравливания электродного рисунка на сегнетокерамических пластинках. Результаты использования обоих методов примерно одинаковы - на данное время качественный рисунок микроэлектродов получается лишь при плотности линий до $30 + 40$ пар. линий/мм.

При помощи конфигурации микроэлектродов, изображенной на рис. I-а, была осуществлена "запись" (переключение) 5 штрихов на мм (ширина электродов, а также зазора между ними - 100 мкм; адресация - индивидуальная). Данная разрешающая способность, конечно, не является пределом для керамического материала. Сказанное подтверждается возможностью переключения элементов шириной около 15 мкм (см. конфигурацию электродов на рис. I-в) и, очевидно, геометрический размер можно еще уменьшить при наличии более тонкой структуры микроэлектродов. Но, с другой стороны, при индивидуальной адресации встает проблема подсоединения множества выводов для подключения устройства к управляющему блоку. Последнее ведет к весьма нерациональному использованию сегнетокерамического материала (по площади) - см. рис. I-а, в, а также рис. I-б - где показана конфигурация электродов для транспаранта 3×3 элемента с индивидуальной адресацией.

При использовании матричной адресации можно значительно увеличить число управляемых элементов, уменьшить количество выводов (добиться более рационального использования материала по площади) - см. рис. I-г. Но, так как сегнетокерамика не обладает истинным порогом переключения, при матричной адресации труднее достижима требуемая контрастность, появляются паразитные наводки.

Для создания оптического цифрового индикатора на сегнетокерамику наносились металлические непрозрачные электроды сегментного типа (см. рис. I-д); индикатор работает на основе поперечного ЭО эффекта; применяется система скрещенных поляризаторов. Схема коммутирования устройства, а также цифры, записанные на ЭО керамике, даются на рис. 2.

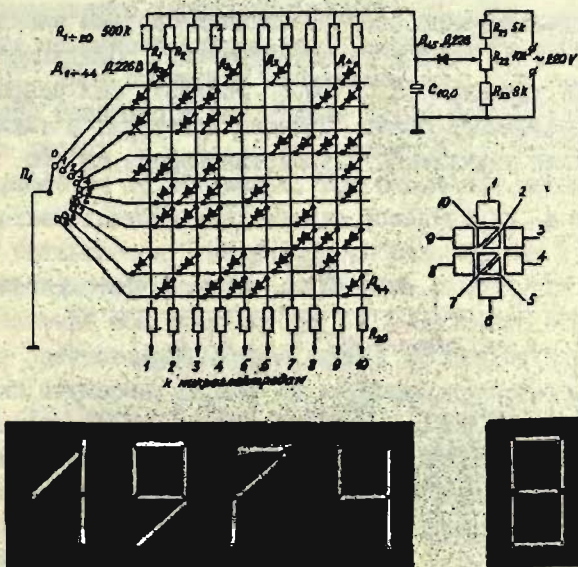


Рис. 2. Схема управления оптического цифрового индикатора. В нижней части рисунка - цифры, записанные на ЭО керамике.

Схема управления состоит из блока питания и дешифратора. Напряжение для коммутирования в пределах от 80 до 180 вольт получается при помощи элементарного полупериодного выпрямителя (на диоде D_{45}) и делителя напряжения (на сопротивлениях R_{21}, R_{22}, R_{23}). Дешифратор состоит из переключателя Π_1 и матрицы диодов D_{1+44} . Для примера, в положении переключателя Π_1 - "0", через диоды D_{1+4} проходит ток, и на электроды 2, 5, 7, 10 подается отрицательное напряжение. В то же время остальные электроды (1, 3, 4, 6, 8, 9) находятся под положительным потенциалом.

Индикатор работает в комплекте с диапроектором, позволяющим проецировать цифры на экран. Устройство может функционировать в оперативном режиме или режиме "квазистатической памяти" (используется керамика, обладающая квадратичным ЭО

эффектом), а также в режиме запоминания (на основе керамики, обладающей эффектом "ЭО памяти").

При использовании соответствующей системы электродов (см. рис. 1-е) на основе сегнетокерамики, обладающей квадратичным ЭО эффектом (ЦТСЛ 10,5 /65/35), был разработан марш светозащитных очков. Принцип действия, а также электронная схема управления устройством дается на рис. 3.

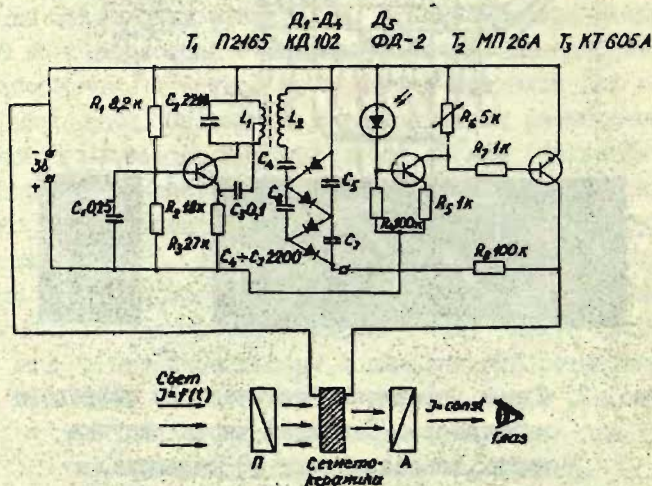


Рис. 3. Принцип действия и электронная схема управления светозащитных очков на основе ЭО сегнетокерамики.

Очки обеспечивают постоянную попадающую в глаз интенсивность светового потока ($I = const$), вне зависимости от интенсивности света $I = f(t)$, излучаемого наблюдаемым объектом. Применяется поперечный ЭО эффект; керамическая пластинка помещается между скрещенными поляризатором (П) и анализатором (А).

Система регулирования питания управляется фотодиодом. Схема электронного управления состоит из двух основных частей: блока повышения напряжения и электронного фотореле (см. рис. 3). Блок повышения напряжения выполнен на основе импульсного генератора (на триоде T_1) и умножителя напряжения (на диодах $D_1 - D_4$). Напряжение 4,5 - вольтового элемента повышается до 100 вольт. При попадании интенсивности света соответствующей величины на фотодиод D_5 , его сопротивление уменьшается, увеличивается базовый ток транзистора T_2 и транзистор отпирается. Падение напряжения на R_8 создает базовый ток транзистора T_3 . Вследствие этого большая часть рабочего напряжения падает на сопротивление R_8 , оптический затвор на основе ЭО керамики прикрывается и интенсивность света, проходящая через очки в глаза, значительно уменьшается. Схема гарантирует непрерывное изменение светопропускания устройства в зависимости от внешнего освещения. Чувствительность прибора регулируется потенциометром R_6 .

Уместно напомнить, что принцип построения светозащитных очков на основе ЭО керамики был предложен Катченом и др. /1/. Такое устройство может найти применение при сварочных работах, в лабораториях при исследовании лазерного излучения и т.д., и не только для защиты глаз, а также и для предохранения светочувствительных приборов различного типа от неожиданных вспышек, ведущих к выходу этих приборов из эксплуатации.

Действующий макет светозащитных очков выполнен на основе керамических дисков диаметром 23 мм, толщиной 100 мкм. Быстродействие прибора (≈ 200 мксек) определяется схемой управления, а не свойствами материала, поскольку керамика, обладающая квадратичным ЭО эффектом, как было показано на основе результатов комплексных исследований /2/, переключается и при воздействии более коротких электрических импульсов (< 1 мксек). Основные конструкционные и эксплуатационные параметры светозащитных очков на основе ЭО керамики обобщены в табл. I.

Таблица I.
Некоторые конструкционные и эксплуатационные
характеристики светозащитных очков

№	Параметры	Значение
1.	Материал	ЦТСЛ - 10,5/65/35
2.	Толщина, мкм	100
3.	Ширина зазора между электродами, мкм	100
4.	Ширина электродов, мкм	100
5.	Диаметр рабочей площади, мм	18
6.	Рабочее напряжение, вольт	100
7.	Оптическая эффективность, %	57
8.	Контрастность, дБ	20
9.	Быстродействие, мксек	200

В дальнейшем конструкция и параметры очков могут быть усовершенствованы - увеличена апертура элементарного модулятора, заключенного между двумя полосками гребенчатой системы электродов (см. рис. I-e). Оптическая эффективность - 57 %, приведенная в табл. I, рассчитана именно для элементарного модулятора, но следует иметь в виду, что в настоящей модели половина падающего на керамическую пластинку света задерживается непрозрачными электродами, поскольку отношение ширины зазора (d) к толщине электродов (l)

$$\frac{d}{l} = \frac{100 \text{ мкм}}{100 \text{ мкм}} = 1.$$

В случае, если это не повлияет отрицательно на другие эксплуатационные характеристики устройства (например, быстродействие) будет использована конфигурация микроэлектродов, аналогичная представленной на рис. 4. Здесь соотношение

$$\frac{d}{l} = \frac{950 \text{ мкм}}{50 \text{ мкм}} = 19.$$

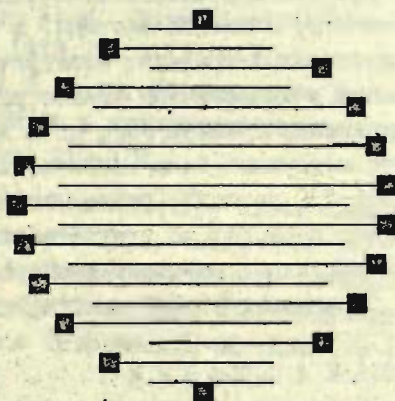


Рис. 4. Конфигурация микроэлектродов для создания селектора массивов информации на основе 30 сегнетокерамики.

В данном случае керамическая пластинка, покрытая системой электродов, изображенной на рис. 4, предназначена для работы в качестве селектора массивов информации из матрицы большой информационной емкости, построенной, например, на мозаике из светодиодов - единичные ячейки предполагается сделать размерами 50x50 мкм и разместить их на расстоянии 50 мкм друг от друга в плоскости.

При использовании конфигурации электродов, изображенной на рис. 1-г, была исследована возможность применения продольного ЭО эффекта в сегнетокерамике для создания светомодулирующих устройств при помощи матричной адресации импульсами электрического поля. Использовалась свободная (недеформированная) пластинка керамики состава ЦТСЛ 10/65/35 (обладающая квадратичным ЭО эффектом) толщиной 100 мкм; применялись прозрачные электроды $In_2O_3 - SnO_2$. Установлено, что наилуч-

ный режим работы настоящего макета - "краевая мода", т.е. наибольшей интенсивностью (по сравнению со средней частью) при наблюдении в системе скрещенных поляризаторов обладают именно края включенного элемента матрицы, в области которых создается значительный градиент электрического поля. Уместно указать, что в аналогичном режиме работает также устройство, предложенное Дрейком /3/, но в данной работе в качестве активного материала была использована керамика, обладающая эффектом "ЭО памяти" (режим запоминания). Предложенный нами макет, наоборот, с удовлетворяющими эксплуатационными характеристиками работает в оперативном режиме, а также в режиме "квазистатической памяти".

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение, подытоживая выводы наших исследований, а также анализируя литературные данные, следует отметить, что создание светомодулирующего устройства с большим числом коммутируемых элементов на основе ЭО керамики - проблема весьма сложная. Малоэффективен индивидуальный электрический способ адресации; матричная адресация, в свою очередь, ведет к значительному уменьшению контрастности и появлению паразитных наводок.

Наибольшие перспективы несомненно связаны с оптической адресацией (особенно при создании воспроизводящих устройств) следовательно, требуется создание многослойных систем ЭО керамика-фотопроводник-прозрачные электроды (систем типа "ferpic", "cerampic", "fericon" - см. обзор /4/ в настоящем сборнике).

С точки зрения физических исследований большее внимание следует уделять изучению продольного ЭО эффекта и светорассеивающих свойств ЭО керамики, а также комплексному изучению свойств вышеупомянутой слоистой структуры керамика-фотопроводник-прозрачные электроды.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Cutchen J.T. et al. Ferroelectric-type optical filter.- US Patent. 1973, Nr 3.737.211.
2. Штернберг А.Р. и др. Исследование динамики электрооптического эффекта в прозрачной сегнетокерамике.- В настоящем сборнике, 210-219.
3. Drake M.D. PLZT matrix-type block data composers.- "Applied Optics", 1974, V.13, Nr2, 347-351.
4. Штернберг А.Р. Электрооптические свойства сегнетокерамики и принципы построения светомодулирующих устройств на ее основе.- В настоящем сборнике, 21-133.

УДК 537.226.33

О некоторых перспективах в разработке электрооптической керамики.

Рез И.С. Учен. зап. ЛГУ им. П.Стучки, 1975, т.
Электрооптическая сегнетокерамика, с. 7 - 20.

Дается сравнительная оценка физико-химических характеристик известных электрооптических материалов с выявлением места, занимаемого среди них электрооптической сегнетокерамикой. Излагаются возможности улучшения имеющихся, а также создания новых, лучших по технически важным свойствам материалов для устройств управления светом. Характеризуются некоторые оригинальные возможные пути разработки прозрачной керамики новых составов для оптоэлектронных применений.

Табл. - I, библиогр. - 6I.

УДК 537.226.33

Электрооптические свойства сегнетокерамики и принципы построения светомодулирующих устройств на ее основе. Обзор.

Штернберг А.Р. Учен. зап. ЛГУ им. П.Стучки, 1975, т. Электрооптическая сегнетокерамика, с. 21 - 133.

Дается обзор и классификация электрооптических свойств сегнетокерамики. Отдельно анализируются два основных фундаментальных эффекта: электрически контролируемое дупреломление и электрически контролируемое светорассеяние. Рассматривается физическая природа эффекта "электрооптической памяти", квадратичного и линейного электрооптических эффектов. В соответствующих разделах анализируется также электрооптический эффект деполяризации рассеянного света, эффект локального деформирования поверхности керамики и приводятся результаты работ относительно нового направления исследований - изучения эффекта оптически индуцированного изменения дупреломления (ОИИД) в сегнетокерамике.

Структура изложения информации в отдельных разделах обзора построена так, что сперва излагается физическая природа эффекта, потом - принцип построения светомодулирующих устройств на ее основе и приводятся основные эксплуатационные характеристики приборов. Дается анализ преимуществ и недостатков отдельных устройств. Для наглядности основная информация обзора обобщена в сводной таблице.

Информация, обработанная в настоящем обзоре охватывает результаты исследовательских работ по изучению электрооптической сегнетокерамики в США, Японии, Франции, ФРГ и Англии до 1975 года.

Табл. - I, илл. - 29, библиогр. - 215.

УДК 537.226.33

Современные направления в технологии получения электрооптической сегнетокерамики. Краткий обзор.

Штернберг А.Р. Учен. зап. ЛГУ им. П.Стучки, 1975, т. Электрооптическая сегнетокерамика, с. 134 - 169.

В обзоре приводятся данные об используемых в качестве электрооптической керамики твердых растворах, их оптических, электрооптических и некоторых других физических свойствах. Большая часть статьи посвящается электрооптической керамике системы ЦТСЛ (цирконат - титанат свинца, модифицированной лантаном), на основе которой на данное время получены наилучшие результаты как по оптическому и электрооптическому качествам, так и с прикладной точки зрения.

В отдельных главах обзора анализируются особенности расчета и образования твердых растворов состава ЦТСЛ, технология синтеза исходного сырья, включая метод смешения окисей и различные современные методы химического соосаждения. Видное место уделяется получению электрооптической керамики как по методу горячего прессования и по двухступенчатому методу, так и технологии получения электрооптической керамики без горячего прессования. Дается сравнение отдельных технологических приемов; для большей наглядности приводится сводная таблица.

Настоящий обзор включает в себя информацию о результатах исследовательских работ, проведенных в США, Японии, ФРГ, СССР и Англии до 1975 года.

Табл. - 3, илл. - 5, библиогр. - 75.

УДК 537.226.33

Экспериментальная установка для синхронного исследования электрооптических и диэлектрических характеристик сегнетоэлектриков в импульсном режиме

Шитц Э.Э., Круминь А.Э., Звиргзд Ю.А., Логин М.А., Попов Ю.К., Штернберг А.Р. Учен. зап. ЛГУ им. П.Стучки, 1975, т. , Электрооптическая сегнетокерамика, с. 170-184.

Приводятся блок-схемы отдельных узлов экспериментальной установки для синхронного исследования электрооптических и диэлектрических характеристик сегнетоэлектриков в импульсном режиме. Рассмотрен принцип работы измерительных блоков и приводится описание оптического криостата. Установка позволяет исследовать электрооптические и диэлектрические характеристики сегнетоэлектриков в интервале длительностей импульсов от 1 мксек до 100 сек и диапазоне температур от -170°C до $+200^{\circ}\text{C}$.

Илл. - 5, библиогр. - 10.

УДК 537.226.33

Получение и физические характеристики электрооптической сегнетокерамики на основе ЦТСЛ

Штарнберг А.Р., Важа А.Я., Антонова М.К., Круминь А.Э., Бруверис И.Э., Брант А.Э., Капостинь П.П., Либерт Г.В., Харья Я.А. Учен. зап. ЛГУ им. П.Стучки, 1975, т. Электрооптическая сегнетокерамика, с. 185 - 209.

Для уточнения концентрационных зависимостей некоторых электрооптических (Δn) и диэлектрических ($P_{\text{полн.}}$, T_c , $\epsilon_{\text{макс.}}$) параметров керамики цирконата - титаната свинца, модифицированного лантаном (ЦТСЛ $La/Zr/Ti$), был осуществлен эксперимент с применением метода пересечения концентраций. Исследовались два ряда составов - ЦТСЛ $X/65/35$ ($0 \leq X \leq 13$); ЦТСЛ $8,5/Y/1-Y$ ($35 \leq Y \leq 95$).

Излагается технологическая схема получения и методика исследования (контроля) физико-химических свойств керамики.

Приводятся результаты и дается обсуждение особенностей физико-химических, оптических, диэлектрических и электрооптических свойств получаемого материала. Электрооптические характеристики исследовались как в режиме поперечного, так и продольного эффекта.

Несовпадение некоторых параметров с результатами Хартлинга объясняется различием в технологических условиях получения материала.

Илл. - 9, библиогр. - 15.

УДК 537.226.33

Исследование динамики электрооптического эффекта в прозрачной сегнетокерамике

Штернберг А.Р., Либерт Г.В., Ильин У.Ю., Капениек А.Э.
Уч. зап. ЛГУ им. П.Стучки, 1975, т. , Электрооптическая сегнетокерамика, с. 210 - 219.

Исследовались временные зависимости эффективного двупреломления $\Delta\bar{n}(t)$ и поляризации $P(t)$ в ряде керамических твердых растворов состава ЦТСЛ X/65/35 (цирконат - титанат свинца, модифицированный лантаном - ЦТСЛ $La/Zr / Ti$), где $0 \leq X \leq 13$.

Результаты исследований объясняются на основе представлений о фазовом составе системы ЦТСЛ, существовании полиморфного состояния в керамике вблизи морфотропной границы между ромбоэдрической и тетрагональной фазами, а также вкладе механизма доменных переориентаций в электрооптический эффект при воздействии на материал электрическим полем в импульсном режиме.

Обнаружена качественная корреляция между кривыми $\Delta\bar{n}(t)$ и $P(t)$; обсуждается ее физическая природа.

Илл. - 3, библиогр. - 11.

УДК 537.226.33

Исследование особенностей физических свойств в сегнето-керамике состава ЦТСЛ в области морфотропной границы

Штернберг А.Р., Каленик А.Э., Пурины Э.Х., Фрейманис В.Я., Романовский Т.Б., Гаевский А.П., Лавдия З.М., Перро И.Т. Учен. зап. ЛГУ им. П.Стучки, 1975, т. Электрооптическая сегнетокерамика, с. 220 - 239.

Изучались особенности физических свойств горячей - прессованной сегнетокерамики состава ЦТСЛ X/65/35 (цирконат - титанат свинца, модифицированный лантаном - ЦТСЛ $La/Zr/Ti$), где $2 \leq X \leq 10,5$. Применялась комплексная методика исследования материала, включающая изучение микроструктурных, рентгеноструктурных, оптических, сегнетоэлектрических, электромеханических, упругих и электрооптических свойств.

Обнаружена сложная структура дополнительных максимумов на кривых $\epsilon(T)$ для отдельных поляризованных образцов составов ЦТСЛ 8,5/65/35, ЦТСЛ 9/65/35; выявлены особенности рассеяния света при малых углах по мере приближения состава образцов сегнетокерамики к морфотропной границе.

Высказывается соображение, что структура полиморфного состояния (количество фаз) в керамике ЦТСЛ X/65/35 зависит от концентрации лантана, т.е. от нахождения данного состава на диаграмме морфотропной области.

Табл. - I, илл. - 6, библиогр. - 10.

УДК 537.226.33

Исследование оптически индуцированного изменения двупреломления (ОИИД) в сегнетокерамике.

Круминь А.Э., Штернберг А.Р., Августов П.А., Кривад Э.А.
Учен. зап. ЛГУ им. П.Стучки, 1975, т. Электрооптическая сегнетокерамика, с. 240 - 246.

Исследовалось спектральное распределение фотопроводимости ΔI_f и кинетика эффекта ОИИД при двух различных длинах волны воздействующего излучения ($\lambda = 441,6$; $632,8$ нм). Изучались образцы состава ЦТСЛ 10/65/35 (цирконат - титанат свинца, модифицированный лантаном - ЦТСЛ $La/Zr/Ti$).

Кривая спектрального распределения фотопроводимости ΔI_f характеризуется одним максимумом вблизи $\lambda = 366$ нм, обусловленным собственной проводимостью сегнетокерамики. Процесс изменения Δn ускоряется с уменьшением длины волны воздействующего излучения (при постоянной мощности излучения). Полученные результаты качественно подтверждают концепцию Чена об общей физической природе эффекта ОИИД, согласно которой изменение Δn происходит в результате фотопереноса заряда в направлении поля. В случае керамики не требуется предположение о существовании внутреннего поля, поскольку эффект ОИИД в данном случае осуществляется во внешнем поле.

Илл. - 2, библиогр. - 12.

УДК 537.226.33

Распределение электрического поля в электрооптическом модуляторе света с планарными электродами

Клотиньш Э.Э., Круминь А.Э., Ауза В.Я., Ильин У.Ю.,
Дзмза Р.И. Учен. зап. ЛГУ им. П.Стучки, 1975, т.
Электрооптическая сегнетокерамика, с. 247 - 277.

Основным элементом ряда устройств оптоэлектроники является элементарный модулятор света, содержащий сегнетокерамическую пластину, помещенную между скрещенными поляроидами. Сопоставление результатов эксперимента и проведенного в работе расчета показало, что в средней части рабочего зазора модулятора действительное распределение поля соответствует рассчитанному для изолятора без неравновесных зарядов. На расстоянии порядка нескольких микронов от электродов обнаружены отклонения от расчетного распределения поля, что указывает на преобладающее влияние неравновесных носителей зарядов.

Табл. - I, илл. - I4, библиогр. - II.

УДК 537.226.33

Экспериментальные макеты светомодулирующих устройств на основе электрооптической сегнетокерамики

Штернберг А.Р., Капениек А.Э., Капостинь П.П., Яунземс Ю.Т., Кните М.Э. Учен. зап. ЛГУ им. П.Стучки, 1975, т. , Электрооптическая сегнетокерамика, с. 278 - 287.

При исследовании различных способов электрической адресации, разрешающей способности и возможности расположения большого числа коммутируемых элементов на пластинке из электрооптической сегнетокерамики было разработано и применено несколько конфигураций микроэлектродов.

С точки зрения рационального использования материала по площади мало эффективен индивидуальный электрический способ адресации; матричная адресация, в свою очередь, ведет к значительному уменьшению контрастности и появлению паразитных наводок.

В работе показана возможность переключения элементов шириной около 15 мкм.

Рассматривается принцип построения и эксплуатационные характеристики оптического цифрового индикатора, светозащитных очков и выборателя массивов информации на основе электрооптической сегнетокерамики, в случае когда использован поперечный электрооптический эффект.

На основе продольного электрооптического эффекта предлагается макет, работающий в режиме "краевой моды". Применяется матричная электрическая адресация; активный элемент - керамика, обладающая квадратичным электрооптическим эффектом.

Табл. - 1, илл. - 4, библиогр. - 4.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Предисловие	3
Рез И.С. О некоторых перспективах в разработке электрооптической керамики	7
Штернберг А.Р. Электрооптические свойства сегнетокерамики и принципы построения светомодулирующих устройств на ее основе	21
Штернберг А.Р. Современные направления в технологии получения электрооптической сегнетокерамики	134
Шитц Э.Э., Круминь А.Э., Звиргзд Ю.А., Логин М.А., Попов Ю.К., Штернберг А.Р. Экспериментальная установка для синхронного исследования электрооптических и диэлектрических характеристик сегнетоэлектриков в импульсном режиме	170
Штернберг А.Р., Важа А.Я., Антонова М.К., Круминь А.Э., Бруверис И.Э., Брант А.Э., Капостинь П.П., Либерт Г.В., Харья Я.А. Получение и физические характеристики электрооптической сегнетокерамики на основе ЦТСЛ	185
Штернберг А.Р., Либерт Г.В., Ильин У.Ю., Капениек А.Э. Исследование динамики электрооптического эффекта в прозрачной сегнетокерамике	210
Штернберг А.Р., Капениек А.Э., Пуриньш Э.Х., Фрейманис В.Л., Романовский Т.В., Гаеьскис А.П., Лаздиня З.М., Перро И.Т. Исследование особенностей физических свойств в сегнетокерамике состава ЦТСЛ в области морфотропной границы	220

Круминь А.Э., Штернберг А.Р., Августов П.А., Кривад Э.А. Иссле- дование оптически индуцированного изменения двупреломления (ОИИД) в сегнетокерамике	240
Клотиньш Э.Э., Круминь А.Э., Ауза В.Я., Ильиш У.Ю., Димза В.И. Распределение электрического поля в электро- оптическом модуляторе с планарными электродами	247
Штернберг А.Р., Капениек А.Э., Капостинь П.П., Яунземс Ю.Т., Кните М.Э. Экспериментальные макеты свето- модулирующих устройств на основе электрооптичес- кой сегнетокерамики	278

Ученые записки, том 230
ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКАЯ СЕГНЕТОКЕРАМИКА

Редактор В. Фрицберг
Технический редактор В. Кузовков
Корректор М. Лаздина

Латвийский государственный университет
Рига 1975

Подписано к печати 06.05.1975. ЯТ 06177. Зак. № 614.
Ф/б 60x84/16. Бумага №1 Физ.п.л. 18,8. Уч.-и.л. 14,6
Тираж 500 экз. Цена I р. 46 к.

Отпечатано на роталприте, Рига-50, ул. Вейденбаума, 5
Латвийский государственный университет им. П. Стучки

Цена I р. 46 к.

Учен. зап. (ЛГУ им. Петра Стучки), 1975, т.230, I-299