



**электрооптическая
сегнетокерамика**

700
Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР
Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки

Проблемная лаборатория физики
сегнето- и пьезоэлектриков

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКАЯ СЕГНЕТОКЕРАМИКА

Республиканский межведомственный сборник
научных трудов



Латвийский государственный университет им. П. Стучки
Рига 1977

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКАЯ СЕГНЕТОКЕРАМИКА

1977

Настоящий сборник посвящается проблемам получения, исследования и применения прозрачной электрооптической сегнетокерамики. В большинстве случаев объектом изучения являются композиции известной системы ЦТСЛ (цирконат-титанат свинца, модифицированный лантаном).

Дается обзор современного состояния в области прозрачной сегнетокерамики. Приводятся и анализируются оригинальные результаты исследований диэлектрических, оптических, электрических, электрооптических, фоторефрактивных, фотоэлектрических, упругих, тепловых, рентгено- и микроструктурных свойств электрооптической керамики, выполненных в Проблемной лаборатории физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков ЛГУ им. П.Стучки и некоторых других коллективах за период с 1975 по 1977 годы. Отдельные статьи посвящаются также методике исследований и возможностям применения прозрачной сегнетокерамики.

Табл. - 9, илл. - 46, библиогр. - 337.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

В.Фрицберг (главный редактор), А.Штернберг (ответственный за выпуск), Э.Клотиньш, М.Озолинш, А.Рубулис.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ЛГУ им. П.Стучки от 25 ноября 1977 года

© Латвийский государственный университет им.П.Стучки, 1977

э 20403-155y 217-77
М 812(II)-77

ПРЕДИСЛОВИЕ

Со времени издания нашего первого сборника, посвященного проблемам электрооптической сегнетокерамики (ЭОСК), прошло около двух с половиной лет. За это время фронт исследований свойств ЭОСК продвинулся далеко вперед. Появилось много новых работ, имеющих принципиальное значение. Они рассмотрены в обзорной статье А.Р.Штернберга, которой открывается сборник.

Следует указать, что наметились новые возможности практического применения ЭОСК. Эти материалы продолжают привлекать внимание своей относительно небольшой стоимостью (по сравнению с монокристаллами), легкостью, с которой осуществляются изменения их состава и свойств, возможностью изготавливать элементы любой формы и размеров.

Настоящий сборник, кроме обзорной части, содержит также оригинальные работы, проведенные в Проблемной лаборатории физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков ЛГУ им. П.Стучки. Представлены результаты широкого комплексного исследования материалов типа ЦТСЛ, проведенные под руководством В.Я.Фрицберга и А.Р.Штернберга с использованием большого набора различных методик. Особого внимания заслуживает имеющее принципиальное значение уточнение фазовой диаграммы наиболее типичных составов — ЦТСЛ $X/65/35$ ($X = 0 - 15$), а также суждения о возможной природе и причинах весьма своеобразного поведения твердых растворов ЦТСЛ в области фазового перехода.

Процессы фоторефракции (оптически индуцированного изменения двупреломления) и фотопроводимости в ЦТСЛ исследованы под руководством А.Э.Крумина. Часть этих работ проведена в тесном сотрудничестве с группой работников Института физики АН Латвийской ССР под руководством члена-корреспондента АН Латвийской ССР К.К.Шварца.

Следуя старой традиции нашего коллектива — активно действовать в области разработки новых исследовательских методик, в сборник вошла работа группы авторов, посвященная проблеме автоматического измерения двупреломления, изменяющегося во времени под действием внешних факторов. К этой работе тесно

примыкает статья М.П.Озолиньша, в которой изложены методика и результаты исследования процесса установления поляризации и двупреломления в наносекундном диапазоне времен. На страницах сборника представлены также некоторые результаты работ, выполненных в других коллективах (статья К.И.Брицкина с соавторами) и работы, проведенные нашими сотрудниками совместно с работниками других организаций (Г.В.Либертс и С.Ю.Стефанович).

Некоторые аспекты практического применения материалов типа ЦТСИ, возникшие на основании опыта, накопленного в нашей лаборатории, изложены в работе, проведенной под руководством Э.Э.Клотиньша. Отметим также, что все работы, представленные нашей лабораторией, проведены на образцах, изготовленных в отделе синтеза лаборатории на установках горячего прессования оригинальной конструкции под руководством А.Э.Бранта и А.Я.Добра.

Сотрудники Проблемной лаборатории, работы которых представлены в настоящем сборнике, считают приятным долгом выразить благодарность И.С.Резу за постоянное внимание к их работе, поддержку и ценные советы.

А.Р.Штернберг
 Латвийский государственный университет им.Петра Стучки

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ, В ИССЛЕДОВАНИИ
 И ПРИМЕНЕНИИ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ *

(Обзор)

В в е д е н и е

В этом году исполняется десять лет со времени появления первых сообщений о получении и перспективах использования в светомодулирующих устройствах прозрачной электрооптической сегнетокерамики (ЭОСК) – разработки 1967 г. сотрудников "Sandia Laboratories" (США) Ленда, Хартлинга, Течера. Несомненный прогресс и осязаемые результаты в области ЭОСК определяются бурным развитием в последнем десятилетии другого, также относительно нового направления науки и техники – оптоэлектроники (ОЭ), образовавшегося на стыке квантовой электроники и физической оптики. Само собой разумеется, что ЭОСК является далеко не единственным(или универсальным) материалом для построения, например, световых затворов, модуляторов, спектральных фильтров, управляемых транспарантов (УТ)устройств запоминания, обработки и отображения информации. В этой связи наряду с электрооптическими (ЭО)и магнитооптическими материалами,уже ставшими классическими средами модулирования светового потока, следует называть современные разработки в тонкопленочной технологии(жидкие кристаллы, магнитные пленки – запись на цилиндрических до-

* Обзор является хронологическим продолжением двух статей автора, опубликованных в Ученых записках Латв.ун-та (Электрооптическая сегнетокерамика), 1975, т.230, вып.1, с.21-169. В нем конспективно анализируются основные достижения и результаты исследований в области электрооптической сегнетокерамики за 1975-1977 гг. Ссылки на более ранние работы будут даваться с учетом логики изложения.

менах, термопластики, электрохромные и сегнетоэлектрические (СЭ) слои), а также различные комбинированные структуры (например, магнитооптический материал - фотопроводник (ФП), СЭ-ФП, термопластик-ФП, металл-диэлектрик-полупроводник-металл. Однако уместно отметить, что среди перечисленных сред и структур, ЭОСК, характеризуясь относительно широкой гаммой всевозможных применений, несомненно является одним из перспективных материалов. Например, анализируя тематику докладов, прочитанных на III Международном симпозиуме по применению сегнетоэлектриков (г.Албурк, США, 1975 г.) выяснилось, что 30% из всех докладов посвящены проблемам электрооптики, а 22% - именно ЭОСК / 13, 15, 40, 47, 49, 55, 64, 78, 86, 88, 92, 95, 96, 99, 110, 111, 113, 120, 127, 141, 142, 157, 162, 163, 164, 183/. О получении и свойствах ЭОСК сообщалось и в ряде докладов на II Международной конференции по электро- и магнетокерамике (г.Баден-Баден, ФРГ, 1974 г.) / 43, 154, 155, 168 /; на III Европейской конференции по сегнетоэлектричеству была также создана секция "Прозрачные керамики" (г.Цюрих, Швейцария, 1975 г.) / 93, 171 /.

Для некоторой полноты информации следует указать и на несколько новейших обзорных работ /1-4/:

Солидным является также перечень учреждений и фирм, занимающийся ЭОСК. Это "Sandia Laboratories", "Motorola", "Bell Telephone Laboratories", "Honeywell", "Westinghouse Research Laboratories" в США, "Philips", "Thomson-CSF", "Siemens", "Plessey", "Mullard Research Laboratories", "ITT", "SEL Research Laboratories" в Европе, "Hitachi", "Nippon Telegraph and Telephone Public Corporation", Национальная Академия обороны в Японии. Электрооптическая сегнетокерамика успешно развивается и в СССР (см. анализ работ в данной статье), тем самым принося свой вклад в дело общего развития физики твердого тела - фундамента научно-технического прогресса.

I. Составы, синтез исходного сырья и технологии получения прозрачной сегнетокерамики

Основными задачами при поиске новых составов ЭОСК и оптимизации технологии получения материала можно выделить следующие:

- улучшение оптического качества ЭОСК: повышение светопропускания и его однородности по площади и объему при изготовлении образцов диаметром около 50 мм и более, расширение диапазона прозрачности, особенно в коротковолновой области;

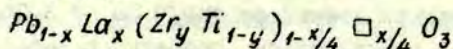
- осуществление программного управления физическими (в конечном счете и электрооптическими) свойствами ЭОСК: варьирование фазовым составом и микроструктурой, расширение температурного диапазона использования материала, в основном в сторону минусовых температур, получение керамики с истинным порогом переключения, притом при малых коэрцитивных полях, легирование в объеме или поверхности с целью увеличения фоточувствительности (в том числе селективной) материала и воспроизводимости характеристик керамики.

I.1. Используемые составы ЭОСК

Среди составов ЭОСК до настоящего времени с наилучшим выходом как с научной, так и с прикладной точки зрения исследуется (см. обзоры /1-4/) система цирконата-титаната свинца, модифицированная лантаном (ЦТСЛ), запатентованная в 1972 году Хартлингом /5/. Однако ЦТСЛ нельзя считать пределом достижимого, многие параметры ЭОСК еще подлежат оптимизации путем поиска новых составов. Успех модифицирования цирконата-титаната свинца (ЦТС) лантаном заключается главным образом в растворимости La в широких пределах в настоящей системе. В этом кроется дополнительная возможность снижения температуры фазового перехода (ФП) (по линейному

закону в зависимости от количества вводимого La), позволяющая получить прозрачную керамику при комнатной температуре, и именно такую задачу преследовали сотрудники "Sandia Laboratories" после обнаружения оптической прозрачности тонких керамических слоев состава ЦТС 65/35 (ЦТС Zr/Ti) при температуре около $350^{\circ}C$.*

В работе /7/ сообщается о проведении исследования по уточнению предела растворимости La в ЦТС. Материал синтезировался по формуле:

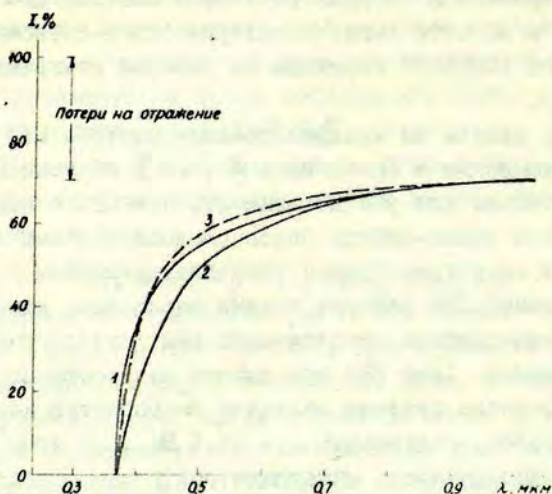


предполагающей образование вакансий только в положениях $B(Zr, Ti)$ перовскитной решетки. Растворимость изучалась по трем методам: методу исчезновения фазы, методу определения объема элементарной ячейки основной фазы, а также по температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ . Для больших соотношений Zr/Ti предел растворимости La определяется прекращением уменьшения объема элементарной ячейки, а при малых соотношениях (Zr/Ti , напр., 60/40) объем элементарной ячейки еще продолжает уменьшаться и после достижения предела растворимости. Очевидно, вторая фаза образуется за счет одного из компонентов твердого раствора с большим ионным радиусом (как показано авторами, таким компонентом является $La_2 Zr_2 O_7$). Основным результатом работы /7/ является полученная зависимость пределов образования твердого раствора ЦТСИ от температуры синтеза и парциального давления PbO во время синтеза (для получения материала использовалась обычная керамическая технология). Подтверждена уже ранее высказанная в литературе мысль, что вакансии в керамике при использовании вышеупомянутой исходной формулы образуются не только в положениях B , но и в положениях $A(Pb, La) ABO_3$ -решетки. Фактор Голдшмита для

* Устное сообщение д-ра Ленда во время его посещения Латвийского государственного университета в 1976 году.

ряда модифицированных твердых растворов состава ЦТС (в том, числе и ЦТСЛ в области сегнетоэлектрического-антисегнетоэлектрического (СЭ-АСЭ) перехода на фазовой диаграмме) подсчитан в /46/.

Имеются работы по модифицированию системы ЦТС и другими ионами-донорами в положениях *A*, но в большинстве случаев они только еще раз доказывают, что ЦТС с новым модификатором или какая-нибудь более сложная система по своим физическим свойствам близка (или лишь немногим уступает) ЦТСЛ. В некоторых работах такими вариациями химии демонстрируют возможности предложенных ими технологических приемов. Например, Сноу /8/ при помощи разработанного им метода атмосферного синтеза получает беспористую керамику состава ЦТС 55/45, содержащую 1,5 ат. % *Bi*; об этом свидетельствует прозрачность материала при температуре $\sim 380^{\circ}\text{C}$, сравнимая со светопропусканием ЦТСЛ 9/65/35 при комнатной температуре. Остановимся на некоторых других примерах. В /9/ при модифицировании системы ЦТС *Ba* или *Sr* (до 15-35 ат. %) установлена связь между оптической прозрачностью и оптической анизотропией материала. Керамика была получена методом горячего прессования (ГП) в O_2 из сырья, синтезированного по методу смешения окисей (СО). Конечный продукт не содержал воздушных пор или включений вторичной фазы, микроструктура характеризовалась весьма однородным размером зерен (около 11 мкм). Следовательно, потери прозрачности определяются в основном изменением коэффициента преломления на границах доменов и зерен (оптической анизотропией), что в эксперименте легко контролируется изменением концентрации *Ba* или *Sr*. Оптическое качество полученных образцов по сравнению с ЦТСЛ дается на рис. I. Видно, что пропускание новых материалов практически сравнимо с ЦТСЛ в области коротковолнового поглощения, но несколько уступает в видимой области спектра. Аналогичны по отношению к ЦТСЛ также диэлектрические свойства упомянутых составов.



Р и с. I. Светопроектирование образцов ЭОСК /9/.

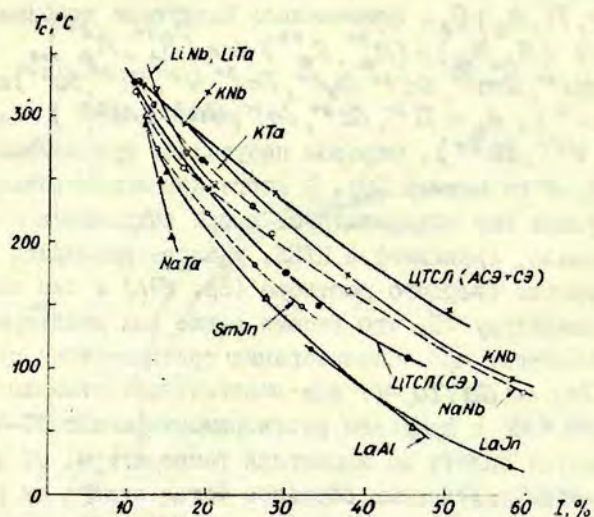
1 - $(Pb_{0,7} \cdot Ba_{0,3}) (Zr_{0,7} \cdot Ti_{0,3}) O_3$, 2 - $(Pb_{0,8} \cdot Sr_{0,2}) (Zr_{0,72} \cdot Ti_{0,28}) O_3$, 3 - $(Pb_{0,92} \cdot La_{0,08}) (Zr_{0,65} \cdot Ti_{0,35})_{0,98} O_3$.
Толщина пластинок 200 мкм.

В качестве модификатора в ЦТС, кроме Ba и Sr , опробован еще и Sm (предел растворимости 4 ат.%) /10/. К сожалению, данные об ЭО-параметрах полученных образцов в /9,10/ отсутствуют.

В /11/ сообщается об исследовании температурных зависимостей двупреломления для состава $Pb_{0,98} \cdot Nb_{0,04} \cdot (Zr_{0,515} \cdot Ti_{0,485})_{0,96} O_3$ (характеризуется высокой (около $340^\circ C$) температурой ФП и удовлетворительной прозрачностью), в /12/ использованы твердые растворы $Pb_{0,99} \cdot Bi_{0,02} (Zr_{0,65} \cdot Ti_{0,35})_{0,98} O_3$, $Pb_{0,98} \cdot La_{0,02} (Zr_{0,62} \cdot Ti_{0,35} \cdot Er_{0,04}) O_3$ (заметьте, что в последнем случае модифицирование проведено в обоих положениях решетки А и В). Однако в этой связи наибольший интерес представляет работа Хайаши и др. /13/

об использовании одновременных субституций по общей схеме $(Pb, R_A)(Zr, Ti, R_B)O_3$. Применялись следующие комбинации валентностей $(R_A, R_B) = (R_A^{3+}, R_B^{3+})$ или (R_A^{4+}, R_B^{5+}) , где $R_A = (La^{3+}, Na^{3+}, Sm^{3+}, Ga^{3+}, Dy^{3+}, Tm^{3+}, Y^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+})$ или $(K^{4+}, Na^{4+}, Li^{4+})$; $R_B = Ti^{3+}, Sc^{3+}, Jn^{3+}, Ga^{3+}, Al^{3+}$ или $(Nb^{5+}, Ta^{5+}, V^{5+}, Sb^{5+})$. Образцы получались при помощи обычного ПП (сырье по методу СО). В итоге при использовании соответствующих пар модификаторов и при сохранении прозрачности материала, сравнимой с ЦТСЛ, удалось расширить пределы образования твердого раствора (ср. /7/) и тем самым снизить температуру ФП, что весьма важно для некоторых применений. Например, при использовании трехвалентных субституций $(La, Jn; La, Ga; La, Al)$ или монобivalentных ионов $(K, Ta; Na, Nb; K, Nb)$ с пределом растворимости около 30-40 ат. % T_c * сдвигается вплоть до комнатной температуры. Об оптическом качестве полученных образцов можно судить по рис.2. Там же приводятся типичные кривые для ЦТСЛ в СЭ- и квазисегнетоэлектрической /I83/ области (по обозначению авторов /I3/ - АСЭ+СЭ). Как видно, оптическое качество новых составов хорошее, ЭО-свойства, как утверждается в /I3/, также аналогичны ЦТСЛ, следовательно, упомянутые составы могут найти применение в ЭО-устройствах. При этом уместно указать на авторское свидетельство советских ученых /I7/,

* Температуру T_c авторы работы /I3/ ошибочно называют температурой Кюри, так как в действительности при больших концентрациях модификатора имеет место случай сильно размытого ФП и T_c соответствует всего лишь максимуму ϵ . Такая неконсеквентность (иногда T_c называют и температурой ФП) повторяется в большинстве работ по ЦТСЛ, за исключением лишь ряда статей последнего времени, например, /45, 49, 135, 153, 158, 167/. Однако и здесь обозначение T_c сохраняется и поэтому условно оно остается также в рамках настоящего обзора. Температура ФП (обычно обозначаемая T_f), которая фиксируется по изменению соответствующих физических параметров электрического поляризованных образцов, как правило, меньше T_c (более подробно об особенностях ФП в ЦТСЛ см. раздел 2.6. данного обзора и статью Штернберга А.Р. и др. в наст. сборнике научных трудов).



Р и с. 2. Зависимость между T_c и светопропусканием ЭОСК, полученной при помощи одновременной субституции ионов /13/.

Толщина пластинок 200 мкм, $\lambda = 700$ нм.

а также на более раннюю работу японских /18/. В последней в качестве ЭОСК изучалась керамика состава $Pb(La, Nb)O_3 - PbZrO_3 - PbTiO_3$. Материал обладает хорошими ЭО-свойствами, но на несколько процентов уступает ЦТСЛ по прозрачности. Интересную информацию содержит и совсем новая работа /173/: предлагается еще одна система ЭОСК - $(Pb_{1-y}, Ba_y)_{1-x} La_x Nb_{2-x/5} O_6$ (PBLN). Система универсальна (включает составы, обладающие линейным и квадратным ЭО-эффектами), но, как и в предыдущих, на ней нельзя выявить характеристики, превышающие соответствующие параметры ЦТСЛ.

Отдельно следует выделить работы по получению фотохромного материала на основе ЦТСЛ /14/ (модифицирование 0,3 мол.% Fe_2O_3) и попытке (пока, правда, неудачной) моди-

фицирования ЦТСЛ ионами Fe /15/ и Fe, Nd, Sm, Ce /16/ в целях увеличения фотопроводимости и чувствительности эффекта фоторефракции (см. раздел 2.5.3 настоящего обзора).

К числу работ по поиску новых составов ЭОСК уместно отнести и прогнозирующую статью И.С.Реза /19/.

1.2. Синтез исходного сырья

Исходное сырье (композиция) для ЭОСК синтезируется либо методом СО, т.е. по обычной керамической технологии (см. напр., /9, 10, 13, 18, 20, 26, 40/), либо методом химического соосаждения ХС, (см. /20, 21, 22, 51, 52/). Последний метод является более современным и перспективным в целях получения химически более чистого и однородного, мелкодисперсного порошка с высокой поверхностной активностью. Технология получения ХС-порошка из жидкой массы имеет несколько разновидностей (см. напр., /21/), в частности осаждение в жидкости, распылительная сушка, криохимический метод. Последний обладает рядом преимуществ; интенсивная работа по освоению этой технологии ведется на химическом факультете МГУ под руководством Ю.Д.Третьякова /89/.

Возвращаясь к анализу известных химических способов получения ХС-сырья, следует указать, что по сравнению с методом разложения мультиметаллоорганических соединений (алкоголитов) /20, 51, 52/, который является весьма сложным, с точки зрения технологичности и экономии заслуживает внимания метод получения порошка из водных растворов нитратов /21/ и других неорганических солей /22/, а также так называемый цитратный метод /24/.

В /22/ для получения мелкодисперсного (размерами частиц 0,1-0,5 мкм) порошка состава ЦТСЛ использовались следующие высокочистые неорганические соли: нитрат свинца (> 99,5%), нитрат лантана (> 99,99%), оксихлорид циркония (> 99,9%), четыреххлористый титан (> 99,95%). Эти соли растворяют в воде, добавляя на 1 мол. раствора, 1,1 моль пере-

киси водорода (при температуре 40°C). Прозрачный раствор вводят в непрерывно перемешиваемый водный раствор аммиака, поддерживая рН 8,75-9,25. Осадок фильтруют, промывают горячей дистиллированной водой, размалывают в ступке и синтезируют при 650°C два часа в корундовом тигле. Следует 4-часовой помол, и в результате получается мелкодисперсный порошок стехиометрического состава. Из полученного сырья методом ГП в O_2 (режим $1250^{\circ}\text{C}/16$ час/ 250 кг/см²) была получена мелкозернистая (размер зерна 2-5 мкм) оптически однородная ЭОСК. Светопропускание образцов состава ЦТСЛ 9/65/35 толщиной 1 мм - более 65% ($\lambda = 6328\text{\AA}$). Пока, к сожалению, отсутствуют данные о диэлектрических и ЭО-свойствах материала. Авторы /22/ полагают, что способ получения исходной композиции для ЭОСК из водных растворов неорганических солей может быть с успехом использован в промышленных масштабах. Ссылаясь на статью /23/, можно в этой связи указать на некоторую сложность данного метода, т.е. необходимость тщательной отмывки осадка перед синтезом, что является процессом трудоемким, к тому же приводящим к образованию сточных вод. Кстати, в /23/ для получения конденсаторных материалов предлагается новый, в некотором смысле гибридный способ получения титанатов и цирконатов из бесхлоридного сырья, устраняющий отмеченную технологическую сложность.

Известна работа /174/, в которой оригинальным моментом является использование автоклава для осуществления гидротермической реакции между гидроокисями металлов (температура $150-300^{\circ}\text{C}$, продолжительность процесса 4 часа). Суспензия гидроокисей была получена путем нейтрализации водного раствора хлоридов или нитратов соответствующих ионов (Zr, Ti также $\text{Mn}, \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$). После реакции в автоклаве отфильтрованный кристаллический осадок имел частицы размером 0,02-0,2 мкм. Керамические образцы ЦТС, изготовленные из этого сырья при помощи обычной керамической технологии (обжиг при $T = 1150-1260^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа), имели плотность, сравнимую с ГП-керамикой. Указывается, что

настоящий материал может быть использован в ЭО-устройствах.

Авторы работы /24/ для получения модифицированных твердых растворов системы ЦТС (в том числе и ЦТСЛ) использовали цитратный метод. Следует отметить, что лимоннокислые комплексы и соли металлов с полифункциональными карбоновыми кислотами наиболее применимы для синтеза смешанных окисей. Важными особенностями цитратных систем являются высокая устойчивость растворов к гидролизу, низкая склонность к дробной кристаллизации, возможность получения растворов для синтеза смешанных окисей, содержащих практически любые металлы Периодической системы в любом их соотношении.

Проблемы получения сырья для ЭОСК рассмотрены также в работах /25, 175/.

1.3. Получение ЭОСК

Хронологически первым методом, который использовался для получения оптически качественной ЭОСК, являлось ПП в воздухе /26/. Для полного устранения объемной пористости, ведущей к оптическим потерям керамики, в дальнейшем было предложено применять при ПП атмосферу O_2 /20/, см. также /9, 10/. Ощутимый вклад в развитие технологии ПП внесен Окадзаки (Япония) (см., напр., /27/). Кстати, его книга "Технология керамических диэлектриков" /27/ является на сегодняшний день одной из лучших и современных по этой тематике, изданных в СССР.*

* В нашей стране приоритет внедрения ПП для получения сегнетокерамики (СК) принадлежит коллективу Ростовского государственного университета под руководством Е.Г.Фесенко /28, 32/. Хороший обзор по влиянию параметров ПП на физические свойства ЭОСК состава ЦТСЛ, основываясь также на своем научном опыте, написан работниками Всесоюзного научно-исследовательского института оптико-физических измерений в г. Москве /29/. О некоторых особенностях применения ПП в ЛТУ им. П.Стучки сообщено в /30/, а также в /31/.

Проведен цикл работ /33,34/ по оптимизации технологии ГП и по исследованию анизотропии оптических и ЭО-свойств получаемых образцов, а также изучению возможностей применения этого явления при создании ОЭ-устройств.

Типичным режимом ГП состава ЦТСЛ, описанным в зарубежной периодике, является $1200^{\circ}\text{C}/16\text{час}/210\text{ кг/см}^2$. Длительные выдержки при прессовании особенно важны, когда изготавливаются образцы крупнозернистой керамики больших геометрических размеров, что необходимо для ряда частных применений материала.

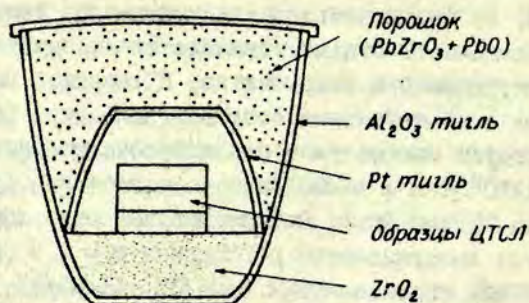
Вместо одноосного ГП можно использовать также изостатическое ГП. В /35,36/ ставилась цель получить прозрачную ЭОСК состава ЦТС без применения модифицирующих добавок *La* или *Bi*. Для передачи давления применялся стеклянный контейнер, так как его легче вакуумировать (в /35,36/ до 10^{-3} мм рт.ст.) и, к тому же оптимизируются условия синтеза. Порошок исходного сырья перед помещением в платиновую капсулу и установлением в стеклянный контейнер прессовался в таблетки. Контейнер помещался в корундовую трубу молибденовой печи. Давление (до 2 кбар) создавалось при помощи *Ag*. Температура прессования - $700-900^{\circ}\text{C}$ (очень низкая по сравнению с другими методами); выдержка - 2-5 часов. Получались оптически однородные образцы желтого цвета (количественные данные по пропусканию не приводятся); материал беспористый, с хорошей микроструктурой - средний размер зерен 1,5 мкм. Полагается, что при данной технологии керамика синтезируется без образования жидкой фазы *PbO* (последняя в конечном счете может привести к оптическим потерям в материале - наличие свободного *PbO*), чем в /35/ обосновывается возможность получения прозрачной керамики состава ЦТС без введения модифицирующих добавок.

Интересен предложенный в /37,38/ технологический прием получения ЭОСК. Это двухступенчатый метод. Первый этап - атмосферный синтез (АС) керамики из окисей ($T=1170^{\circ}\text{C}$;

длительность 4 часа; атмосфера O_2); второй этап - изостатическое ИП, но без использования каких-либо контейнеров (такая необходимость отпадает вследствие получения на первом этапе керамики без открытых пор с закрытой пористостью 0,1-1%). Для всех изученных составов полностью беспористый конечный продукт был получен после изостатического ИП при $T = 1150-1250^\circ C$ и $p = 200$ бар в течение 2 часов (рабочий газ N_2 или Ar). Оптическое качество образцов характеризуется коэффициентом поглощения $\alpha = 4,5 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 632,8 \text{ нм}$) для составов ЦТСЛ 9/65/35, II/65/35, т.е. такая керамика все-таки еще не идеально прозрачна; возможно, следует использовать ХС-сырье. В /37,38/ не приводятся также данные об ЭО-свойствах образцов. Все же, несомненно, данный метод имеет ряд преимуществ и вследствие своей относительной простоты, по мнению авторов, должен найти промышленное внедрение. В отличие от одноосного ИП отпадает необходимость в жаропрочных пресс-формах, можно также увеличить размеры керамических образцов, при необходимости усложнить их форму. В отличие от обычного изостатического ИП автоматически отпадает проблема взаимодействия прессуемого материала с материалом контейнера. Используется более низкое давление (50-200 бар).

Иная разновидность двухступенчатого метода разработана Окадзаки и др. /39,40/. Первый этап - обычное ИП в воздухе /39/ или прессование в вакууме /40/; второй этап - отжиг в определенной атмосфере. ИП проводится в вакууме 10^{-4} мм.рт.ст. в Al_2O_3 -пресс-формах при оптимальном режиме $1200^\circ C$ /1 час/ 200 кг/см^2 (выбран из расчета получения образцов с максимальной плотностью и минимальными потерями PbO). На втором этапе образцы отжигаются при температуре $1250^\circ C$ в течение от 5 до 40 часов в специальной упаковке (рис.3); последней предотвращается нежелательное испарение PbO . В результате уже на первой стадии второго этапа - до начала роста зерен - авторы добиваются полного исчезновения остаточных (после ИП) пор





Р и с. 3. Схематическое отображение упаковки при отжиге образцов /40/.

в образцах. Применяя данный двухступенчатый метод, даже при использовании СО-сирья, получают полностью беспористую и неокрашенную ЭОСК высокой оптической прозрачности (около 75% на длине волны 650 нм для пластинок состава ЦТСЛ 9/65/35; толщина образцов 0,4 мм). Варьируя условиями отжига, можно по заданной программе менять средний размер зерен керамики (1-12 мкм) и изучать зависимость различных физических параметров (напр., ϵ , $P_{ост}$, модуля Юнга, коэффициента Пуассона, коэффициента электромеханической связи, пьезоэлектрических коэффициентов и т.д.) от микроструктуры образцов /41/. Такие данные и возможности воздействия на микроструктуру не только технологическим режимом, но и при помощи различных модификаторов /42,43/ очень важны также с прикладной точки зрения. Факт получения полностью беспористой керамики был использован /41/ в экспериментах дальнейшего уточнения возможной структуры дефектов в СК состава ЦТСЛ. Настоящая проблема весьма сложна, ей посвящено множество работ (напр., уже анализированная статья /7/ а также /44,46/), но единого мнения пока не существует. Проведены /41/ термогравиметрические и

рентгеноструктурные исследования, измерена также плотность ρ для образцов концентрационного ряда ЦТСЛ X/65/35 ($X = 0-12$). Кстати установлено, что для беспористой керамики состава ЦТСЛ 8/65/35 ρ меняется в пределах 7,75-7,84 г/см³ в зависимости от длительности отжига (10-150 часов). Предложено также несколько формул равновесия, учитывая данные по ρ и уходу PbO , но пока эти модельные представления не характеризуются однозначностью. Возможно наличие лишь А-вакансий, наличие А- и В-вакансий, присутствие вакансий по кислороду, учитывается также возможность попадания части ионов La в В-подрешетку. Авторы статьи /41/ склонны отдать предпочтение модели без образования В-вакансий и полагают, что в дальнейшем большую ясность в настоящий вопрос могут внести измерения проводимости материала. Структура дефектов в ЦТСЛ 8/65/35 при помощи метода Кнудсена исследовалась также Холманом /47/. Основные результаты: по достижении $T = 1100^\circ C$ La^{3+} полностью встраивается в положения А-подрешетки, вакансии образуются в обеих подрешетках (А и В); дополнительно имеет место еще и вакансии Pb^{2+}, O^{2-} . Распределение вакансий из общих соображений зависит от особенностей получения материала, композиции и температуры. Интересно, что теоретическая плотность, рассчитанная из формул /47/, получается пониженной (7,763-7,602 г/см³) по сравнению с экспериментальными данными (такой расчет проведен в /41/), что еще раз свидетельствует о незавершенности исследований по проблеме дефектов. После некоторого отступления возвратимся к методам получения ЭОСК. В ряде практических применений (напр., в свето- и термозащитных очках и окнах /48/) необходимо использовать СК-пластинки больших геометрических размеров (около 10x10 см), иногда требуется получить ЭОСК с относительно большим диаметром зерен /49/. При ПП для изготовления таких образцов установки работают в критических режимах (трескаются пресс-формы, образцы /50/), которые к тому же должны строго контролироваться. Некоторым выходом здесь являются вышеупомянутые двухступенчатые методы, а также по-

лучение ЭОСК полностью без ПП. ЭОСК без ПП первыми стали получать Броун, Маздиасны /51/ и Сюу /53,8/ (использовалось ХС-сырье).

В /54,55/ предложена технология, названная "вакуумным синтезом" сегнетокерамики. Исходное сырье получают по методу разложения алкоголятов, потом порошок изостатически прессуют при комнатной температуре. Заготовки помещают в вакуумную печь (разряжение 1-10 мм рт.ст.) и синтезируют при $T \approx 1280^\circ \text{C}$ в течение около 3,5 часов. Полученные образцы состава ЦТСЛ 8/65/35 имеют $\alpha < 1 \text{ см}^{-1}$ при $\lambda > 500 \text{ нм}$. Интересно, что в настоящей технологии в конечной стадии не применяется отжиг в O_2 (или воздухе), который, как правило, характерен для методов синтеза или ПП в вакууме (см. /40/) для восстановления дефицита O_2 в образцах. Очевидно, вакуум, создаваемый при синтезе по технологии из /54,55/ является относительно невысоким.

Авторами работы /56/ также использовано ХС-сырье (метод алкоголятов), но обжиг материала проводится в двух стадиях (принципиальная аналогия с технологией Сюу /53/); состав ЦТСЛ 9/65/35. Первый этап в тиглях из Al_2O_3 в атмосфере O_2 в присутствии PbZrO_3 и PbO_2 при $T = 1300-1340^\circ \text{C}$; второй этап - длительный (40-80 час) отжиг при 1300°C в тех же условиях. Пока удовлетворительно отработана технология для получения образцов толщиной лишь несколько миллиметров.

Следует отметить, что исследование особенностей и определение преимуществ или недостатков какой-либо технологии не может решаться без изучения и однозначного сравнения ряда физических параметров (в первую очередь, оптических и ЭО), но в технологических работах в большинстве случаев это не делается. Невозможно даже однозначно сопоставить оптическое качество образцов (напр., рассчитать α при какой-либо длине волны λ , не имея полных сведений о спектральной характеристике пропускания, апертуре измерения и количественных значениях потерь на отражения для конкретных керамических пластинок (см. анализ в /30/).

В табл.1-3 дается схематическое представление об основных методах получения исходных композиций (сырья) для ЭОСК, а также о технологических разновидностях получения конечного продукта - прозрачной ЭОСК.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭОСК И СВЕТОМОДУЛИРУЮЩИЕ УСТРОЙСТВА НА ЕЕ ОСНОВЕ

Прозрачная СК на данном этапе исследований по сравнению с обычной пьезо- и сегнетокерамикой является объектом повышенной сложности не только относительно технологии получения, но и изучения новых, ранее мало исследованных физических свойств (электрически управляемое двупреломление и рассеяние света, оптические свойства, эффект фоторефракции). Следует по возможности быстрее разобраться в физике явлений; интерес здесь не только чисто научный; мощной движущей силой становятся также прикладные аспекты. Это и понятно, ведь с точки зрения отбора оптимального состава (программное управление свойствами) для какого-либо конкретного применения необходимо иметь четкое представление о физической природе материала.

2.1. Электрически управляемое двупреломление

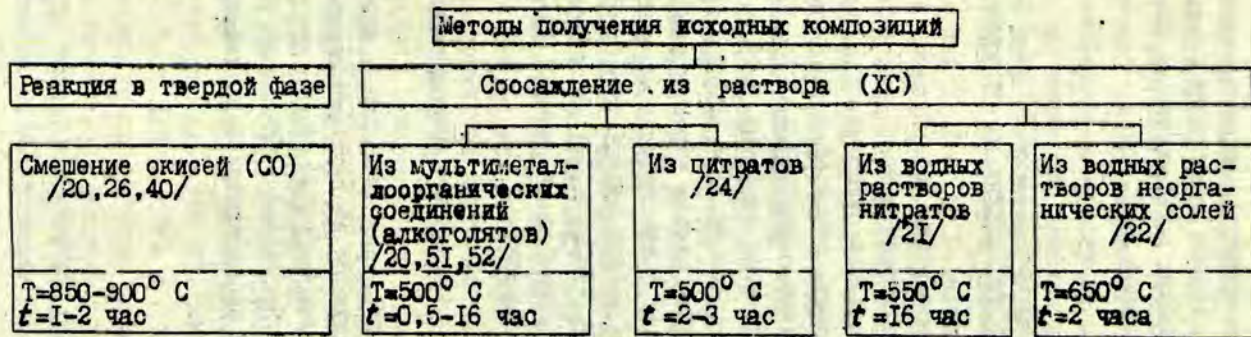
Количество работ (за последние три года), посвященных изучению и применению каждого из двух фундаментальных ЭО-эффектов в ЭОСК - электрически управляемого двупреломления (ЭУД) и электрически управляемого рассеяния (ЭУР) - свидетельствует о некотором предпочтении в исследовании первого.

2.1.1. Поперечный эффект

ЭУД наиболее интенсивно изучалось в режиме поперечного поля для ЭОСК, обладающей квадратичным ЭО-эффектом (со-

Т а б л и ц а 1

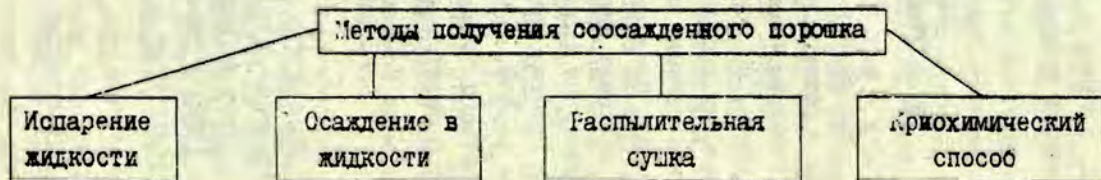
Методы и основные технологические параметры получения исходных композиций (сырья) для изготовления ЭОСК



П р и м е ч е н и е. T - температура синтеза; t - длительность выдержки при синтезе.

Т а б л и ц а 2

Методы получения соосажденного порошка



Методы получения ЭОСК

Горячее прессование (ГП)			Атмосферный синтез (АС)			
одноосное			изостатическое			
в воздухе	в атмосфере O_2	в вакууме	в стеклянном контейнере	без контейнера	в атмосфере O_2	в вакууме
/26/; CO /20/; XC $1200^\circ\text{C}/16\text{ час}/$ 210 кг/см^2 с последующим отжигом/39/; CO; $1000^\circ\text{C}/4\text{ час}/$ 300 кг/см^2 ; $T_2=1000^\circ\text{C}$; 1200°C ; $t_2=8\text{ час}$	/20/; CO; XC $1200^\circ\text{C}/16\text{ час}/$ 210 кг/см^2	/40/; CO; $p=10^{-4}\text{ мм рт.ст.}$ 1200°C /14 час/ 200 кг/см^2 ; с последующим отжигом; $T_2=1200^\circ\text{C}$ $t_2=5-40\text{ час}$	/35, 36/; газ - Ar; $700-900^\circ\text{C}$ /2 кбар/ /2-5 час	/37, 38/; CO; синтез в O_2 $T_1=1170^\circ\text{C}$ $t_2=4\text{ час}$ газ - N_2, Ar $1150-1250^\circ\text{C}$ / 200бар/ / 2 часа	/51/; XC; $T_1=1050-1175^\circ\text{C}$ $t_1=4\text{ час}$ /53/; XC; $T_1=1180^\circ\text{C}$; $t_1=45\text{ мин}$; $T_2=1200^\circ\text{C}$; $t_2=60\text{ час}$ /56/; XC; $T_1=1300-1340^\circ\text{C}$ $t_1 \approx 1\text{ час}$ $T_2=1300-1340^\circ\text{C}$ $t_2=40-80\text{ час}$	/54, 55/; XC; $p=1-10^{-4}\text{ мм рт.ст.}$ $T_1=1280^\circ\text{C}$ $t_1=3,5\text{ час}$

Примечание. Исходное сырье: CO - по методу смешения окисей; XC - химически соосажденное; $T/t/p$ - режим ГП, T_1, T_2 - температура, t_1, t_2 - продолжительность синтеза и отжига, соответственно.

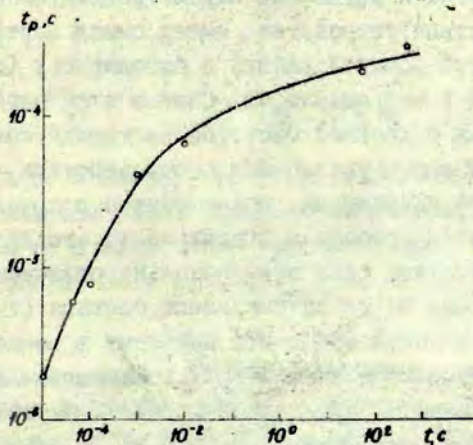
ставы типа ЦТСЛ 9-10/65/35). Это имеет логическое основание, так как устройства, созданные на упомянутом эффекте и материале, характеризуются наивысшей оптической эффективностью, хорошей контрастностью, быстродействием, имеют относительно малые шумы; легко осуществима селективная перезапись информации, практически отсутствуют усталостные явления.

2.1.1.1. Квадратичный ЭО-эффект

Интересно, что именно прикладными аспектами было определено направление дальнейшего исследования материала. Например, в начальных работах зарубежных авторов временные зависимости ЭО-эффекта (установление процесса) обычно задавались в координатах управляющих импульсов и контрастности, что, конечно, полностью не отражает физическую природу эффекта. В /83,30/ была изучена динамика ЭО-эффекта в ЭОСК состава ЦТСЛ X/65/35 ($0 < X < 13$) путем одновременно-го исследования временных зависимостей эффективного дву-преломления Δn и поляризации P в интервале длительностей воздействующих прямоугольных импульсов t от 10^2 до 10^{-6} с; исследовались также температурные зависимости $\Delta n(t)$ и $P(t)$. Однако в ряде частных применений, например, при создании защитных очков (см. настоящий раздел) весьма важной характеристикой оказалась ширина заднего фронта оптического отклика ЭОСК, т.е. время релаксации материала в "закрытое" состояние после воздействия электрического сигнала. Проблема частично исследована Катченом /84/. "Открытый" (приложено электрическое поле) СК-фильтр закарачивался через сопротивление 510 Ом . Уровень оптической плотности D равной 3 (для состава ЦТСЛ 8,6/65/35) был достигнут после 50 мкс. Для состава ЦТСЛ 9,2/65/35 время короче - 35 мкс, но тогда необходимо увеличить напряжение в "открытом" состоянии от 6,9 до 11,0 кВ/см, соответственно. Лэндри в свое время изучал быстродействие единичного модулятора в наносекундных импульсах /85/. Передний фронт импульса

70 нс, длительность ≈ 250 нс; после выключения электрического воздействия светопропускание затвора возвращалось к минимуму за 1,2 мкс.

Особенности переключения состава ЦТСЛ 9/65/35 изучались Вольфрамом /86/. Образец брался в форме диска диаметром 23 мм и толщиной 0,25 мм с напыленными *Cr-Au* -электродами гребенчатого типа. Для достижения заданного уровня пропускания (или $\Delta\bar{n}$) образца изменялась длительность t и амплитуда E импульсов. Найдена экспоненциальная зависимость $t = t_{\infty} e^{\alpha/E}$, где, например, для $\Delta\bar{n} = 7,12 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha = 86,8$ кВ/см ($\lambda = 633$ нм) соответствует $E \approx 8$ кВ/см при 10 мкс. Другой интересный результат - время релаксации t_p (ширина заднего фронта) оптического импульса при выключении зависит от t (см.рис.4). За t_p здесь принимается время, за которое интенсивность I проходящего через образец света меняется от 100% ("открытое" состояние) до 10%. При-

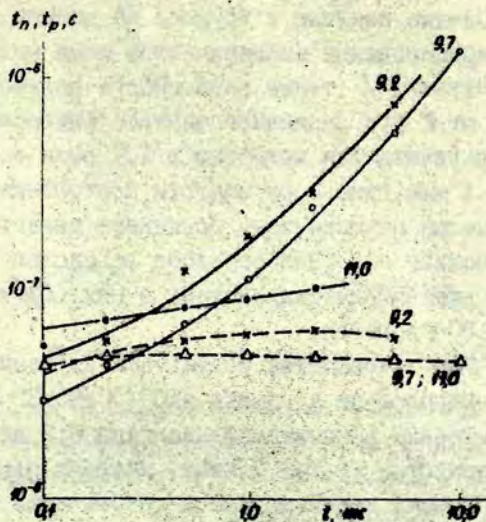


Р и с. 4. Время релаксации в "закрытое"положение в зависимости от длительности воздействующего импульса для состава ЦТСЛ 9/65/35 /86/; $T = 20^{\circ}$ С.

том на кривой релаксации можно выделить быстрый (около 10 мкс; I меняется от 100 до 30%) и медленный (190 мкс; I меняется от 30 до 10%) компоненты. Вероятными механизмами, лежащими в основу этого явления, автор выдвигает линейный 30-эффект и ориентационную поляризацию, соответственно. Так как нормальное ("открытое") рабочее положение очков может продолжаться несколько минут и больше, их быстродействие будет не больше 200 мкс, т.е. они за это время "закроются" до 10% начального светопропускания. При выключении E было обнаружено /84,86/ наличие убывающих механических колебаний образца с частотой, зависящей от его геометрии (порядка несколько десятков герц), что в конечном счете отражается и на оптическом сигнале (осцилляции интенсивности в области заднего фронта).

При разработке быстродействующих (< 1 мкс) модуляторов света на основе ЭОСК в целях избегания нежелательного влияния (некоторой суперпозиции) медленных процессов релаксации, приводящих к ухудшению параметров (глубины модуляции, быстродействия) устройства, имеет смысл перейти от униполярного режима коммутирования к биполярному (с целью уменьшить t до ≈ 1 мкс; см. рис. 4). Свет в этом случае будет модулироваться с двойной частотой электрического поля. Другой физический путь увеличения быстродействия - применение смещающего напряжения, более сложен с точки зрения конструктивности прибора и стабильности его параметров. Однако имеется еще одна принципиально отличающаяся возможность - подбор более оптимального состава (также технологии изготовления) ЭОСК. Эта проблема в рамках системы ЦТСЛ рассматривается Киркби /87/, Харрисом, Катченом /88/ (последнее является продолжением /84/). Киркби /87/ использовал образцы состава ЦТСЛ 9,2; 9,7; II,0/65/35 в виде единичных модуляторов (толщина пластинок - 200 мкм, емкость ≈ 50 пф). Изучалась форма (передний и задний фронты) оптического сигнала в зависимости от t и частоты следования воздействующих электрических импульсов. Ширина

переднего фронта t_n (фиксируется по изменению относительной интенсивности проходящего света от 10% до 90%) уменьшается с увеличением содержания La в образцах, в то же время форма заднего фронта (изменение интенсивности от 90 до 10%) в исследованном интервале t (0,1-10 мкс) практически не зависит от состава ЭОСК (рис.5). Последний результат



Р и с. 5 Ширина переднего (сплошная линия) и заднего (прерывистая линия) фронтов оптического сигнала в зависимости от длительности воздействующих импульсов для ЦТСЛ $\lambda/65/35$; $\lambda = 9,2; 9,7; 11,0 /87/$; $T = 20^{\circ} C$.

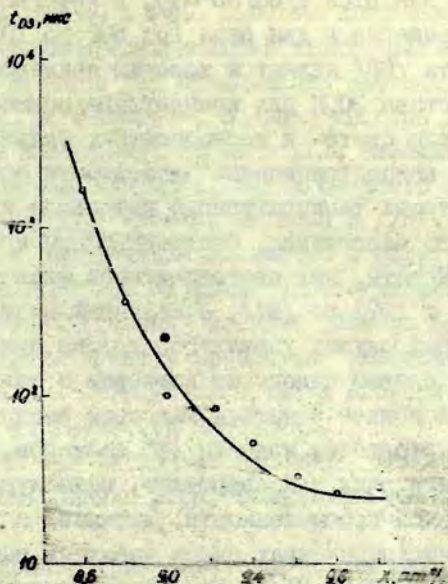
относительно заднего фронта является несколько неожиданным, отсутствует также "стыковка" с данными /86/ при $t = 10$ мкс ($t_p \approx 2$ мс для ЦТСЛ 9/65/35, см.рис.4). Несмотря на это, автор работы /87/ при анализе полученных результатов, так же как в /86/, пользуется представлением о быстрых и медленных процессах релаксации становления и выключения оп-

тического сигнала, математически поясняет поведение t_p . Настоящий пример (/86,87/, в дальнейшем и /88/) покажет, что к оценке отдельных физических параметров материала, пользуясь литературными ссылками, надо подходить осторожно и что следует учитывать конкретные условия эксперимента (имеется в виду форма и частота повторения импульсов, уровни отсчета интенсивностей), геометрию и технологию получения образцов. Однако понятно и другое: на данном этапе изучения ЭОСК унифицирование экспериментов пока невозможно.

Киркоб изучал/87/ также зависимость полувонового напряжения $U_{\lambda/2}$ от t при различной частоте повторения импульсов. $U_{\lambda/2}$ увеличивается примерно в 1,7 раза в интервале от 10 мс до 1 мкс, однако от частоты повторения импульсов $U_{\lambda/2}$ практически не меняется. Последнее свидетельствует о том, что возможный подогрев образцов вследствие относительно больших диэлектрических потерь в них ($tg\delta \approx 0,04$) мало влияет на ЭО-свойства.

В работе /88/ сообщаются результаты изучения электрических и ЭО-параметров керамики ЦТСЛ X /65/35 при $X = 8-10$; шаг изменения концентрации лантана 0,2 ат.%. Материал крупнозернистый (6,7-9,7 мкм), диаметр образцов 38,1 мм, $d = 250$ мкм; использовалась гребенчатая система электродов (т.е. образец фактически является активным элементом залитных очков) из Cr-Au, ширина которых 76 мкм, а ширина зазора 1,0 мм.

При помощи полувонового напряжения образцы приводились в "открытое" состояние (оптическая плотность $D = 0,89$; $I \approx 13\%$), потом через 1 кОм разряжались до состояния "закрыто" ($D = 4,5$; $I = 0,003\%$); процесс контролировался осциллографом. На рис.6 видна сильно выраженная зависимость формы оптического сигнала от состава ЭОСК. Результаты /88/ хорошо согласуются с данными /86/ для ЦТСЛ 9/65/35 (см. рис.4 и экспериментальную точку в виде заполненного кружочка на рис.6). Однако нет принципиального разногласия и с данными из работы /87/: ведь применялись сильно раз-



Р и с. 6. Время переключения оптического затвора до плотности $D = 3$ (t_{D3}) в зависимости от концентрации $La X$ (ат.%) в образцах. $T = 20^\circ C$; $\lambda = 6328 \text{ \AA} / 88/$.

личающиеся длительности (секунды и микросекунды) воздействующих импульсов (приводят к различному вкладу медленных процессов релаксации), а также образцы разной конфигурации. О влиянии размеров и формы образцов свидетельствует, например, и ограничение минимального значения $t_{D3} = 25 \text{ мкс}$ (состав ЦТЛ 10/65/35, см.рис.6) для используемых в настоящей работе образцов по сравнению со скоростью оптического отклика для единичного модулятора (0,2 ммх51 мкм) - 3-5 мкс /90/. В /88/ приводятся также концентрационные зависимости $U_{\lambda/2}$ (для $\lambda = 5000 \text{ \AA}$) в квазистатическом режиме. $U_{\lambda/2}$ составляет 300, 600 и 1200 В для составов с $X = 8; 9; 10$, соответственно. Для этих же составов исследована зависи-

мость $U_{\lambda/2}(T)$; для ЦТСЛ 9/65/35 $U_{\lambda/2}$ в интервале $-40-+80^{\circ}\text{C}$ увеличивается примерно в два раза (от 530 до 1020 В). Анализируемая работа /88/ является хорошим примером поиска оптимального состава ЭОСК для конкретного применения (в данном случае, для свето- и термозащитных фильтров). В ней рассматриваются концентрационные зависимости основных технических параметров: температурного интервала использования, управляющего напряжения, быстродействия и оптической эффективности. Кстати, над светозащитными фильтрами была начата работа в 1971 г. /91/, а серийным выпуском защитных очков (частный случай упомянутой группы приборов) уже в 1977 году (по словам одного из пионеров в области ЭОСК С.В.Ленца) в США должно начаться массовое внедрение ЭОСК; приблизительная стоимость изделия 100 долларов. Предполагается выпускать очки для сварщиков, металлургов, работников химической промышленности, летчиков и др. Информация об отдельных параметрах очков давалась выше (более подробно см. /84, 86, 88, 90, 91/). Некоторое ухудшение этих характеристик, наблюдаемое после 10^5 циклов переключения /90/ авторы связывают с физическим нарушением контактирующей поверхности ЭОСК-электрод в неоднородных электрических полях, а не с истинной природой ЭОСК. Можно изготовлять светозащитные фильтры и больших размеров, например, в виде окна для самолетов (152×203 мм; сделан из четырех сегментов ЭОСК размером 76×102 мм) /90/. Некоторые технические параметры: состав - ЦТСЛ 8,9/65/35; $d = 0,38$ мм; использована гребенчатая система электродов с шириной электродов 76 мкм и шириной зазора 1,52 мм; $U_{\lambda/2}$ при 5000 Å около 700 В; пропускание в "открытом" состоянии 13,5%, уровень $D = 3$ устанавливается за 150 мкс после срабатывания электронной схемы.

Очки, в которых вместо обычных стеклянных линз использована ЭОСК, могут также применяться и для стереоскопического видения телепередач, при "объемном" анализе данных вычислительной машины, выдаваемых на плоском дисплее и т.д. /90, 92, 78/. Керамические линзы (для левого и пра-

вого глаза) в данном случае работают автономно и синхронизируются с передающей-принимающей электроникой телевизора или дисплея. Имеется ряд преимуществ настоящей техники стереовидения, в частности, большая свобода перемещения наблюдателя в помещении, большие углы наблюдения, возможность передачи как цветного, так и обычного изображения и т.д. Ряд технических новинок внесено в /78/. Во-первых, для увеличения пропускания оптического фильтра в "открытом" состоянии (до 20%) использовано просветляющее покрытие из TlF_4 . Во-вторых, активный элемент фильтра (ЭОСК с нанесенными электродами) зажат в прозрачный эластомер, который предотвращает как механическое, так и электрическое повреждение тонкой керамической пластинки.

Приведем еще несколько примеров, демонстрирующих возможность использования ЭОСК, обладающей квадратичным ЭО-эффектом:

- широкоапертурные световые ключи для фотоаппаратов /90/, которые по быстродействию превышают предельное время срабатывания (~ 500 мкс) механических затворов; апертура керамического затвора $57 \times 6,3$ мм; пропускание в "открытом" состоянии 12%; время срабатывания около 50 мкс;
- затворы и фильтры с управляемой оптической плотностью /178/, в ряде случаев специального назначения (для телекамер /90,78/). В последнем обычно используется просветленная керамика, в результате чего пропускание фильтра в "открытом" состоянии увеличивается до 18% /90/ и 20% /78/;
- модуляторы света /93,98/;
- спектральные фильтры /78,180/.

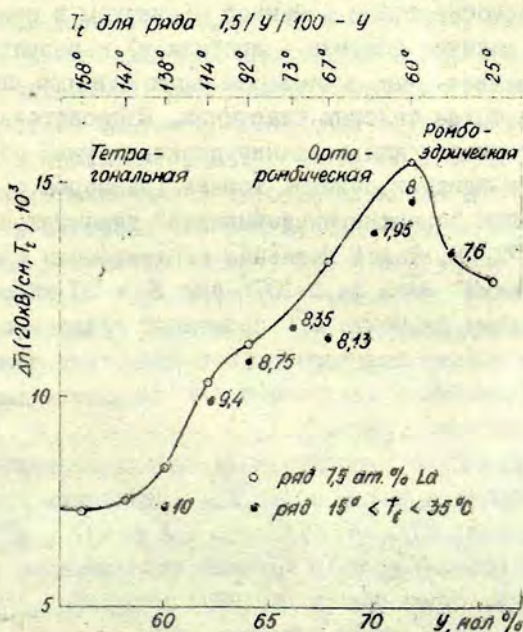
Об оригинальном дифракционном модуляторе на ЭОСК сообщается в /94/. Из керамики состава ЦТСЛ 9/65/35 вырезана регулярная прямоугольная призма, на грань гипотенузы нанесена гребенчатая система электродов. Модулятор работает по принципу внутреннего отражения; Δn в области электродов (внутреннего отражения светового луча) меняется в зависимости от приложенного поля ($E = 10$ кВ/см, быстродействие около 1 мкс).

Первые результаты по созданию волноводных модуляторов на основе ЭОСК приведены в /60/. В режиме поперечного ЭО-эффекта функционирует также устройство цветной памяти, каждая ячейка которого состоит из двух пластинок ЭОСК (в качестве селектора применяется ЦТСЛ 9/65/35). ЭОСК состава ЦТСЛ 9/65/35 использована и для построения линейного УТ /84, 90, 96/: адресация - индивидуальная, электрическая; число элементов 256; размер единичного модулятора 2ммх51мкм; ширина электродов 76 мкм; быстродействие около 5 мкс. Исследовались контрастность и нежелательное взаимодействие отдельных элементов при варьировании ширины электродов и расстояния между ними (обоих в пределах от 25 до 152 мкм; материал электродов - *Cr-Au* или *Cu*. При использовании медных электродов после $2 \cdot 10^7$ циклов переключения контрастность уменьшилась на 36%, а применяя *Cr-Au* электроды, снижения контрастности (100:1), а также быстродействия не было обнаружено даже после 10^{11} циклов (частота следования 20 кГц). Делается заключение, что настоящий УТ, обладающий удовлетворительной совокупностью параметров (включая хорошее быстродействие, контрастность, относительно малые управляющие напряжения - около 100 В и отсутствие усталостных явлений) может найти использование в системах голографической памяти.

Проблеме создания УТ на основе ЭОСК (способы модуляции и адресации, используемые эффекты) посвящена статья /97/. Предлагается также макет линейного УТ на основе поперечного эффекта ЭУД: материал - ЦТСЛ 10/65/35; число элементов - 46; размеры элементов - 100х100 мкм; управляющее напряжение - 160 В; контрастность - 100:1; быстродействие менее 10 мкс; характеристики практически не меняются после $5 \cdot 10^{10}$ циклов переключения. Определялась также устойчивость УТ к лазерному излучению: критическая экспозиция (здесь уменьшение начального значения Δn вследствие эффекта фоторефракции на 10%) составляет 7000 Дж/см² для $\lambda = 632,8$ нм и 30 Дж/см² для $E = 441,6$ нм.

В /49/ при нахождении оптимального материала ЭОСК

состава ЦТСЛ для применения в низковольтных отображающих устройствах (опять конкретное использование!), так же как в работе /88/ (случай защитных очков), применялся метод изменения концентрации. Измерялось $\Delta\bar{n}$ в предварительно фиксированных условиях ($E = 20$ кВ/см; температура равна T_t - температуре ФП поляризованной керамики в оптически изотропное состояние при $E = 0$). Исследовались две серии составов ЦТСЛ с отношением Zr/Ti в пределах от 56/44 до 76/24: 1) при концентрации La 7,5 ат.%; 2) концентрация La менялась так, чтобы $15^\circ < T_t < 35^\circ$ С. Средний размер зерен керамики 4-6 мкм. Полученные результаты иллюстрируются на рис. 7. $\Delta\bar{n}$ возрастает с увеличением u , проходя области



Р и с. 7. Концентрационная зависимость $\Delta\bar{n}(20 \text{ кВ/см}; T_t)$ для двух исследованных рядов керамики состава ЦТСЛ /49/.

Цифры при экспериментальных точках соответствуют концентрации La в ат.%; $\lambda = 633 \text{ нм}$.

тетрагональной (T) и орторомбической (O) фазы, достигая максимальных значений в близкой к O -области ромбоэдрической (P) фазе. Аналогичный результат получен и на образцах второго ряда, изученного из расчета синтезирования изотропного материала при комнатной температуре. Максимальные $\Delta\bar{n}$ ($\approx 15 \cdot 10^{-3}$) в обеих сериях имеют место для композиций ЦТСЛ 7,5-8,0/72/28. В /99/ приводятся \bar{g} коэффициенты ($\Delta\bar{n} = -\frac{1}{2}n^3\bar{g}p^2$) для ЭОСК упомянутых симметрий: $\bar{g}_p = 0,020 \text{ м}^4/\text{Кл}^2$, $\bar{g}_o = 0,017 \text{ м}^4/\text{Кл}^2$, $\bar{g}_T = 0,011 \text{ м}^4/\text{Кл}^2$. Светопреломление, а также $\Delta\bar{n}$, как установлено в /49/, существенно возрастает с уменьшением толщины керамической пластинки до размеров диаметра зерна. Так, например, для P -материала рассчитана величина $\Delta\bar{n} = 24 \cdot 10^{-3}$ при $d = 2 \pm 0,2 \text{ мкм}$. Настоящий эффект объясняется особенностями доменной структуры в отдельных зернах ЭОСК (наличие доменов - двойников) и вероятной компенсацией положительных и отрицательных сдвигов оптической фазы в случае более толстых пластинок. Следовательно, оптимальным материалом для создания низковольтных отображающих устройств следует считать тонкие (размером с диаметр зерна) пластинки "сверхкрупнозернистой" керамики состава ЦТСЛ 7,5-8,0/72/28. Такой материал синтезирован (размер зерна $\approx 16,5 \text{ мкм}$; $\Delta\bar{n} = 14,5 \cdot 10^{-3}$ при $E = 20 \text{ кВ/см}$; $T_t = 25^\circ \text{ С}$). Большое значение $\Delta\bar{n}$ позволяет создать сдвиг фаз лишь немногим меньше полуволнового в пластинке толщиной в одно зерно. Дальнейшее увеличение $\Delta\bar{n}$ ожидается для ЭОСК с еще более крупным зерном.

Об эксперименте с применением метода пересечения концентрации сообщается также в /30,31/. Изучались два ряда твердых растворов: ЦТСЛ $X/65/35$ ($0 \leq X \leq 13$) и ЦТСЛ $8,5/У/100-У$ ($35 \leq У \leq 95$). Условия исследования отличались от условий, описанных в /49,99/: материал мелкозернистый, размер зерна около $1,8 \text{ мкм}$; $\Delta\bar{n}$, а также $P_{\text{полн}}$ сравнивались при $E = 15 \text{ кВ/см}$, $T = 20^\circ \text{ С}$, следовательно, для составов с $T_t > 20^\circ \text{ С}$ изучался эффект "ЭО-памяти".

2.1.1.2. Эффект "ЭО-памяти"

Максимальные значения $\Delta\bar{n}$ (около $10 \cdot 10^{-3}$) и $P_{полн.}$ (около 30 мкКл/см^2) получены для составов в области ЦТСЛ 8,5/65/53 /30,31/. $\Delta\bar{n}$ в зависимости от приложенного поля в керамике ЦТСЛ 8/65/35 изучалось авторами работы /100/, эффект "ЭО-памяти" $I(E)$ исследовался также в /12/. Зависимости $\Delta\bar{n}(T)$ для ЭОСК с памятью приводятся в /101-103, 30/. Если осуществить локальный подогрев образца (изменить $\Delta\bar{n}$) при помощи лазера (напр., ИК-излучением с $\lambda = 10,6 \text{ мкм}$), то настоящий эффект может быть использован для записи и запоминания информации в предварительно поляризованных пластинках ЭОСК /102/. Некоторые параметры: энергия записи - десятки джоулей (диаметр диафрагмы $\approx 0,25 \text{ мм}$), время облучения - 20 с, время хранения информации более 1,5 месяцев. Наблюдение (считывание) информации производится монохроматическим или белым светом (в последнем случае можно получить цветное изображение). Для состава ЦТСЛ 8/65/35 ($T_c = 60^\circ \text{ C}$) область наибольшей чувствительности $\Delta\bar{n}$ к температуре лежит в интервале $45-55^\circ \text{ C}$. Было проведено также облучение СК в импульсном режиме ($\lambda = 0,69 \text{ мкм}$) и получено изменение $\Delta\bar{n}$ /102/. Следует добавить, что настоящий эффект имеет тепловой характер, т.е. принципиально другую физическую природу, чем сходный с ним по внешним признакам эффект фоторефракции.

В /103/, кроме $\Delta\bar{n}(T)$, $\Delta\bar{n}(E)$, приводятся также дисперсионные зависимости ($\lambda = 430-700 \text{ нм}$) управляющего напряжения $U_{\lambda/2}$ и ЭО-коэффициента ζ_c (м/В) для ЦТСЛ 8/65/35. Кстати, обнаружено, что ζ_c очень чувствителен к технологии изготовления образцов (здесь: ГП, средний размер зерен 2-3 мкм), чем объясняется разброс ζ_c для отдельных образцов на 40%, также несовпадение значений ζ_c с ранее полученными данными, например, для ЦТСЛ 8/65/35 при $\lambda = 630 \text{ нм}$ $\zeta_c = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ м/В}$ /103/ и $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ м/В}$ /26/. Технология получения влияет и на другие (в том числе эксплуатационные) параметры ЭОСК. Например, материал (ЦТСЛ X /65/35, где $X \approx 8$),

полученный ГП из ХС-сырья, характеризуется большими значениями контрастности—22,6дБ при $t = 70$ нс, чем керамика на основе СО-сырья — 15 дБ /104/. В /85,104/ приводятся и другие результаты по исследованию быстродействия, контрастности и оптической эффективности материала при воздействии наносекундными импульсами (атакже в квазистатическом режиме). Цель эксперимента — определить пределы возможностей использования ЭОСК для создания переключателей добротности для управления выходной мощностью импульсных лазеров. Та же проблема решается в /105/. Здесь для модулирования выходной мощности предлагается использовать электрически управляемую дифракционную решетку из ЭОСК. Пластика состава ЦТСЛ 7/65/35 покрыта гребенчатообразными электродами (период 400 мкм), на нее падает линейно поляризованный свет под углом больше угла Брюстера. Следовательно, каждая секция пластинки работает в качестве ЭО-модулятора в режиме отражения, а в совокупности получается дифракционная решетка. При 50 В и угле падения 70° глубина модуляции составила 50% (He-Ne-лазер; $\lambda = 3,39$ мкм).

В уже ранее упомянутом устройстве цветной памяти /95/ СК состава ЦТСЛ 7-8/65/35 использована в качестве материала для запоминающего элемента, т.е. она применена согласно определению (ЭОСК, обладающая "ЭО-память"). В этой связи уместно указать, что в работах /85,104,105/, а также в /106/ (создан управляемый светофильтр на основе ЦТСЛ 8/65/35) свойство "памяти" материала (на основе остаточных доменных переориентаций) не применяется, используется лишь линейная (вернее, приблизительно линейная) часть ЭО-гистерезиса. Но, так как по классическому определению Хартлинга, Ленда (см., напр., /20/) составы ЦТСЛ 7-8/65/35 относятся к области "ЭО-памяти" на фазовой диаграмме, упомянутая информация анализировалась в настоящем подразделе.

2.1.1.3. Линейный ЭО-эффект

Состав ЦТСЛ I2/40/60 является типичным представителем области линейного ЭО-эффекта. В /103/ приведены зависимости $\Delta\bar{n}(E)$, $\Delta\bar{n}(T)$ для этого материала; там же дается и дисперсионная зависимость управляющего напряжения и ЭО-коэффициента r_c в интервале от 430 до 700 нм. T_c для ЦТСЛ I2/40/60 находится в области 100°C /102,103/. Следовательно, если настоящий материал использовать в качестве среды термической записи информации при помощи лазерного ИК-излучения, самые сильные изменения $\Delta\bar{n}(T)$ следует ожидать в интервале $80-90^\circ$. Получено, что изменение T на один градус приводит к изменению $\Delta\bar{n}$ на $5 \cdot 10^{-5}$, что вызывает изменение пропускания I на 7-8% /102/.

2.1.2. Продольный эффект

При создании ЭО-устройств с матричной электрической (напр., УТ) и оптической (дисплей) адресацией использование продольного ЭО-эффекта предпочтительнее по сравнению с поперечным. Однако работа ЭОСК в режиме продольного эффекта ЭУД из-за некоторых особенностей СК (отсутствие начальной анизотропии $\Delta\bar{n}$; ориентация оптической оси по направлению поля) и на данное время используемых составов (отсутствует истинного порога переключения) затруднена и приводит к необходимости применения каких-либо дополнительных приемов. Анизотропия достигается либо предварительной поляризацией керамической пластинки, либо применением смещающей деформации - устройства типа "ferpic" (см. обзоры /1, 3, 4, 30/, также /107/). Однако такие приборы технологически весьма сложны, относительно нерациональны, ненадежны по эксплуатации, и поэтому "ferpic" в ряду гибридных устройств ЭОСК-ФШ нельзя отнести к перспективным. Следовательно, нужен и поиск новых решений. Уже в разд. 1.3. говорилось о работе японских ученых /34/ по исследованию и

возможностям применения анизотропии ЭО-свойств, образовавшейся при определенно выбранных условиях ГП (антипараллельная ориентация направления поляризации в доменах, параллельная ориентация оптических осей доменов в направлении приложенного давления). Устройства запоминания и отображения информации на основе этого принципа запатентованы в /108/. Из горячепрессованного блока вырезается тонкая пластинка (около 100 мкм) из расчета, чтобы угол между нормалью к ней (следовательно, также направлением света и направлением E) и оптической осью составлял $60-70^\circ$. После нанесения прозрачных электродов пластинка исследовалась в режиме продольного эффекта (управляющие напряжения около 200 В). Осуществляется изменение $\Delta\bar{n}$ на $5 \cdot 10^{-3}$ (в отсутствие анизотропии изменение $\Delta\bar{n} = 0$). Используемые составы - ЦТСЛ 4-8/65/35, а также ЦТС 65/35 с добавками *Sm, Nd, Ta, W*; средний размер зерна 2 мкм. Предлагаются два варианта устройств: 1) гибридная система ЭОСК-ФПП (ФПП - модифицированный *PVK, CdSe, CdS*; прозрачные электроды - *Au, Jn₂O₃, SnO₂*; 2) с матричной электрической адресацией (используются прозрачные электроды). К сожалению, кроме кривых, принципиально объясняющих эффект, никаких параметров устройств в /34, 108/ не приводится. Возможно, что для ориентации оптической оси (поляризации) в заданном направлении можно применять и термическое поляризование объемных образцов (имеется в виду сегнетожесткая керамика) с последующим разрезанием их на тонкие слои и соответствующей механической обработкой (такой прием использован /110/ при изготовлении пиродатчиков).

Некоторую аналогию с вышеупомянутым /108/ имеет так называемый пороговый продольный эффект "ЭО-памяти" в ЭОСК состава ЦТСЛ 6-8/65/35 (/109, 181/, а также статья К.И. Брицyna и др. в настоящем сборнике трудов), который обусловлен появлением поперечной составляющей $\Delta\bar{n}$ при переполаризации. Керамику, обладающую пороговым эффектом, намечается использовать при построении матричных устройств (до-

стигнутая контрастность в режиме единичного модулятора $100:1$; $E = 5$ кВ/см), а также при создании широкоапертурных оптических затворов и многоцветных устройств отображения. С другой стороны, при использовании ЭОСК, обладающей квадратичным ЭО-эффектом (напр., ЦТСЛ 9/65/35) предлагается иное решение /III/. Керамическая пластинка, покрытая прозрачными электродами (ITO), ориентируется под некоторым углом (около 60°) по отношению к направлению распространения света (образуется промежуточная структура между конфигурацией истинного продольного и истинного поперечного эффектов). Созданные таким образом широкоапертурные (20×10 мм) модуляторы могут быть использованы в случаях, когда наличие гребенчатой структуры электродов (использование поперечного эффекта, см. в разделе 2.1.1.1.) является нежелательной. Параметры устройства: $d = 200-500$ мкм; управляющее напряжение около 400 В; контрастность $30:1$; угол наблюдения меньше 30° ; время релаксации оптического сигнала после воздействия электрического импульса длительностью 100 нс - около 100 нс. Последнее по сравнению с истинными характеристиками ЭОСК (см. напр., /87/) ограничено большой емкостью управляемой керамической пластинки - 0,01-0,02 мкФ и сопротивлением электродного слоя - 10 Ом/□.

Матричная адресация на ЭОСК может быть реализована на основе так называемого "краевого" эффекта (см. патент /II2/, обзоры /4,30,107/). В /100/ сообщается о матрице 4×4 элемента; керамика состава ЦТСЛ 8/65/35; $d = 100$ мкм; серебряные отражающие электроды шириной 100 мкм; расстояние между ними 300 мкм; $E = 5$ кВ/см и контрастность равна 12 (квазистатический режим); быстродействие до 3 мкс; глубина модуляции 84,6%. В /100/ предлагается также модифицированный "краевой" эффект, названный эффектом асимметричной деформации. Ширина прозрачных электродных полосок на одной плоскости керамики больше, чем на другой, следовательно, используются изменения Δn , происходящие не только на краях электродов, но и непосредственно в межэлек-

тродной области. Некоторые параметры: отношение ширины электродов $4:1$; E до 6 кВ/см; максимальная контрастность $58:1$; глубина модуляции 97% .

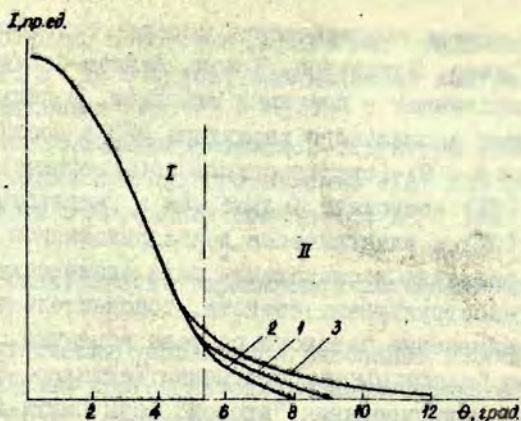
Об использовании гибридной структуры ЭОСК-ФПП (работающей в режиме продольного эффекта ЭУД) для создания цветных устройств отображения сообщается в /113/.

2.2. Электрически управляемое рассеяние света (ЭУР)

Электрически управляемое рассеяние в ЭОСК, что является уникальным для сегнетоэлектриков эффектом, пока изучено не столь основательно, как ЭУД. Число работ (по сравнению с исследованием $\Delta\bar{n}(E)$) также относительно меньше, но по вышеупомянутым причинам они обычно содержат интересные оригинальные моменты, порой, правда, diskutiruemые и противоречивые. Далекое от завершения исследование механизма ЭУР в значительной степени тормозит успешное развитие различных применений. Однако эти устройства характеризуются рядом преимуществ относительно систем, работающих на ЭУД, например, менее сложная конструкция прибора (не требуются поляризатор, анализатор, дополнительные приемы при продольном режиме коммутирования), большие углы наблюдения, большая однородность контрастности по используемой площади и т.д. (более подробно см. в обзорах /1,3,4,30,107/). В качестве примера приведем некоторые параметры гибридной структуры ЭОСК-ФПП ("сегамрик"): используемый состав - крупнозернистая (5-6 мкм) керамика состава ЦТСЛ 7/65/35; $d = 250-300$ мкм; ФПП - слой состава $CdZnS$; прозрачные электроды - ITO ; разрешающая способность - $30-40$ пар.лин./мм; контрастность - $100:1$; выдерживает $2 \cdot 10^4$ циклов переключения без ухудшения параметров /1,107/. Уместно указать в свою очередь также на преимущества устройств, работающих на ЭУД: более высокая разрешающая способность и контрастность, возможность получения фазового и цветного изображения.

В основу первых теоретических моделей, описывающих ЭУР в ЭОСК (Ленд-Течер, Неттлетон, Кокэн, Делиза-Сеймур) ставился один единственный - доменный механизм. В дальнейшем для объяснения аномального характера ЭУР в составах ЦТСЛ $X/65/35$ ($6 \leq X \leq 8$) (светопропускание в термически деполяризованном (ТД) состоянии больше, чем в электрически поляризованном (ЭП) и электрически деполяризованном (ЭД) состояниях) и проведения исследования ряда физических, в том числе рентгеноструктурных свойств, дополнительно стало учитываться и изменение фазового состава керамики. Сюда относятся теория "полиморфного" состояния Мейтцлера-О'Брайена /188/, модель индуцирования "второй" фазы Смита-Ленда /191/, а также "двухфазная" (α - β) модель Кива-Энниса /152, 157/ (более подробный анализ вышеупомянутых представлений дается в /30/).

Интересная серия работ по дальнейшему уточнению механизма ЭУР в ЭОСК проведена группой авторов из Всесоюзного научно-исследовательского ин-та оптико-физических измерений в г.Москве (см./114-118/ и сводную статью /119/). Изучались продольный и поперечный эффекты в видимом диапазоне спектра в крупнозернистой (4-5 мкм) СК состава ЦТСЛ 8/65/35 (интервал температур 20-200° С). Вид индикатрис рассеяния в зависимости от состояния поляризации образца дается на рис.8. На них можно выделить два участка. Участок I практически одинаков для ЭП- и ЭД-состояний и обоих эффектов (этим участком, как видно, определяется основная часть рассеяния) и он удовлетворительно описывается теорией Рэля-Ганса для рассеяния на сферических частицах. Последнее позволяет оценить диаметр рассеивающих центров (6-7 мкм) и, пользуясь линейной зависимостью коэффициента ослабления от $(\Delta n_{\text{ост}} / \lambda)^2$ приближенно подсчитать их концентрацию $(1-5) \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$. Данные центры возникают под действием поля необратимо, переполаризация практически не изменяет их размеров, разрушение наступает лишь после нагрева выше $T_f = 76^\circ \text{ С}$. Форма индикатрисы в области II, наоборот, зави-



Р и с. 8. Индикатрисы рассеяния для ЦТСЛ 8/65/35 в ЭП-состоянии (1 - продольный и поперечный эффект) и в ЭД-состоянии (2 - поперечный, 3 - продольный эффект) /119/; $\alpha = 92$ мкм, $\lambda = 0,7$ мкм, $T = 23^{\circ}$ С.

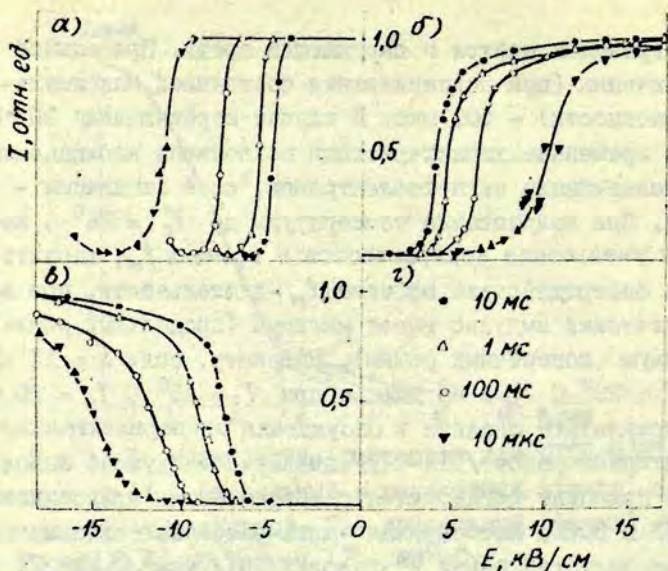
сит от типа эффекта и состояния поляризации образца (см. рис.8). Следовательно, при переполяризации проявляются центры другого типа, вызывающие рассеяние в область больших углов. Так как рассеяние на центрах второго типа не велико, рассчитать их размеры не удастся (по оценке они меньше центров первого типа), то различие в рассеянии для поперечного и продольного эффектов, а также в ЭП- и ЭД-состояниях указывает на оптическую анизотропию и несферичность этих центров. Время включения эффекта рассеяния при переходе ТД \rightarrow ЭП-состояние экспоненциально зависит от обратных величин напряженности поля и температуры. Следовательно, под единственным механизмом включения эффекта можно понимать возникновение центров рассеяния. Лишь в полях, больших некоторого критического значения - здесь $12,5$ кВ/см проявляются возможные другие механизмы, например, изменение размеров центров рассеяния, скачок показателя прелом-

ления на границах центра и окружающей среды. Предельное время включения (при поддержании постоянной максимальной контрастности) - 500 мкс. В случае переключения ЭП-ЭД-состояние временные характеристики аналогичны наблюдаемым при переполаризации сегнетоэлектриков; поле активации - 105 кВ/см. При возрастании температуры до $T_c = 76^\circ \text{C}$ наблюдается уменьшение контрастности и времени t_M , характеризующего быстродействие эффекта (t_M - длительность, при которой оптический импульс имеет минимум (продольный режим) или максимум (поперечный режим)). Например, если $E = 11$ кВ/см то при $T = 23^\circ \text{C}$ $T_M = 80$ мкс, а при $T = 45^\circ \text{C}$ $t_M = 20$ мкс.

В результате анализа и обсуждения экспериментальных данных авторами работ /II4-II9/ делаются следующие выводы, которые в принципе согласуются с современными представлениями об ЭУР в ЭОСК. Необратимая часть рассеяния связана с появлением областей новой ("второй" /I9I/ или β /I52/) фазы, индуцированной электрическим полем, а управляемая часть рассеяния - с доменной структурой этой фазы. Оценен также критический размер (диаметр) зародыша новой фазы - порядка 10^{-6} см.

Для практического применения большой интерес представляет использование перехода ЭП-ЭД-состояние. Некоторые данные из работы /II8/: время срабатывания ЭОСК - около 100 мкс; контрастность ≈ 5 ($E \approx 10$ кВ/см).

В /86/ приводятся данные об исследовании СК состава ЦТСЛ 7/65/35 (средний диаметр зерна 4 мкм; размер пластинки $3 \times 4 \times 0,3$ мм; электроды - Cr-Au). Изучалась интенсивность проходящего через ЭОСК света в зависимости от амплитуды E и длительности t воздействующих прямоугольных импульсов. Результаты иллюстрируются на рис.9. Положение "открытое" (ЭП-состояние) достигается либо при помощи E противоположного знака (рис.9,б), либо импульса той же полярности (рис.9,в), как для "закрывающего" (рис.9,а) импульса (материал находится в ЭД-состоянии). Как видно из рис.9, время переключения (кинетика эффекта ЭУР) сильно зависит от

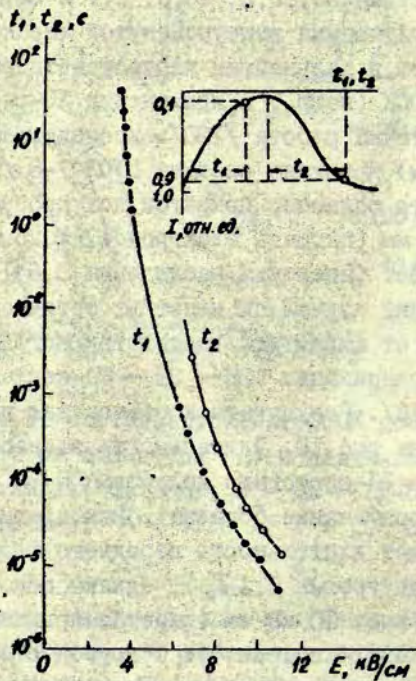


Р и с. 9. Светопропускание ЭОСК состава ЦТСЛ 7/65/35 в зависимости от амплитуды (E) и длительности (t) воздействующих импульсов /86/; а - ЭП \rightarrow ЭД-состояние, б, в - ЭД \rightarrow ЭП-состояние; $\lambda = 6328 \text{ \AA}$; $T = 20^\circ \text{ C}$.

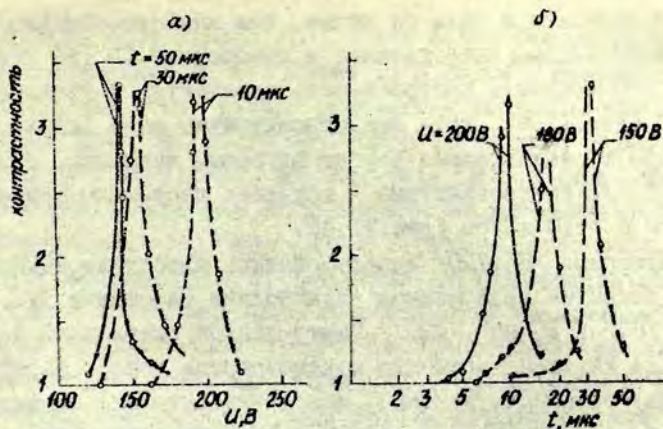
амплитуды поля, например, для получения ЭД-состояния (рис. 9, а) в квазистатическом режиме необходимо 4,5 кВ/см, при 10 мс - 6 кВ/см, при 10 мкс - 14 кВ/см. Контрастность (апертура детектора Γ^0) равна 50 в квазистатическом режиме и при 10 мс, 30 - при 10 мкс, соответственно. Временные характеристики перехода в ЭП-состояние имеют асимптотический вид, время переключения экспоненциально зависит от обратной величины напряженности поля (поле активации 88,6 кВ/см). В /86/ оценена также возможность использования исследованной керамики в устройствах с матричной адресацией. Устойчивость образцов к паразитным импульсам

оказалась неудовлетворительной - это подтверждается сильным уменьшением контрастности во всех режимах, изображенных на рис.9, после подачи импульсов полувыборки ($t = 100 \mu\text{с}$). Контрастность составила в режимах а, б, в (рис.9) после $1, 10$ и 10^4 циклов воздействия 35, 16, 3; 25, 6, 1, 4 и 20, 10, 3, соответственно. Пути улучшения вышеупомянутой характеристики автор предполагает в дальнейшем усовершенствовании технологии получения ЭОСК (напр., в применении ХС-сырья).

Более оптимистична работа /120/. Исследовалась крупнозернистая ($\approx 5 \mu\text{м}$) керамика состава ЦТСЛ 7-8 /65/35; $d = 200 \mu\text{м}$; диаметр области, покрытой полупрозрачными Au-электродами - 5 мм (площадь электродов $S \approx 20 \text{ мм}^2$); использовался белый свет (апертура наблюдения $0,6^\circ$). В первом цикле исследований изучалась кинетика оптического отклика в зависимости от амплитуды воздействующего поля в режиме полной переполяризации (ЭП — ЭД — ЭП-состояние) - аналогично как в /118/. Результаты и объяснение введенных обозначений даются на рис.10. Длительность заднего фронта t_2 (переход ЭД — ЭП-состояние до уровня $0,9 I_0$, где I_0 - максимальное пропускание образца), как правило, более чем в 2 раза превышает длительность переднего фронта t_1 (ЭП — ЭД-состояние до уровня $0,1 I_0$), однако обе они короче $10 \mu\text{с}$ в полях выше 10 кВ/см (имеется принципиальное согласие с /118/ и /86/ - см.рис.9). С другой стороны, в полях с интенсивностью менее 4 кВ/см осуществляется очень медленный переход в ЭД-состояние, а дальнейшее переключение ЭД — ЭП-состояние вообще не имеет места. Поле активации для t_1 имеет интенсивность около 68 кВ/см , а для t_2 оно меняется от 68 кВ/см в сильных до 200 кВ/см в слабых воздействующих полях. Другой режим, отмеченный в /120/ - это так называемое частичное переключение образца (ЭП — ЭД-состояние). Изучались зависимости контрастности, во-первых, от амплитуды поля U при различных длительностях импульсов t (см.рис.11), во-вторых, от длительности импульсов при



Р и с. 10. Длительность переднего t_1 и заднего t_2 фронтов оптического отклика в зависимости от амплитуды воздействующего поля E в режиме ЭП → ЭД → ЭП-состояние /120/. Принцип определения t_1 и t_2 дается на вставке; $T = 20^\circ \text{C}$.



Р и с. II. Контрастность в зависимости от амплитуды поля U при различных длительностях импульсов t (а) и от t при различных U (б) [20].

различных U (см. рис. II, б). Как видно из рис. II, а, при определенной длительности импульса t контрастность характеризуется относительно острым максимумом при так называемой пиковой амплитуде U_n . К тому же для коротких импульсов (напр., $t = 10$ мкс) максимум более пологий, что по мнению авторов представляет возможность для отображения шкалы серых тонов. Другой вывод, который делается из рис. II, а, это наличие порога переключения для исследованной керамики, что, в свою очередь, определяет возможность использования данного материала в устройствах с матричной адресацией. Уровень светопропускания СК после воздействия полем с амплитудой в области U_n сохраняется постоянным в течение нескольких часов, а при $U_n/2$ никаких изменений оптической плотности материала не обнаружено (рис. II, а). К сожалению, прямая экспериментальная оценка устойчивости образцов к паразитным импульсам (многократное воздействие напряжением $U_n/2$, см. напр., как в [86]) не проведена. Возможно, что

здесь результаты и были бы лучше, так как автором /120/ использовалась более качественная и однородная СК (из ХС-сырья, в /86/ - СО-сырье). Контрастность повышается с увеличением t и U (рис. II, б), хотя она относительно мала (около 3) по сравнению с результатами других авторов, например, /1, 30, 86, 107, 118/; быстродействие - хорошее: несколько микросекунд при $E \geq 10$ кВ/см (рис. II, б).

Авторами /86, 120/ использовались пластинки ЭОСК, полностью покрытые прозрачными электродами (площадь S в 12 мм^2 /86/ и 20 мм^2 /120/). Такой подход правильный с точки зрения изучения истинных характеристик (напр., быстродействия) образцов. Конечно, выбор (увеличение) площади электродов должно быть в разумных пределах (увеличивается и переключаемая емкость материала), и, как показано в /117/, вполне достаточно превышения линейными размерами электродов толщины образцов на порядок. В /117/ дано, что $S = 1-4 \text{ мм}^2$; $d = 100-400 \text{ мкм}$ /86, 117, 120/. Однако при создании реальной матрицы переключаемый элемент может оказаться значительно меньше и прямая трансформация параметров, полученных в упомянутых работах, не будет иметь места. Последнее на примере контрастности убедительно показано Шимидтом в /121/. Исследовалась крупнозернистая ($\approx 4 \text{ мкм}$) керамика состава ЦТСИ 7/65/35 (СО-сырье); диаметр таблеток - 23 мм , $d=300 \text{ мкм}$. Бралась образцы, полностью покрытые $Cr-Au$ -электродами (интересно, что $Cr-Au$ и Au , а не ITO -электроды использовались также в /86, 120/; очевидно, не устраивает относительно большое сопротивление последних) или с электродными полосками, нанесенными перпендикулярно на противоположных плоскостях и образующими квадратные области пересечения площадью $S = 25; 4; 1; 0,25 \text{ мм}^2$. Исследовалось светопропускание I ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$; апертура I^0), деформация S_z и поляризация P в зависимости от E (квазистатический режим); для I и S_z изучалась также однородность по площади (диаметр оптического зонда 300 мкм , механического 15 мкм). Контрастность катастрофически уменьшается с уменьшением переключаемой области. Например, для одного из образцов она имеет зна-

чения 32,0; 4,0; 1,9; 1,2; 1,3 для полностью покрытой электродами пластины и $\delta = 25; 4; 1; 0,25 \text{ мм}^2$, соответственно. Возможно, что столь резкое уменьшение контрастности связано с качеством используемой ЭОСК и электродов (некоторое несогласие с /86, 117/), но тенденция, несомненно, правильная и определяется она образованием механических напряжений перпендикулярно направлению электрического поля. В результате затрудняются 90-градусные переориентации доменов (замещаются 180-градусными процессами) и увеличивается пропускание переключаемых областей в ЭД-состоянии (в ЭП-состоянии оно практически не изменяется с уменьшением S), следовательно, снижается контрастность. Интересно, что сам уровень контрастности (как и деформации) в пределах переключенной области весьма однородный. Практически нет данных о поведении быстрого действия в аналогичных условиях, но, очевидно, и оно уменьшится с уменьшением S . Такая тенденция имеет место при переходе ТД \rightarrow ЭП-состояние /117/. Не исследован еще один фактор - эластичное и емкостное взаимодействие отдельных областей ЭОСК уже в реальном матричном исполнении конкретного устройства.

О возможностях изучения природы ЭУР в ЭОСК при помощи измерения фототоков сообщается в /122/. Первые результаты по созданию волноводных модуляторов на основе ЭОСК (ЦТСП 9/65/35; $\alpha = 200 \text{ мкм}$) приводятся в /60, 123/: управляющее напряжение 120-130 В, быстродействие до 0,2 мГц. Указывается на относительно низкую энергетичность и простую технологию изготовления волноводных модуляторов на основе ЭОСК, нацелена их использование в качестве линейных формирователей страни.

Новый метод записи информации для гибридных структур типа "semipic" с целью предотвращения паразитных наводок в неосвещенных областях предложен в /124/. Амплитуда и длительность используемых биполярных импульсов выбирается из расчета, чтобы индуцированные положительные и отрицательные заряды в неосвещенных областях полностью

компенсировались во время каждого повторяющегося цикла записи. Некоторые параметры устройства: диаметр пластинки ЭОСК - 20 мм; $d = 350$ мкм; фотопроводник - PVK, модифицированный тринитрофлуореноном; электроды - полупрозрачный слой Cr-Au; управляющее напряжение 500 В; частота перезаписи 100 Гц; запись - оптическая, при помощи He-Ne-лазера (5 мВт). Возможны одновременная запись и проецирование (вольфрамовой лампой; 40 Вт) изображения на экран; контрастность 8:1; разрешающая способность 8 лин/мм. Область применения устройства - отображение информации (дисплеи). Устройство отображения (к тому же цветное) на основе структуры ЭОСК-ФПП предлагается также в /113/; используемый эффект - ЭУР.

В целях повышения контрастности устройств, работающих на основе ЭУР, сотрудниками фирмы "Hitachi" (А.Кумадой и др.) был использован материал в области морфотропно-границы (МГФ) между нерассеивающей антисегнетоэлектрической (АСЭ) и рассеивающей сегнетоэлектрической фазами (см. напр., /77/, обзор /30/). Переход из одной фазы в другую осуществляется при помощи E , причем оба конечные состояния (СЭ и АСЭ) являются стабильными. Гибридные устройства, созданные на этом эффекте (название "ferroelectric") характеризуются потенциальными возможностями использования для оптической обработки и отображения информации /77/, в том числе и в ксерографии /179/. Краткие данные об устройстве /77/: оптимальный материал - крупнозернистая (> 10 мкм) ЭОСК состава ЦТСИ 7,6/70/30 ($d = 200$ мкм); фотопроводник - PVK; прозрачные электроды - ITO (сопротивление 5 Ом/кв); светопропускание $\approx 80\%$ (см. раздел П.1.4.: ITO использовано и в качестве просветляющего слоя); управляющее напряжение: +120 и -50 В; скорость записи и стирания кадра - 0,1 с; контрастность - 20-100:1. Кстати, в другой работе /125/ дается эмпирическая формула (отношение светопропускания пластинки ЭОСК в АСЭ-фазе к светопропусканию в СЭ-фазе) для контрастности K в зависимости от размера зерна ρ и длины волны λ :

$$K = \rho^{5,46} \cdot 10^7 / \lambda^2 ;$$

формула действительна для конкретного состава ЦТСЛ 7,6/70/30 (ПН, СО-сырье) при $\alpha = 200$ мкм и $\rho \gg 2$ мкм. Последнее условие задается потому, что при $\rho \leq 2$ мкм СК становится практически нерассеивающей также и в СЭ-состоянии (согласуется с известными представлениями об отсутствии рассеивания света в мелкозернистой ЭОСК). Как видно из формулы, K повышается с увеличением ρ и уменьшением λ . Сотрудниками фирмы "Hitachi" изучалась также зависимость между светопропусканием и степенью искажения кристаллической решетки в керамике ЦТСЛ X/Y/1-Y в области МЭГ между АСЭ- и СЭ-фазами ($2,25 < X < 7,80$; $70 < Y < 91,3$) /126/. Керамика была практически беспористой; диаметр зерна 1,9-2,6 мкм. По рентгеноструктурным измерениям установлено, что в ТД-состоянии ЦТСЛ вблизи морфотропной АСЭ-СЭ-границы находится в псевдотетрагональной фазе (аналогично АСЭ_β-состоянию в $(Pb,Zr)TiO_3$ и $(Pb,Sr)ZrO_3$). С увеличением искажения тетрагональной решетки светопропускание \bar{I} образцов линейно уменьшается. Отсюда вывод, что рассеяние света в ЭОСК (конечно, высокого качества и однородности) определяется главным образом градиентом n на границах доменов и зерен, что согласуется с представлениями, уже ранее полученными рядом авторов при исследовании системы ЦТСЛ X/65/35 (см., напр. обзор /30/ и настоящую статью).

В новейшей работе Кумады и др. /127/ демонстрируется еще один способ использования ЭОСК-композиций в области МЭГ между АСЭ- и СЭ-фазами. Для создания отображающего устройства с матричной электрической адресацией применяется индуцированный полем обратимый ФП (АСЭ \rightleftharpoons СЭ) в керамике состава ЦТСЛ 7,9/70/30 ($\alpha = 200$ мкм; диаметр зерна - больше 12 мкм; электроды - ИТО). При наложении $E = 7$ кВ/см осуществляется переход АСЭ \rightarrow СЭ-состояние; последнее стабильно лишь под $E \geq 4$ кВ/см; в противном случае имеет место обратный переход в АСЭ-фазу. Обратная величина времени переключения t (СЭ \rightarrow АСЭ \rightarrow СЭ \rightarrow) зависит от амплитуды

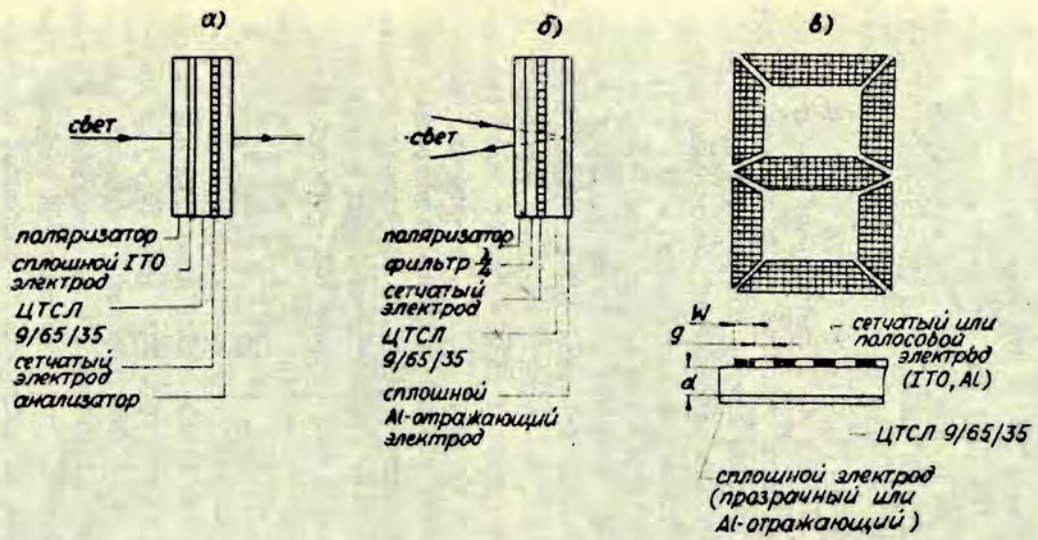
поля E по эмпирическому закону $1/t \sim E^{10}$; столь высокая нелинейность достаточна для предотвращения паразитных наводок при матричной адресации. Возможно также получение шкалы серых тонов (16 градаций) при регулировании соотношения объемного фазового состава (АСЭ-СЭ) управлением величины интегрального тока через определенный элемент. Последнее осуществимо ввиду одинаковости рассеивающих свойств для ЦТСЛ 7,9/70/30 в ЭД- и ТД-состояниях (в случае, напр., ЦТСЛ 7-8/65/35 это не так, см. настоящий раздел выше). В заключение некоторые параметры устройства: диаметр керамического диска - 40 мм; число элементов в матрице - 30x30; выборка - построчная; стирание - покадровое ($t = 60$ мкс); быстродействие - 15 кадров в секунду. Кстати, построчная выборка может быть использована и для формирователей страниц при голографической записи информации; необходимо только особая конструкция запоминающего устройства (для расщепления луча лазера используется специальная голограмма).

2.3. Деполаризация рассеянного света

Деполаризация рассеянного света (ДРС) в режиме продольного эффекта является интересным как с точки зрения физики, так и практического использования свойств ЭОСК, обладающей квадратичным ЭО-эффектом (напр., ЦТСЛ 9,65/35). Настоящий эффект следует отличать от ЭУР в ЭОСК, обладающей "ЭО-памятью" (см. раздел 2.2.), когда под воздействием поля меняется угловое распределение интенсивности прошедшего через керамику света. В случае "квадратичной" керамики вышеупомянутый профиль практически не изменится (90% прошедшего света попадает в 4-градусную апертуру /107/). Однако свет, проходящий через материал, многократно рассеивается и деполаризуется на границах индуцированных СЭ-образований (доменов) и зёрен (ввиду отсутствия стопроцентной ориентации доменов в направлении поля E). О уве-

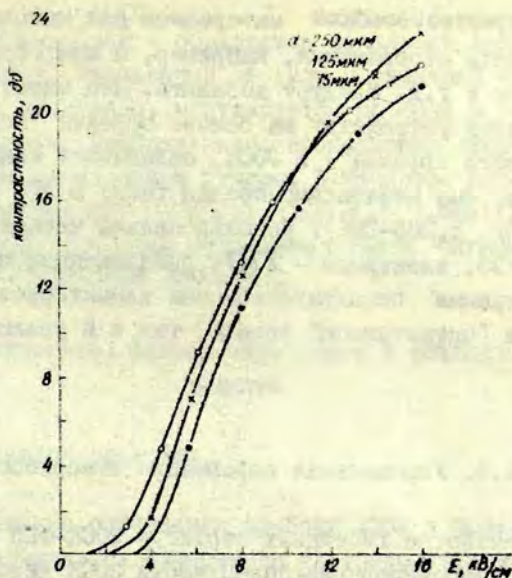
личением E интенсивность деполаризованного света возрастает (увеличивается различие n на доменных стенках) и в дальнейшем насыщается с насыщением поляризации.

Комбинация эффектов ДРС и ЭУД успешно использована Лендом и Смитом /107,128,129/ при создании сегментных индикаторов (дисплеев) на основе ЭОСК (так называемый эффект "косого поля"). На одну из плоскостей ОК-пластинки (ЦТМ 9/65/35; размер зерна 2-4 мкм) наносится оплошной прозрачный электрод ITO (см.рис.12,а), на другую сетчатый или полосовой электрод (ITO или Al) специальной конфигурации (рис.12,в). Потом пластинка ставится между скрещенными поляроидами из расчета, чтобы вектор поляризации света был под углом 45° относительно направления электродных полосок w . Оптимальная геометрия электродов: $w:g = 1:1$; $w:d \geq 1$. При работе на отражение конфигурация устройства несколько видоизменена: оплошной электрод является отражающим (Al), и дополнительно вводится $\lambda/4$ пластинка (рис.12,б). После подачи напряжения, во-первых, на краях сегментных электродов образуется градиент поля - "косое поле" (аналогично случаю "краевого эффекта" /112/), во-вторых, области непосредственно между верхних и нижних электродами работают в режиме продольного эффекта. В результате образующийся поперечный компонент эффективного поля индуцирует $\Delta n \sim E^2$ в плоскости пластинки (эффект ЭУД), а продольным компонентом обуславливается эффект ДРС. Первый эффект преобладает в тонких пластинках, второй - в более толстых, и в конечном счете получается, что контрастность практически не зависит от толщины используемой пластинки при заданной интенсивности электрического поля (рис.13). При дальнейшем уменьшении d до 25 мкм (керамика предварительно при помощи специального оптического клея крепится к стеклянной подложке и доводится до вышеупомянутой толщины; ЭО-параметры меняются мало по сравнению со свободной пластинкой /6/) при напряжении 20-30 В можно создать контрастность до 10 дБ и при 40-60 В - 20 дБ /128/. Некоторые другие дан-



Р и с. 12. Конфигурация устройства, работающего в режиме "косого поля" /128/:

а) в проходящем свете, б) в отраженном свете, в) геометрия электродов.



Р и с. 13. Контрастность в зависимости от интенсивности электрического поля для СК пластинок состава ЦТСИ 9,2/65/35 при трех различных толщинах /128/; ITO -электроды ($W = g = 250$ мкм); апертура детектора - 12° .

ные об устройстве: оптические потери в "открытом" состоянии - около 8 дБ (использованы ITO-электроды) - пути уменьшения потерь - дальнейшее уменьшение d и применение просветляющих слоев; быстродействие - около 50 мкс; наличие "квази-памяти" (десятки часов), т.е. не требуется дополнительной энергии при продолжительной демонстрации информации; параметры устройства мало меняются до 10^{11} циклов переключения. Совокупность характеристик (высокая контрастность, относительно выгодная энергетика, быстродействие, продолжительность эксплуатации) делает ЭОСК, работающую в режиме "косого поля" (особенно в отраженном свете, как на рис.

12, б) конкурентоспособным материалом для использования в ряде устройств отображения, например, в микрокомпьютерах, ручных часах и т.д. Следует добавить, что макет, в принципе аналогичный устройству на основе эффекта "косого поля" (или "краевого эффекта") в ЭОСК, обладающей квадратичным ЭО-эффектом, был независимо создан также в ЛГУ им.П.Стучки (см. /30/, с.285-286). Использовалась керамика состава ЦТЛ 10/65/35, электроды - *ITO*. Предложенный макет с удовлетворительными эксплуатационными характеристиками работал как в "оперативном" режиме, так и в режиме "квазипамяти".

2.4. Управляемая деформация поверхности

Из семейства гибридных структур ЭОСК-ФЭИ на основе локального деформирования поверхности ЭОСК действует устройство, названное "fericon" (более подробно см. в /1, 30, 107/). В /100/ показана возможность эффективной модуляции света за счет обратного пьезоэффекта (ЦТЛ 8/65/35; $d = 100$ пм; на пластинку с обеих сторон нанесены непрозрачные *Ag*-электроды; пластинка приклеена к массивной подставке, а свободная сторона использована в качестве зеркала в одном из плеч интерферометра Майкельсона; источник света - одномодовый *He-Ne* -лазер). При $E = 10$ кВ/см изменение фазы света составило $1,75\pi$ (d менялось на $2,5\pi$ пм). Настоящий эффект предполагается использовать в фазовых УТ.

Интересные результаты по исследованию пространственной модуляции когерентного света на основе обратного пьезоэффекта представлены в работах /130, 131/. СК-пластинка бомбардируется электронным пучком, промодулированным соответствующим сигналом. Присходит эффективная зарядка поверхности керамики за счет вторичной электронной эмиссии, и созданный зарядовый рельеф содержит информацию, которую требуется ввести в световой пучок. В результате пьезоэффекта

керамика деформируется - образуется локальный геометрический рельеф. Свет, отраженный от (или проходящий через) деформированной пластинки, модулируется по фазе в соответствии с записанным изображением; изображение стирается расфокусированным электронным пучком. В качестве материала использован состав ЦТС-19 ($S = 20 \times 20 \text{ мм}$; $d = 0,2-3 \text{ мм}$)/130/, ЦТС-23 и ЦТСЛ 8/35/35/135/ (здесь приводятся также частотно-контрастные характеристики элемента).

2.5. Оптические, фотоэлектрические и фотооптические свойства

2.5.1. Оптические свойства

Исследование оптических свойств ЭОСК в большинстве случаев ограничивается измерением светопропускания пластинок при заданной (обычно $\lambda = 6328 \text{ \AA}$) длине волны. В ряде работ приводятся спектральные кривые светопропускания, а также эллипсоиды рассеяния (в зависимости от состава ЭОСК, диаметра зерен, фазовой структуры) (см. наст. обзор, также /1, 3, 4, 29, 30, 125, 126/).

Киркби /132/ исследовал спектральную зависимость коэффициента преломления n и коэффициента поглощения α ($\lambda = 400-700 \text{ нм}$) для ЦТСЛ X/65/35 ($X = 0-11$). Результаты проанализированы на основе теории Дидоменико-Уэмпла. Авторами работ /133, 134/ расширен спектральный диапазон ($\lambda < 400 \text{ нм}$) и диапазон измеренных величин α , исследованы также зависимости $\alpha(T)$. Объект изучения - ЭОСК состава ЦТСЛ X/65/35 ($X = 8-10$). Спектры поглощения в области до $\alpha = 400 \text{ см}^{-1}$ не описываются правилом Урбаха; в области ФН не проявляются аномалии в зависимостях $\alpha(T)$ и $E_g(T)$; основные параметры модели Дидоменико-Уэмпла для ЦТСЛ по величине близки к другим содержащим свинец сегнетоэлектрикам типа ABO_3 . В /134/ впервые исследована рентгено- и фотолуминесценция в ЦТСЛ. В интервале 1,8-2,2 эВ обнаруживается четко выражен-

ная полоса рентгенолюминесценции, которая обусловлена отступлением от стехиометрического состава и наличием неконтролируемых примесей.

Зависимость $n(T)$ для ЦТСМ 8/65/35 рассмотрена в /135/. Показано, что n слабо меняется с температурой (от 2,51 до 2,54 при изменении T от 20 до 600° С) и в области ФП не проявляются аномалии в поведении $n(T)$, характерные в общем случае для сегнетоэлектриков. Аналогичный результат получен Звиргздом /136/: n определялся по методу угла Брюстера (в /135/ использовался метод минимального отклонения, т.е. измерения выполнялись на керамической призме соответствующих геометрических размеров). В /135, 136/ обнаружено отступление кривой $n(T)$ от линейного закона (уменьшение значений n) вплоть до температуры 300° С, т.е. примерно на 150° выше T_c . Последнее свидетельствует о наличии поляризованных микрообластей в материале в вышеупомянутом интервале температур выше T_c (очевидно они существуют и ниже T_c). С большей вероятностью эти области определяются вакансиями и "нарушениями" структуры материала в объеме порядка несколько элементарных ячеек (такая модель в качестве одного из предполагаемых объяснений выдвигается и в /135/), а не флуктуациями состава (концепцией, часто встречающейся при объяснении природы размытых ФП в ЦТСМ — более подробно см. разд. 2.6. данного обзора и статью Штернберг А.Р. и др. в настоящем сборнике трудов). Сказанное дополнительно подтверждается результатами измерений на керамических твердых растворах $(Ba, Pb)TiO_3$, $(Ba, Sr)TiO_3$ и $Ba(Ti, Zr)O_3$ /136/, для которых отклонение $n(T)$ от линейного закона не наблюдалось.

Спектральные (в диапазоне $\lambda = 400-750$ нм) и температурные (в диапазоне $T = 25-150^\circ$ С) зависимости n для семейства керамических образцов ЦТСМ, полученные при помощи метода минимального отклонения приводятся в новейшей работе Течера /6/. Качественно результаты и их интерпретация не отличаются от данных в ранее опубликованных работах

/I32-I36/, однако обнаруживается количественное разногласие. Причиной этого являются измеренные Течером значения n , которые более высокие (в среднем на 0,05), чем значения из /I32-I34, I36/, т.е. полученные использованием метода отражения /I32-I34/ или угла Брюстера /I36/. Пониженные значения n . Течер получает также из эллипсометрических измерений на боковых поверхностях призмы и приходит к интересному заключению о наличии некоторого поверхностного слоя с низким n в исследуемой керамике. Природа этого слоя пока не установлена; весьма приблизительный модельный расчет дает его толщину около 5-11 нм и n около 1,8-2,1. Возможными причинами возникновения слоя автор /6/ выдвигает повреждение поверхности при полировании, уход PbO при отжиге образцов и механизмы, предполагаемые для объяснения природы приповерхностных слоев монокристаллов $BaTiO_3$. Следует указать, что именно первые два метода обработки керамики были использованы в /60/ для создания градиента n на поверхности материала при изготовлении оптических волноводов.

2.5.2. Фотопроводимость, фотовольтаический и фотохромный эффекты

Изучение фотопроводимости и фотовольтаического эффекта (фото-з.д.с.) в ЭОСК интересно не только само по себе, но является также инструментом исследования природы эффекта фоторефракции в СК (см. раздел 2.5.3). В /I37, I38/ сообщается об изучении фотопроводимости ($\lambda = 300-500$ нм) в зависимости от напряженности поля, интенсивности освещения и температуры в ЦТСЛ X/65/35 ($X = 8-10$). Спектральная зависимость фототока имеет максимум в ближней УФ-области - корреляция с кривой $(1 - e^{-\alpha d})$. Температурные и люксамперные характеристики этого максимума объясняются моделью Роуза для широкозонных полупроводников с большой концентрацией локальных энергетических уровней в запрещенной зоне; изменения обуславливаются соответственным из-

менением времени жизни носителей. Особенности кривых фототока короткого замыкания и вольт-амперных характеристик свидетельствуют, что при сильном освещении в ЭОСК образуется внутреннее поле $E_{\delta n}$, противоположное внешнему поляризованному полю. $E_{\delta n}$, в свою очередь (как будет показано в разделе 2.5.3), определяет наличие эффекта ФР в материале. Отсутствие аномального поведения фотопроводимости в области ФП объясняется сильным размытием последнего в ЦТСЛ. Результаты дальнейших исследований кинетики установления и температурных зависимостей фототока приводятся в /139/ и в отдельных статьях настоящего сборника; фотопроводимость изучалась в комплексе с исследованием эффекта ФР.

Фотовольтаический эффект и фототок в ряде СК-материалов, в том числе и в ЦТСЛ, исследовались Броди (см. /140, 141). Величина фото-э.д.с. в керамике является аномально высокой и зависит от состава и размера зерен ρ материала (наибольшее значение - 1500 В - получено на образце состава ЦТСЛ 7/65/35 ($\rho \approx 3$ мкм) длиной 1 см). Увеличение фото-э.д.с. с уменьшением ρ (ростом количества зерен) и с увеличением длины образца указывает, что столь высокие значения фото-э.д.с. обусловлены суммированием фото-э.д.с. отдельных зерен. Последние, в свою очередь, зависят от величины $R_{ост}$ (для описания эффекта введена модель связанных зарядовых слоев на поверхности кристаллитов). Изучались также зависимости фото-э.д.с., фототока и фототока короткого замыкания от интенсивности и длины волны воздействующего излучения и температуры образца. Об исследовании фотовольтаического эффекта сообщается и в работе /122/.

В настоящем подразделе уместно рассмотреть гибридное устройство ЭОСК-ФПН нового типа ("gerim") для запоминания информации, которое предложено Мисероном и др. /142/. На пластинку крупнозернистой СК состава ЦТСЛ 7/65/35 толщиной 200 мкм и диаметром образца 20 мм с обеих сторон наносится Se-Ge-слой толщиной 0,8 мкм и полупрозрачные Au-электроды. Система приводится в исходное состояние прило-

жением +200 В и одновременным освещением белым светом мощностью 100 Вт ($t = 1$ с). Потом при -50 В и тех же прочих условиях на сендвидже проецируется записываемое изображение (контрастность 3:1). Считывание осуществляется сканированием поверхности образца Ar-лазером (мощность 30 мВт, диаметр пучка 50 мкм) при помощи дефлектора 100x100 позиций и измерением фототока (состоит из трех компонентов - истинного фототока, пиротока и тока объемного заряда) при нулевом внешнем поле. Фототоком управляется интенсивность электронного луча осциллоскопа, и при синхронизации последнего с дефлектором на экране получают записанное в ЭОСК изображение. Время считывания одной точки 5-20 мкс.

Группой японских ученых продолжено исследование фотохромного эффекта в ЭОСК состава ЦТСЛ, модифицированного Fe /I4/. Образцы облучались Хе-лампой мощностью 500 Вт в интервале $\lambda = 320-510$ нм. Спектры облученных образцов характеризуются размытым максимумом в области 520 нм, при этом изменение оптической плотности ΔD зависит не только от уровня модифицирования (до 0,3 мол.% Fe_2O_3) керамики, но и от прозрачности исходной пластинки. Так, для менее прозрачной СК состава ЦТСЛ 5/50/50 (около 3% при 520 нм) $\Delta D \approx 0,7$, а для ЦТСЛ 9/50/50 ($\approx 15\%$) - $\Delta D < 0,2$. ΔD зависит (увеличивается) также от интенсивности и времени облучения ($\Delta D \approx 0,7$ достигнуто при 1,1 мВт/см² за несколько сотен секунд) и увеличивается с толщиной образца (здесь около 1 мм). Индуцированное окрашенное состояние относительно стабильно при $T = 20^\circ$ С (в темноте оно сохраняется больше двух лет). Возвращение образца в исходное состояние осуществляется термическим стиранием (несколько минут при $T = 200^\circ$ С). Для объяснения эффекта применена модель переноса зарядов на основе фотоиндуцированного перехода $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{4+} + e^-$. Указав на термическую стабильность (долговременную память) окрашенного состояния, авторы полагают использовать настоящий эффект в дисплеях с памятью, но остальные параметры такого устройства на данном этапе ис-

следований (медленная запись, термический способ стирания, низкая оптическая эффективность, небольшая контрастность) делают его конкурентоспособность проблематичной.

2.5.3. Фоторефракция

Другим эффектом, на основе которого можно осуществить оптическую запись (в том числе объемных фазовых голограмм) в ЭО-материалах, является фоторефракция (ФР) - оптически индуцированное изменение Δn . Для объяснения физического механизма явления в ЭО-монокристаллах предложено (Чен, Джонстон, Амодей-Стеблер, Кинг, Гласс, Мишерон, Фридкин, Одулов-Соскин, Малиновский, Шварц, Чанусо и др.) ряд моделей (подробнее см. оригинальные работы и обзоры, напр., /143/, также и /144, 145/). Не мало работ посвящено и вопросам оптических регистрирующих сред /145-147/, основными требованиями к которым являются реверсивность (количество циклов $> 10^{10}$) при скорости записи-стирания $10^{-6}-10^{-5}$ с; чувствительность $10^{-4}-10^{-5}$ Дж/см²; высокая дифракционная эффективность η и разрешающая способность ($2-3 \cdot 10^4$ лин./мм). ЭО-монокристаллы (*LiNbO₃* модифицированный *Fe*, *Rh* и другими добавками, *LiTaO₃*, *SBN*, *КТН*), при использовании эффекта ФР в них, следует отнести к числу самых перспективных сред, хотя материала, одновременно удовлетворяющего всем вышеупомянутым требованиям, пока не существует. Не устраивает малое быстроедействие при стирании информации (доли секунд и больше) и чувствительность при записи (около 1-10 мДж/см²). Относительно улучшения последнего параметра интересна работа /148/, в которой сообщается, что для записи голограммы с $\eta = 1\%$ при $\lambda = 514$ нм в кристаллах *Bi₁₂SiO₂₀* и *Bi₁₂GeO₂₀* необходимо лишь 300 мкДж/см² (одновременно к кристаллу приложено поперечное поле 9 кВ/см), т.е. чувствительность уже близка к чувствительности фотопластинок. *Bi₁₂SiO₂₀* и *Bi₁₂GeO₂₀*-кубические кристаллы, обладающие линейным ЭО-эффектом и

известные по использованию в ЭО-устройствах отображения (типа ПРОМ). Следует добавить, что эффект ФР весьма интенсивно изучается в ряде научных центров СССР (гг. Москва, Новосибирск, Ленинград, Киев, Рига)^{*}.

Эффект ФР в ЭОСК состава ЦТСЛ 9-10/65/35 имеет некоторую аналогию с ФР в $Bi_{12}GeO_{20}$ в аспекте необходимости одновременного воздействия электрическим полем и световым излучением и использования поперечного ЭО-эффекта. Отличие в том, что в ЭОСК имеет место квадратичный эффект (в $Bi_{12}GeO_{20}$ линейный) и ЭОСК имеет намного меньшую чувствительность - несколько десятков Дж/см² ($\lambda = 488$ нм; 514 нм), для сравнения вспомним, что чувствительность гибридных структур ЭОСК-ФПН составляет около 10 мДж/см². Результаты начального цикла исследований ФР в ЭОСК обобщены в статье пионеров в этой области (1972 г.) сотрудников фирмы "Thomson-CSF" /149/. Использовались СК-пластинки состава ЦТСЛ 9/65/35 толщиной 350 мкм; диаметр площади записи голограммы 500 мкм ($\lambda = 488$ нм); поле при записи $E_3 = 4,45$ кВ/см; плотность светового потока до 10 Дж/см²; продолжительность записи около минуты; расстояние между линиями в голограмме 5 мкм (около 200 лин./мм). При считывании ($\lambda = 633$ нм) можно электрически управлять дифракционной эффективностью голограммы при помощи поля считывания ($E_{сч}$). Если $E_{сч}$ равно экранирующему полю, тогда $\eta = 0$, а если, например, $E_{сч} = -E_3$, то η возрастает несколько раз до $> 15\%$. На основе эффекта ФР в ЭОСК можно записывать и дискретную информацию, а также провести отдельные логические операции с записанными точками; точки диаметром 30 мкм записываются Ar-лазером ($\lambda = 488$ нм) мощностью 1,5 мВт за время порядка секунды (см. /149/, обзор /30/). Эффект ФР в ЭОСК объясняется на основе следующих соображений. Фотоиндуцированные электроны дрейфуют под воздействием внешнего или внутреннего электрического поля. В результате образуется поле объемного заряда, вызывающее локальные изменения Δn вследствие квадратичного ЭО-эффекта /149/.

* О новейших результатах см. в журналах "Автометрия", 1976, 4; "Изв. АН СССР", Сер. физ., 1977, вып. 41, № 4.

По аналогии с монокристаллами $LiNbO_3$ была сделана попытка /15/ повысить чувствительность ЭОСК при помощи введения ионов переходных металлов (Fe до 0,1 ат.%). Эксперимент не имел положительного исхода, однако было установлено повышение чувствительности материала с увеличением содержания La^{3+} или Bi^{3+} в керамике. При помощи телевизионной техники был изучен геометрический профиль фотоиндуцированного изменения Δn в зависимости от внешних электрических и оптических воздействий. Определено, что за эффект ФР ответственна фотопроводимость материала и фотоносителями являются положительно заряженные частицы (не электроны) с длиной дрейфа 0,8 мкм; наиболее вероятным источником носителей является гетеровалентная субституция $La^{3+} \rightarrow Pb^{2+}$. Проблема дальнейшего изучения механизма ФР в ЭОСК и возможностям увеличения фоточувствительности материала посвящена также работа /16/. Использовалась ЭОСК высокой химической чистоты и оптической однородности (состав ЦТСЛ 9/65/35; ХС-сырье; П в O_2). Дополнительно на отдельных образцах было проведена модифицирование 0,5-2,0 ат.% Nd , Fe , Sm , Ce ; исследовался также гафнат-титанат свинца, модифицированный лантаном. В качестве экспериментального метода применялась голографическая интерферометрия ($\lambda = 614$ нм); управляющие поля на образец до 10 кВ/см. Модифицирование, как и в /15/, не привело к увеличению чувствительности (необходимы десятки Дж/см²). В качестве объяснения предлагается следующая модель. Уже в немодифицированной СК имеется очень большое количество неглубоких ловушек с небольшим временем захвата, которые даже препятствуют потоку электронов и перераспределению заряда. Следовательно, модифицирование (искусственное введение дополнительных дефектов - ловушек) только усиливает упомянутое отрицательное воздействие и, по мнению авторов, настоящий путь не позволит повысить чувствительность ЭОСК. Последний вывод все-таки следует считать преждевременным и дискуссионным, так как испытано лишь несколько модификаторов и не изучены спектраль-

ные (особенно для $\lambda < 514$ нм) и температурные зависимости чувствительности эффекта ФР для "чистых" и модифицированных материалов.

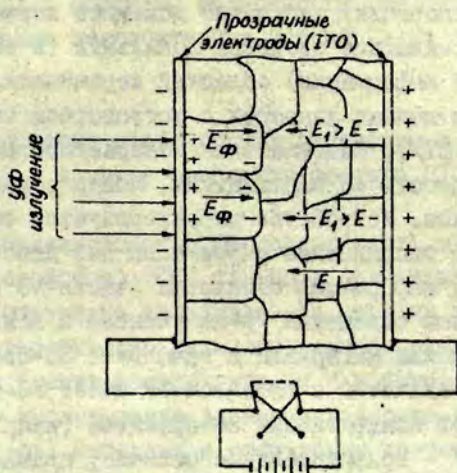
Изучение эффекта ФР в ЭОСК в ЛГУ им. П. Стучки было начато в 1974 году /30/. В дальнейшем эксперимент ставился в комплексном исследовании индуцированного Δn (а также измерении полей объемного заряда) и переходных фототоков при образовании ФР /139/. Установлено, что поле объемного заряда только частично компенсирует внешнее поле. Исследованы зависимости величины индуцированного Δn , времени его установления и величины фототока от интенсивности освещения и соотношения геометрических размеров освещенной и неосвещенной областей. Результаты последних экспериментов по изучению чувствительности фототока в зависимости от состава ЭОСК и температуры проводятся в отдельных статьях настоящего сборника. Далее конкретизируется также модель объемного заряда для качественного объяснения ФР в ЭОСК, которая впервые рассматривалась в работе /139/.

Возможность записи голограмм в ЭОСК на основе эффекта ФР в целях использования в устройствах оптической памяти запатентована /150/. Применен состав ЦГСИ 9/65/35; $d = 100$ мкм; E - около 10 кВ/см. Неожиданно низка мощность записывающего светового излучения (несколько милливатт в синей и зеленой области спектра); длительность экспозиции, к сожалению, не приводится. Задается также относительно повышенная разрешающая способность - больше 1000 лин./мм, к тому же автор полагает, что дальнейшее ее увеличение ограничено не самой камеркой, а использованными в оптической системе линзами.

В заключение отметим, что изучением ФР в ЭОСК начали заниматься также японские ученые /151/.

2.5.4. Фотосегнетоэлектрический эффект

В одной из новейших разработок сотрудников "Sandia Labv." (Ленд, Пирси /1,68/) для оптической записи и запоминания информации на основе ЭОСК предлагается новый, так называемый фотосегнетоэлектрический (ФС) эффект. Настоящий принцип занимает некоторое особое положение в плане удачного сочетания элементов и одновременного упрощения, а также улучшения параметров устройства по отношению к ранее известным гибридным структурным СЭ-ФП и непосредственному использованию эффекта ФР. Серьезным недостатком гибридных структур, в которых в большинстве случаев используется органический фотопроводник типа *PVK* /1,3,30,68,107/, является невысокое быстродействие (несколько секунд). Его можно увеличить (до десятков миллисекунд) применением слоев *CdS*, *ZnCdS*, однако нанесение качественных слоев вышеупомянутого состава с заданными и воспроизводимыми свойствами на ЭОСК технологически относительно сложно и дорого. В /1,68/ необходимость в наличии фотослоя отпадает, хотя формально он сохраняется и его функции выполняет приповерхностный слой самой ЭОСК (см. ниже). На крупнозернистую керамику ($\rho \approx 5$ мкм) состава ЦТСЛ 7/65/35 ($\alpha = 200-300$ мкм) напыляются низкоомные (около 5 Ом/кв) прозрачные электроды типа *ITO* (рис.14). Малое сопротивление электродов необходимо в целях уменьшения механических напряжений при переключении, а также для увеличения быстродействия и улучшения качества изображения (особенно шкалы серых тонов). Перед записью информации сегнетокерамика приводится в ЭП-состояние, потом полярность поля меняется и подается напряжение меньше коэрцитивного. Одновременно с последним на структуру при помощи ультрафиолетового (УФ) излучения (интенсивность излучения 15-50 мВт/см², время экспозиции около 1 с) проецируется выбранное изображение. Длина волны излучения выбирается близко к области фундаментального поглощения ЭОСК ($\lambda = 365$ нм), где, кстати, наблюдается и



В и с. 14. Схематическое отображение механизма запоминания информации в ЭОСК на основе ФС-эффекта /68/.

максимум фототока для образцов /137, 138/. Осуществляется оптическая генерация носителей в приповерхностной области СК-пластинки, перенос и накопление этих зарядов на неоднородностях близ поверхностного слоя (весьма вероятно накопление заряда на границах зерен), сопровождающийся образованием поля объемного заряда E_{ϕ} . Механизм настоящего явления имеет большое сходство с природой эффекта ФР, но есть и отличительные черты: во-первых, ФС-эффект является эффектом поверхностным ввиду сильного поглощения УФ-излучения керамикой, во-вторых, ЭОСК работает в режиме продольного эффекта ЗУР (а не поперечного эффекта ЗУД), хотя и в ЭОСК возможно также оптически индуцированное изменение рассеяния света в объеме (/30/ с.130). В результате в освещенных областях увеличивается эффективное поле E_1 в объеме

образца - $E_1 > E$ (см. рис. 14), осуществляются (в зависимости от величины экспозиции) частичные доменные переориентации и меняются рассеивающие свойства локальных (в зависимости от проецируемой информации) областей керамической пластинки (в последнем полная аналогия с устройством типа "ceramic") (/1,30,107/). Максимальная контрастность 100:1, разрешающая способность 40 пар.лин./мм, можно воспроизводить шкалу серых тонов. Устройство характеризуется свойством долговременного запоминания информации без дополнительных потерь энергии, информация стирается (частично или полностью) при одновременном освещении УФ-излучением и приложении поля для приведения материала в начальное ЭП-состояние.

Большую аналогию с эффектом ФР имеет ФС-эффект в ЭОСК, обладающей квадратичным ЭО-эффектом (напр., ЦТСЛ 9/65/35 /1,68/ - принципиальное отличие, правда, сохраняется в "приповерхностном" характере последнего). На СК-пластинку наносится система гребенчатообразных электродов: осуществляется режим поперечного ЭО-эффекта (ЭОСК приводится в состояние "полуволнового пропускания"). При освещении УФ-излучением поле в зазоре между электродами уменьшается и Δn в объеме пластинки модулируется соответственно проецируемому изображению. После отключения поля информация запоминается в течение несколько дней на основе "квази-памяти". Устройство обладает способностью отображения шкалы серых тонов (для этого требуется дополнительное модулирование частотой 60-80 пар.лин./мм - проецируемого изображения при помощи специального устройства. Остальные параметры прибора не приводятся.

В дальнейшем авторы /1,68/ полагают уменьшить ширину запрещенной зоны для поверхностного слоя керамики при помощи ионной имплантации или диффузии соответствующих примесей. При этом оптические (светопропускание) и ЭО-свойства ЭОСК как объемного материала в целом не должны меняться существенно. В результате вышепредлагаемые устройства намечается использовать для записи информации не только УФ-излучением, но и видимым светом.

В табл.4 обобщены возможности создания и основные параметры самых перспективных устройств на основе ЭОСК.

2.6. О некоторых особенностях структуры и фазовых переходов в сегнетокерамике состава ЦТСЛ

Проанализированные ЭО-характеристики (как и другие физические свойства) ЭОСК сильно и принципиально зависят от фазовой структуры материала. На сегодня можно считать, что после относительно длинного периода экспериментирования прямыми (рентгеноструктурными и оптическими) и косвенными (через исследование зависимостей ряда других физических параметров) методами и обсуждения полученных результатов (в отдельных случаях и противоречивых) с весьма большой достоверностью на "рентгенографическом" уровне, определена фазовая структура ЭОСК состава ЦТСЛ в области МФТ между ромбоэдрической R и тетрагональной T фазами (более подробно см. ниже). Однако идеи о причинах и микроскопическом механизме размытого ФП пока находится на уровне гипотез.

Не возвращаясь к более ранним работам в этой области, в том числе Мейтцлера, О'Брайена /188/ (полиморфизм, пьезоэлектричество), Карла, Гейзена /189/ (квазисегнетоэлектричество), анализ напр., в /30/, остановимся на очень интересном цикле исследований, проведенном сотрудниками фирмы "Mullard Research Labs." Кивом, Эннисом, Байем и Симпсоном. Изучались составы ЦТСЛ 8/65/35 и ЦТСЛ 9/65/35, полученные на основе как СО-, так и ХС-сырья /152/. Исследовался ряд параметров: $P(T)$, $P(T)$ под полем смещения (до 10 кВ/см), петли гистерезиса, $\epsilon(T)$ для образцов в ТД-, ЭП- и ЭД-состояниях, $\epsilon(T)$ под смещающим полем (10 кВ/см), рассеяние света в зависимости от E и T ; проводился дифференциальный термический анализ (ДТА). Полученные результаты интерпретируются на основе двухфазной модели. Фаза O_c

Таблица 4

Возможности создания и основные параметры перспективнейших устройств на основе ЭОСК *

Используемый эффект	Способ адресации	Параметры устройств						Примечания	Литература
		Материал; ρ	$U; E;$ $d \cdot \lambda$	Контрастность	$L; D; k$	Быстродействие (сек)	$H;$ η		
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I. Управляемое двуупреломление а) поперечный квадратичный эффект	Электрический, индивидуальный	ЦТСЛ 9/65/35; СО; ГП в O_2 ; $\rho \approx 6$	$E = 10$ $d = 250$ $\lambda = 633$	-	$D = 23$	$2 \cdot 10^{-4}$	-	защитные очки, фильтры	/86/
		ЦТСЛ 9,2/65/35; ХС; ГП	-	-	-	до 10^{-7}	-	единичный модулятор (С=50 пф)	/87/

Примечание. ρ - диаметр зерен (мкм); СО - сырье по методу смешения окисей; ХС - химически соосажденное сырье; ГП - горячее прессование; U - управляющее напряжение (В); E - напряженность электрического поля (кВ/см); d - толщина пластинки (мкм); λ - длина волны (мкм); КСР - квазистатический режим; L - разрешающая способность (лин/мм); D - апертура (мм); k - число элементов; H - оптическая эффективность (%); η - дифракционная эффективность (%); УТ - управляемый транспарант.

* Все устройства работают и параметры заданы при $T = 20^{\circ} C$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-	ИТСЛ 8-1 ⁰ /65/35; XC; ПП; $\rho \approx 9$	$u = 300$ -1200; (КСР) $d = 250$ $\lambda = 500$	10^3 10^4 ; I	$D = 38, I$ до $2,5 \cdot 10^{-5} H = 13$				защитные очки, фильтры	/88/
-	ИТСЛ 8/65/35; CO; ПП; $\rho \approx 2,5$	$U = 200$ $d = 200$ $\lambda = 633$	1000:1 (КСР)	$D = 65$ единичная $D' \approx 100 \text{ мкм}$	10^{-5}			оптический затвор	/178/
-	ИТСЛ 9/65/35;	$U = 750$ (КСР) $d = 250$	1000:1	$D = 50$			$H = 20$	очки для стереосвидения, спектральные фильтры	/78/
-	ИТСЛ 9/65/35; XC; ПП в O_2	$U = 100$ $\lambda = 633$	100:1	$D = 38$ $D' = 2 \text{ мм} \times$ $\times 5 I \text{ мкм}$ $K = 256$	$5 \cdot 10^{-5}$			линейный УТ; число циклов $> 10^4$	/84, 90, 96/
-	ИТСЛ 10/65/35; CO; ПП; $\rho \approx 2$	$U = 160$ $d = 150$ $\lambda = 633$	200:1	$D = 23$ $D' = 100 \times$ $\times 100 \text{ мкм}$ $K = 46$	10^{-5}		$H = 28$	линейный УТ; число циклов $> 5 \cdot 10^{10}$	/97/
б) продольный квадратичный эффект	ИТСЛ 9,2/65/35;	$U = 400$ $d = 200$ $\lambda = 633$	30:1	$D = 20 \times 10$	10^{-7}			широкоапертурный модулятор	/III/

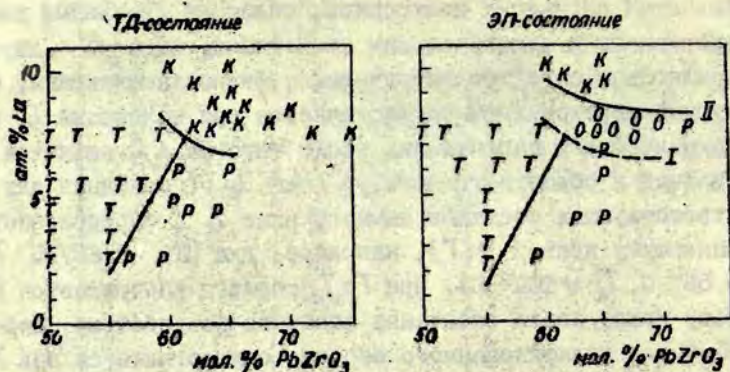
171

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
в) продольный эффект "ЭО-памяти"	электрический, матричный	ИТСЛ 8/65/35; СО; ПП; $\rho \approx 2$	$U=50$ (КСР) $\alpha=100$ $\lambda=633$	12:1 (КСР)	$D'=100x$ $x100$ мкм; $k=4x4$	до $2 \cdot 10^{-6}$	$H=25$	УТ; "краевой эффект"	/100/
-	-	-	$U=60$ (КСР) $\alpha=100$ $\lambda=630$	58:1 (КСР)	-	-	$H=28$	УТ; эффект асимметричной деформации	/100/
2. Управление рассеяние света (в керамике с "ЭО-память")	электрический, индивидуальный дуальный	ИТСЛ 8/65/35; СО; ПП; $\rho=4-5$	$U=100$ $\alpha=100$ $\lambda=550$	5:1	$D=1x1$	10^{-4}	-	единичный модулятор	/118/
-	-	ИТСЛ 7/65/35; СО; ПП; в O_2 ; $\rho \approx 4$	$U=420$ $\alpha=300$ $\lambda=633$	30:1	$B=3x4$	10^{-5}	-	модулятор; устойчив к импульсам подвывборки	/86/
-	-	ИТСЛ 7-8/65/35; ХС; ПП; в O_2 ; $\rho \approx 5$	$U=200$ $\alpha=200$ $\lambda \approx 500$	3:1	$D=5$	10^{-5}	-	модулятор; имеется порог переключения	/120/

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
электрический, матричный	ЦТСЛ 7,9/70/30; СО; ПП; в O_2 ; $\rho \approx 12$	$U=140$ $d=200$ $\lambda \approx 500$	шкала серых тонов - 16 гра- даций	$D=40$ $\kappa=30 \times 30$	15 кад- ров/сек	-	отображающее устройство; АСЭ-СЭ переход; имеется порог переключения	/127/	
оптический (СЭ-ФШ)	ЦТСЛ 7/65/35; ХС; ПП; в O_2 ; $\rho \approx 5-6$	$U=450$ $d=375$ $\lambda=635$	100:1	$L=30-40$	10^{-2}	$H=50$	отображающее устройство	/1, 107/	
"Согамрис"	не уточняется	$U=500$ $d=350$ $\lambda=633$	8:1	$D=20$ $L=8$	10^{-2}	-	отображающее устройство	/124/	
оптический (СЭ-ФШ) "Реввис"	ЦТСЛ 7,6/70/30; СО; ПП; в O_2 $\rho \approx 10$	$U=120$ $d=200$ $\lambda \approx 500$	100:1	$D=55$	10^{-1}	$H=80$	отображающее устройство; АСЭ-СЭ переход; керамика просветлена	/77/	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3. Делопаризация рассеянного света (в керамике, обладающей квадратичным эффектом)	электрический, индивидуальный дуальный	ЦТСЛ 9/65/35; XC;II; в O_2 $\rho=2-4$.	$U=50-100$ $d=75$ $\lambda=633$	10-100: I	элементы, состоящие из 7 сегментов	$5 \cdot 10^{-5}$	$H=37$	отображающее устройство; число циклов $>10^{11}$	/128, 129/
4. Фоторефлектор (в керамике, обладающей квадратичным эффектом)	оптический, в присутствии E (поперечный режим)	ЦТСЛ 9/65/35; CO; изостатическое III	$E=5$ $d=350$ $\lambda=488$	10:1	$D'=500$ мкм $L=200$	несколько сек	$\eta=20$	среда для записи информации; чувствительность - несколько мДж/см ²	/149/
5. Фотосегнетоэлектрический эффект а) в керамике с "ЭО-память"	оптический, в присутствии E (продольный режим)	ЦТСЛ 7/65/35; XC;II; в O_2 $\rho \approx 5$	$U=300-350$ $d=200-300$ $\lambda \approx 365$	100:1	$L=40$	$\sim I$	-	отображающее устройство; чувствительность - 15-50 мДж/см ²	/I, 68/
б) в керамике, обладающей квадратичным эффектом	(поперечный режим)	ЦТСЛ 9/65/35; XC;II в O_2	$\lambda=365$	-	$L=60-80$	-	-	отображающее устройство; имеет квази-память (несколько дней)	/I, 68/

является оптически изотропной, обладает линейными диэлектрическими и эластическими свойствами, фаза β - двуупреломляющая, сегнетоэлектрическая, ферроэластическая. Структурный переход $\alpha \rightarrow \beta$ осуществляется при наложении \vec{E} или механического напряжения, после чего фаза β является стабильной в области температур ниже T_c (последняя для соответствующих составов намного ниже T_c , определенной по максимуму кривой $\epsilon(T)$, например, для ЦТС 8/65/35 $T_c = 55^\circ \text{C}$, $T_c \approx 100^\circ \text{C}$). При $T > T_c$ образец возвращается в α -фазу сразу после окончания внешнего воздействия. Переход $\beta \rightarrow \alpha$ для поляризованного образца осуществляется при $T = T_c$, при этом он более четок для ЭОСК на основе ХС-сырья, что объясняется повышенной химической однородностью материала по сравнению с образцами на основе СО-сырья. С целью уточнения симметрии фаз α и β были проведены тщательные рентгенографические и оптические (на поляризационном микроскопе) исследования тонких шлифов (2-10 мкм) образцов ЭОСК концентрационного ряда ЦТСЛ X/65/35 ($0 \leq X \leq 10$), а также отдельных образцов с измененным соотношением $Zr/Ti/153-155/$. Установлено, что фаза α во всех случаях (независимо от симметрии полярной фазы β , в которую она переходит в соответствующих условиях) является кубической K (рис. 15, а). С другой стороны, симметрия фазы β также является четко однозначной (не полиморфной - Мейтцлер, О'Брайэн /188/). Она зависит от состава ЭОСК: для $X \leq 7$ β -фаза является ромбоэдрической, для $7,5 \leq X \leq 8$ - орторомбической O (или моноклинной, подобно $BaTiO_3$ в интервале $-90-0^\circ \text{C}$), а, например, для состава ЦТСЛ 7,5/62/38 β -фаза имеет тетрагональную симметрию (рис. 15, б). По мнению авторов /153, 155/ особенностями O -фазы являются, во-первых, то, что она в отличие от других не может индуцироваться спонтанно, а только при помощи внешнего электрического поля, во-вторых, она характеризуется увеличенной элементарной ячейкой ($a = 5,777 \text{ \AA}$, $b = 5,794 \text{ \AA}$, $c = 4,074 \text{ \AA}$) с полярной осью в направлении (110) относительно исходной K -ячейки. Полностью не исключается воз-

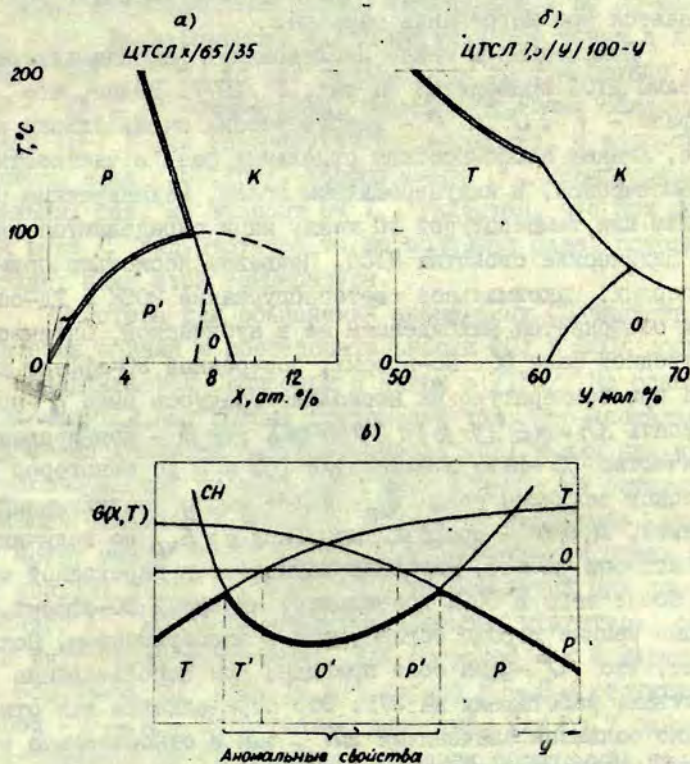


Р и с. 15. Часть фазовой диаграммы системы ЦТСЛ:
 а) в ТД-состоянии; б) в ЭП-состоянии; $T = 20^{\circ} \text{C}$. Для композиций в области между линиями I, II имеет место индуцированный полем ФП /157/.

возможность существования некоторой узкой пограничной области смешанных фаз, но считают, что полиморфизм не является типичным овойством ЭС Ч состава ЦТСЛ, и аномальный характер рассеяния света (см., напр., в /30/) с таким же успехом можно объяснить и на основе $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода. Отличие в обоих подходах действительно небольшое. В "полиморфном" представлении меньшее рассеяние в ЭП-состоянии (по сравнению с ЭД-состоянием) объясняется отсутствием отличных от 180° -градусных доменов. Кив и Байе, однако, при прямом наблюдении доменного рисунка в микроскопе (увеличение 1600 раз) показали наличие отличных от 180° -градусных доменов и в ЭП-состоянии. В ЭД-состоянии лишь нарушается регулярная (приблизительно перпендикулярная направлению E) ориентация доменных стенок. Для количественного описания рассеянного света в этом случае применима теория Делизи-Сеймура, в которой основными параметрами являются число доменных границ и интервал изменения n для двух соседних доменов (более по-

дробный анализ особенностей эффекта ЭУР в ЭОСК см., напр., в /30/).

В /155, 156/ приводится информация о переходах: орторомбическая фаза (β_1) - тетрагональная фаза (β_2) - кубическая фаза (α) в керамике состава ЦТСЛ 7,5/У/100-У для $60 \leq У \leq 66$ (см. рис. 16, б). Наличие переходов определялось



Р и с. 16. Области стабильности фаз для системы ЦТСЛ.

Обозначения для а), б): двойная линия - обычные ФП; сплошная линия - ФП только при нагревании; прерывистая линия - реального ФП не существует. Обозначения для в): G - энергия; CH - линия структурной нестабильности; жирная линия - состояние минимальной энергии; T, O', P' - фазы, для которых имеет место структурный ФП /158/.

рентгенографически и по кривым $\epsilon(T)$. Для ЦТСЛ 7,5/64/36, например, $\beta_1 \rightarrow \alpha$ -переход осуществляется при $T_t \approx 55^\circ \text{C}$, $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ -переход - при $T_{0T} \approx 40^\circ \text{C}$. Интересно, что все три фазы в зависимости от предыстории образца являются стабильными: α - в ТД-состоянии, β_1 - после воздействия полем $E = 2,5-7$ кВ/см, β_2 - полем $E > 8$ кВ/см на кубический материал. Обратная последовательность фаз ($\beta_2 \rightarrow \beta_1 \rightarrow \alpha$) наблюдается при нагревании образца.

Полученная в цикле исследований фазовая диаграмма системы ЦТСЛ приводится на рис.15 /157/. Видно, что три СЭ-фазы - T , O , и P - энергетически очень близки к K -фазе. Именно особенностями отдельных фаз, в частности орторомбической, и индуцированным полем, механическим напряжением или температурой ФП между ними определяются аномальные физические свойства ЦТСЛ. Приведем несколько примеров. Во-первых, максимальное светопропускание ЭОСК в ТД-состоянии объясняется нахождением ее в кубической, оптически изотропной фазе α . Во-вторых, поперечный ЭО-эффект для ЭОСК при температуре на несколько градусов выше T_t можно записать $\Delta \bar{n} = \alpha E^2 (1 - \beta) + \beta b (1 + cE)$, где β - нормированное количество β -фазы в материале ($\beta = 0$ до некоторой критической величины поля $E_{кр}$ - имеет место квадратичный ЭО-эффект), α, b, c - коэффициенты. При $E > E_{кр}$ до величины E , при которой $\beta = 1$, материал находится в переходной области, после чего в ЭОСК преобладает линейный ЭО-эффект. Расчетные кривые хорошо согласуются с экспериментом. Показано также, что O -фаза более пригодна для использования в устройствах, работающих на ЭУР. Это определяется как относительно большими значениями $\Delta \bar{n}$, так и относительно выраженным искажением решетки; последнее необходимо для наличия большого числа доменных границ (по теории Делизи-Сеймура $\text{ЭУР} \sim \Delta \bar{n}$ и числу доменных границ). С другой стороны, при создании устройств, работающих на основе ЭУД, предпочтительнее использовать керамику в P -фазе, так как в данном случае выгодно сочетаются высокие значения $\Delta \bar{n}$ и небольшое искажение кубической решетки (к минимуму введены на-

желательные механические напряжения при переполуризации). Последнее экспериментально показано Байом /49,99/ (см. также 2.1.1.1), где приводятся ЭО-коэффициенты \bar{d} для P -, O - и T -фаз. Интересно, что симметричные фазы, в которой находится исследуемый состав ЭОСК (здесь в пределах ряда ЦТСЛ $7,5/Y/100-Y$, где $50 \leq Y \leq 76$), можно однозначно (так же как рентгенографическим путем) определить и по ЭО-измерениям /99/. Если отложить экспериментальные точки в координатах $(\Delta\bar{n}, P^2)$, то они разделяются на три группы согласно P -, O - и T -симметриям. Выделяется также область смешанных (O, T) фаз (промежуточные значения), о которой говорилось выше /155, 156/. Коэффициенты \bar{d} , характерные для отдельных фаз, не зависят от T , указывая, что при помощи поля выше T_c индуцируется та же полярная фаза, которая существует ниже этой температуры.

Гипотеза для объяснения аномальных СЭ-свойств (для выявления причин и последовательности ФП) в ЭОСК состава ЦТСЛ предлагается Симпсоном и Кивом в /158/. На основе экспериментальных данных предполагается, что аномальные композиции являются ферроэластиками (ФЭ), и для них имеет место фазовый переход, который, однако, не осуществляется при охлаждении через T_c в зажатом состоянии. Последнее может иметь место в ЭОСК, где реализуется очень плотный контакт между зернами. ФП осуществляется при помощи внешнего E , когда формируется доменная структура, снимающая внутренние напряжения. Для составов $X \leq 6$ характерны два обратимых ФП (рис. 16, а): первый $P' \rightarrow P$ - структурный, второй - $P \rightarrow K$ - сегнетоэлектрический. Для $X \geq 7$ сегнетоэлектрический ФП (в обычном понимании обратимый) не обнаруживается; существует $\beta \rightarrow \alpha$ -переход при T_c , а T_c , не представляющая реального ФП, лежит приблизительно в окрестности экстраполированной границы $P' \rightarrow P$ -перехода. Предполагается также, что из-за несовместимости доменной структуры не должен существовать реальный ФП между P' и O -фазами. Гипотезой о ФЭ-природе ФП объясняется и отсутствие

перехода $T \rightarrow O$ -фаза при охлаждении: опыт необходимо внешнее воздействие для образования доменных стенок, снимающих условия захвата кристаллитов (рис.16,б). Авторы /158/ замечают, что аномальное поведение материала начинается при χ , для которого пересекаются линии СЭ- и структурных нестабильностей (СН) (рис.16,а). Поляризация и $\Delta \bar{n}$ для P' - и O -фаз стремятся к нулю при T , являющейся экстраполяцией температуры Кюри, а $\epsilon_{\text{макс}}$ имеет место при температуре экстраполированной СН (такое предположение в принципе не противоречит теории колебательных мод в диэлектриках). По аналогии можно предполагать границу СН в T -фазе, которая должна иметь точку пересечения с линией СЭ-нестабильности в районе $\chi \approx 60$ (рис.16,б). Обобщенная картина дается на рис.16,в в качестве зависимости энергии \mathcal{G} для трех полярных фаз от χ при определенных χ, T . Вводится некоторая гипотетическая кривая общей СН. Постулируется, что в случае, если СН характеризуется наименьшей энергией (аномальная область), то материал поляризуется в той фазе, которая по энергии ближе СН.

Мишель наблюдал /159/ доменную структуру ЭОСК состава ЦТСЛ 8/65/35 при помощи сканирующего электронного микроскопа (разрешение около 0,02 мкм). В ТД-состоянии доменная структура отсутствует, в ЭП-состоянии имеет место полоскообразная ориентированная структура (расстояние между полосами меньше 1 мкм), а ЭД-состояние характеризуется разупорядоченной доменной картиной. Интересная ориентированная структура, которую нельзя объяснить только доменным рисунком, обнаружена в механически деформированных образцах. При помощи обычного электронного микроскопа на пропускание в этом случае выявлена сверхструктура ориентированных сдвоенных слоев толщиной около 0,01 мкм. Автор высказывает предположение, что это-ориентирование прослойки дефектов.

В /160/ ЭП при $T_c \approx 76^\circ \text{C}$ для предварительно поляризованного образца состава ЦТСЛ 8/65/35 определяется переходом I рода, что находится в согласии, например, с

/152/. Это подтверждается линейной зависимостью сдвига T_c от E и независимостью T от частоты. В /160/ показана также возможность оценки энергии перехода ($Q = 71 \cdot 10^5$ эрг/см³) и концентрации областей β -фазы (из диэлектрических измерений или из данных по рассеянию света).

С целью изучения особенностей структуры и физических свойств ЭОСК состава ЦТСЛ в ЛДУ им. П. Стучки был проведен цикл комплексных исследований на основе двух концентрационных рядов - ЦТСЛ $X/65/35$ ($0 \leq X \leq 13$) и ЦТСЛ $8,5/4/100-4/30,161/$. Исследовались микроструктурные, оптические, диэлектрические, электромеханические, упругие и ЭО-свойства, притом это было сделано на одних и тех же образцах, что упрощало интерпретацию полученных данных. Работа в этом направлении была продолжена, углублена; последние данные приводятся в отдельной статье настоящих ученых записок.

Мейтцлером в /162/ выдвигается обобщенная гипотеза для объяснения ФП в ЦТСЛ на основе представлений о протекании процессов кристаллографических сдвигов (КС) в материале (можно, правда, полностью не согласиться с автором в оригинальности идеи: ведь в принципе такой подход был уже упомянут в /152/). В результате КС, индуцированного внешним электрическим или механическим воздействием, упорядоченные плоскости вакансий граноформируются в упорядоченные плоскости решеточных ионов, что в конечном счете приводит к появлению полярной фазы. В /162/ подчеркивается, что подход к объяснению природы ФП в ЦТСЛ в этой работе отличен тем, что ведущая роль отводится именно упорядоченным дефектам структуры керамики, а не попытке описать ФП с позиций идеальной кристаллической решетки. Такая позиция оправдана, ведь дефекты в ЭОСК состава ЦТСЛ действительно имеют место (см. /30/, а также разд. I.3. наст. обзора; /159/). В /162/ приводится ряд экспериментальных данных (полученных разными авторами), которые в принципе можно объяснить с точки зрения наличия КС в ЭОСК. Наиболее интересные результаты приведены из области кристаллической структуры.

Например, известное из литературы противоречие между результатами Смита /191/ (уменьшение макроскопического объема в ЭП-состоянии по отношению к ТД-состоянию в ЦТСЛ 7/65/35) и Кива /153/ (установлено увеличение элементарной ячейки для этого же состава) объясняется уплотнением объема вследствие трансформации плоскостей вакансий в решеточные плоскости в первом случае, и увеличением элементарной ячейки вследствие замещения вакансий ионами во втором случае. Конечно, как настоящая гипотеза, так и выдвинутая в /158/ Симпсоном и Кивом должны быть проверены дополнительными экспериментами.

Напомним, что другая область фазовой диаграммы - область МПГ между АСЭ- и СЭ-фазами весьма подробно изучена в работах Кумады и др. (см. /125-127/ и раздел 2.2. наст. обзора).

В цикле работ (см. /163, 164/) сообщаются результаты изучения доменных процессов при переполяризации керамики состава ЦТСЛ 6/65/35, характеризующейся ромбоэдрической структурой. Показано, что переполяризация осуществляется путем роста зародышей 71- и 109-градусных доменов под действием давления, перпендикулярного доменной стенке (так называемая концепция движения доменных стенок). Коэрцитивное поле, например, определяется давлением на доменную стенку, несколько превышающим давление, возникающее за счет внутренних напряжений (спонтанной деформации в материале). Исходя из принятой модели, рассчитана петля гистерезиса и имеется количественное согласие с экспериментом /164/.

Уже в начале обзора было оговорено (см. примечание на с. II), что рядом авторов максимуму зависимости $\epsilon(T)$ без достаточного обоснования приписывается температура Кюри T_c (температура ФП), в то время как изменение структуры материала, спад $\rho_{ост}$ и Δn , максимум $\operatorname{tg} \delta$, аномалия упругих свойств для поляризованных образцов наблюдаются при другой температуре, при T_4 . В /188/ полагают, что при T_c осуществляется ФП из персегнетоэлектрической фазы в

параэлектрическую, аналогично в /160/ - из основной стабильной фазы в параэлектрическое состояние. В ранней работе Кива, Энниса /152/ при T_c предполагали возможным ФП в пределах рентгенографически кубической α -фазы (уменьшение объема кубической ячейки).

Более приемлемой, однако, кажется другая интерпретация экспериментальных результатов, рассматривающая максимум ϵ при T_c и ФП в области T_f как явления непосредственно взаимосвязанные. Исходя из таких позиций от своих прежних представлений о существовании реального ФП при T_c /152/ отказывается Кив в /158/ (см. выше в настоящем разделе). Далее им же и Симпсоном /171/ выдвигается дополнительная гипотеза о некоторой мягкой моде, которая в изоляции конденсируется при T_f и приводит к размытому максимуму ϵ при $T_c > T_f$; при том в зажатом кристалле обратный переход в более низкую симметрию при T_f не имеет места. Для проверки этого необходимо дальнейшее исследование рамановских спектров (о таких экспериментах в ЦТСЛ при использовании методики "порошков", впервые сообщается в /165/). Заметим, что в /165/ приводятся также ИК-спектры ЭОСК состава ЦТСЛ 9/65/36 и 12/40/60 (до 65 см^{-1}).

Сотрудниками ЛГУ им. П. Стучки на основе анализа зависимости $\epsilon(T)$ на базе теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира, в свою очередь, показано, что в условиях сильно размытого ФП максимум ϵ расположен значительно выше температуры ФП (более подробно см. статью об особенностях ФП в ЦТСЛ в наст. сборнике трудов).

Практически всеми авторами обнаружено увеличение T_c и $\text{tg} \delta$ и уменьшение $\epsilon_{\text{макс}}$ с увеличением частоты измерений (в диапазоне от нескольких герцов до нескольких мегагерцов) /160, 161, 30, 165-169/. В /166-169/ в целях упрощения интерпретации результатов в качестве объекта исследований выбран менее komplицированный с точки зрения фазового состава концентрационный ряд ЦТСЛ $X/55/45$ ($2 \leq X \leq 15$) - тетрагональная симметрия. Установлено, что для всех композиций и при всех частотах измерений в области T_c выполняется

квадратичный закон $\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon_{\max}} + B(T - T_c)^2$ (постоянная B имеет разные значения при $T > T_c$ и $T < T_c$). Для $T > T_c$ при больших X интервал выполнения закона достигает 50° , для $T < T_c$ закон справедлив в области между T_c и T_t . В качестве причин размытого характера кривых $\epsilon(T)$ приводятся четыре фактора: 1) макроскопические неоднородности (технологического происхождения); 2) внутренние напряжения, вызываемые зернистой структурой СК (см. анализ в /168/, в которой сообщается о размытии $\epsilon(T)$, уменьшении T_c , ϵ_{\max} , некотором увеличении ϵ_{20} и уменьшении $\text{tg} \delta_{20}$ с уменьшением размера зерен); 3) микроскопические неоднородности (размерностью 50-1000 Å); 4) механизмы поляризации релаксационной природы (ответственные за частотную зависимость). Считают, что в случае ЦТСЛ определяющими являются последние два фактора.

Под микроскопическими неоднородностями авторы /166-169/ склонны понимать флуктуации состава, полагая, что различные микрообласти имеют различные температуры ФП (модель Исупова, Кириллова). Однако есть основания считать, что такой подход является в некотором смысле упрощенным и не отражает весьма существенных сторон, связанных с малоисследованными особенностями перестройки структуры в процессе ФП /170/. В случае, когда твердые растворы образуются с "нарушениями" в подрешетках А и В (такое имеет место в ЗОСК состава ЦТСЛ), весьма важным фактором, определяющим степень размытия ФП, является "сегнетостабильность" * исходного вещества (с уменьшением последней степень размытия увеличивается /170/).

Вклад релаксационной поляризации (подразумевается переориентация диполей размерностью вышеупомянутых микро-неоднородностей) может быть исключен при высоких частотах остаются электронный и ионный механизмы поляризации, которые сами по себе также могут повлиять на характер ФП.

* Сегнетостабильность - это величина размерности напряженности электрического поля; получена из термодинамической теории ФП Фрицбергом /190/. Она может служить количественной характеристикой склонности данного СЭ-твердого раствора к спонтанной поляризации.

Интересно отметить, что в /167/ и в одной из последних работ Волтерса и др. /172/ в отличие от данных Кива /153-158/ сообщается, что в ряде составов ЦТСЛ $X/55/45$ ($10,5 \leq X \leq 12,0$) как в ТД, так и в СД-состояниях рентгенографически обнаружена одна и та же структура (тетрагональная) - у Кива в ТД-состоянии материал является кубическим. Основываясь на результаты цикла дополнительных измерений ($\epsilon(E)$, $P(E)$, $E_c(T)$, $P_{сет}(T)$), в /172/ выдвигается предположение, что в упомянутых составах происходит индуцированный ФП из начального АСЭ-состояния в СЭ-состоянии, при этом симметрия материала не меняется, она остается тетрагональной. Следовательно, из настоящего примера, имея в виду также ряд в обзоре упомянутых гипотез объясняющих особенности ФП в ЦТСЛ, можно заключить, что природа и причины переходов еще далеко не выяснены. Очевидно, поэтому Берлиз и Скотт /135/ для классификации ЦТСЛ и подобных ему материалов вводят понятие "грязные" СЭ типа смещения - имеются в виду СЭ с сильно развитым ФП.

Уместно также добавить, что в настоящем обзоре не проведен анализ электромеханических, акустических (это частично будет сделано в отдельных статьях сборника) и пирсвойств ЭОСК. Последние изучаются особенно интенсивно и находят практическое применение в ряде приборов (в большинстве случаев используется СК состава ЦТСЛ).

З а к л ю ч е н и е

Подводя итог настоящему обзору, несколько общих выводов:

Среди составов ЭОСК самыми популярными остаются образцы системы ЦТСЛ, но думается, что уже в ближайшее время в этой области появятся интересные новинки. Для получения исходной композиции (порошка) преобладают методы химического соосаждения из раствора (с несколькими исключениями, напр., /40/, использовано сырье, синтезированное

по методу смешения окисей), но оптимальный способ соосаждения пока не выявлен. Последнее можно отнести и к методам получения ЭОСК, где наряду с классическим одноосным горячим прессованием предложено ряд новых решений (изостатическое горячее прессование, двухступенчатые методы, атмосферный синтез).

Применение любого нового материала, как правило, начинается с более изученного и "удобного" физического эффекта (принципа) в нем и с создания относительно несложных устройств. В случае ЭОСК таким эффектом является поперечный квадратичный ЭО-эффект, а такими устройствами считаются электрически управляемые световые ключи, спектральные фильтры и модуляторы света (в том числе и широкоапертурные). Для построения упомянутых приборов ЭОСК уже обоснованно является конкурентоспособным (в ряде случаев, напр., при создании свето- и термозащитных очков и фильтров, даже предпочтительным) материалом. Следующим этапом можно назвать использование ЭОСК в пассивных отображающих устройствах (дисплеях) - одно из технологически простейших решений - применение эффекта "косого поля". Конкурирующими материалами для ЭОСК среди сегнетоэлектриков в этой области оптоэлектроники являются $Gd_2(MoO_4)_3$, борациты, $Bi_4Ti_3O_{12}$, в эффекте - электрогирация /183/ (кстати, интересная информация о перспективах применения последней приводится в /184/). Реализация оптической адресации в ЭОСК возможна тремя способами: в виде гибридных структур ЭОСК-ФПН, на основе эффекта фоторефракции и фотосегнетоэлектрического эффекта. Пока не устраивает чувствительность, а особенно - быстродействие (в лучшем случае - миллисекунды) созданных приборов. Следовательно, область применения пока ограничивается индикацией медленно меняющейся оптической информации, и на данное время нельзя создать, например, телевизионные индикаторы, работающие в реальном масштабе времени. Отображающие устройства, как известно, являются лишь функциональной разновидностью более общего класса оптоэлектрон-

ных приборов - пространственно-временных модуляторов или управляемых транспарантов (УТ) (обзор современного состояния этой проблемы дается в /185/, в котором, кстати, также подтверждается конкурентоспособность ЭОСК). Среди УТ уместно выделить быстродействующие электрически управляемые транспаранты матричного типа, которые необходимы для создания формирователей страниц в устройствах голографической памяти, а также для оптической обработки информации. В этом аспекте для ЭОСК еще далеко не решен ряд проблем, в том числе проблема быстродействия, усталости и паразитных наводок (отсутствие истинного порога переключения).

Преимущества и недостатки ЭОСК по сравнению с монокристаллами с точки зрения использования в оптоэлектронике давались уже в /30/. Возможно, в будущем, после ряда, правда, нелегких технологических проблем, серьезную конкуренцию составят сегнетоэлектрические тонкие пленки - особенно исходя из общих позиций совмещения интегральных схем и создания функциональных оптоэлектронных структур.

Среди "несегнетоэлектрических" конкурирующих с ЭОСК материалов в первую очередь следует назвать жидкие кристаллы, магнитные пленки (запись на цилиндрических доменах) и электрохромные слои. Жидкие кристаллы обладают отличной прозрачностью, не ограничены по размерам активной площади, легко переключаются в продольном режиме, дешевы, но сравнительно медленны и обладают тенденцией к старению. Для цилиндрических доменов рекордно мала необходимая энергия на бит информации (10^{-13} Дж), они характеризуются высоким быстродействием, контрастностью, порогом переключения, относительной дешевизной; но не устраивает оптическая эффективность и небольшая апертура наблюдения. Электрохромные пленки работают в продольном режиме при малых управляющих полях, имеют хорошую контрастность и оптическую эффективность; недостатки - осуществляется лишь амплитудная модуляция, мало быстродействие.

В области исследования физических свойств ЭОСК получены ощутимые результаты, например, конкретизирована фа-

зовая диаграмма системы ЦТСЛ, уточнены отдельные детали рассеяния света ЭОСК и т.д. Однако ряд вопросов, в том числе причины и микроскопическая природа фазовых переходов в ЦТСЛ, структура дефектов остаются нерешенными. Методически правильным подходом в настоящем этапе является комплексное изучение физических свойств, а также углубление исследований в ряде ранее мало изученных направлений (термогравиметрия, генерация второй гармоники, ИК- и рамановская спектроскопия, диэлектрические свойства в СВЧ-диапазоне и под давлением, тепловые свойства). О некоторых результатах, полученных в вышеупомянутом направлении в Латвийском государственном университете сообщается в отдельных статьях настоящего сборника трудов.

Обобщая, можно высказать мнение, что интерес к ЭОСК не уменьшится (см. напр., /186, 187/) и в ближайшем будущем, уже на IV Международной конференции по сегнетоэлектричеству (г. Ленинград, 18-23 сентября 1977 г.), мы уверены, что услышим о новых достижениях и оригинальных результатах в этой области сегнетоэлектриков.

Автор признателен д-рам Денду, Окадзаки, Мишерону, Кумада, Хеннингу, Волгерсу, Томсону, Катчену, Кхалафалле, Танака, Бархайму и Перри за любезно присланные препринты и репринты новейших работ.

Автор благодарен проф. В.Я.Фрицбергу и канд. физ.-мат. наук А.Э.Круминю за постоянное внимание к работе и полезное обсуждение рукописи данной статьи, а также Р.В.Страздинь за помощь при систематизации информации для настоящего обзора.

П р и л о ж е н и е

П I. Тонкие слои для использования в оптоэлектронике

Применяя ЭО-материалы, в том числе и ЭОСК, в ЭЭ-устройствах необходимо нанесение электродных слоев, в ряде случаев прозрачных. При создании гибридных структур СЭ-ФШ должно быть освоено нанесение ФШ-слоев на керамику, а в отдельных случаях - для предотвращения нежелательных потерь (около 20-30%) на отражение - применяются просветляющие слои.

С точки зрения физики в связи с уникальными ЭО-свойствами СК состава ЦТСЛ интересно получение и изучение характеристик тонких пленок (а также монокристаллов) упомянутого состава. Тонкие пленки состава ЦТСЛ привлекают внимание и с позиций использования в ЭЭ, и интегральной оптике (в частности в создании функциональных ЭЭ-схем).

Сказанное оправдывает конспективное рассмотрение в настоящем Приложении отдельных вопросов относительно тонких слоев.

П I.1. Тонкие пленки состава ЦТСЛ

Получение тонких пленок состава ЦТСЛ (как и ЦТС), несмотря на большую популярность этих составов как ЭО- и пьезоэлектрических материалов в керамической форме, является задачей относительно сложной и мало изученной. Первой работой по получению тонких пленок состава ЦТСЛ (высоко-частотное распыление) следует назвать /57/. В качестве мишени (исходный состав - ЦТСЛ 9/65/35) применялись: 1) керамика, 2) измельченный синтезированный порошок, 3) несинтезированный порошок (смесь окисей); в качестве подложки - плавленый кварц, атмосферы - 50% O₂ в Ar при

$\rho = 4 \cdot 10^{-2}$ мм, рт. ст. При использовании порошковых мишеней в композицию добавлялся избыточный PbO (3-8 мол.%). Температура подложки варьировалась от 200 до 1200° С; скорость напыления около 100 Å/мин. Пленки, полученные при использовании порошковых мишеней при температуре подложки 440-470° С (толщина слоев 1-3 мкм) характеризовались структурой перовскита (рентгенодифракционная картина аналогична получаемой на массивных ПП-образцах). Стехиометрический состав пленок определялся рентгенофлуоресцентным методом - обнаруживался дефицит по Zr - соотношение Zr/Ti изменилось от 40/60 до 35/65 для отдельных пленок. Диэлектрическая проницаемость ϵ (при 1 кГц) при комнатной температуре больше 500; максимум на кривой $\epsilon(T)$, определяющий наличие ФП, имел место в области 280-315° С (при обнаруженном соотношении Zr/Ti , это указывает на концентрацию La в образцах около 6-7 ат.%). В дальнейшем технология нанесения пленок оптимизировалась /176/. В качестве подложки предпочтительнее использовать Pt (температура подложки около 480° С); добавленный в порошкообразную мишень избыточный PbO , по мнению авторов /176/, действует в качестве расплава, способствующего росту кристаллитов и снижающего температуру образования ЦТСД со структурой перовскита. Заметным достижением является и практическое приближение стехиометрии пленок составу исходного порошка, о чем свидетельствуют результаты диэлектрических измерений для двух пленок: $\epsilon_{20} \approx 500$, $\epsilon_{max} \approx 650$, $T_c \approx 115^\circ C$ (при $f = 100$ Гц), узкая петля гистерезиса, $P \approx 13$ мкКл/см² при $E \approx 250$ кВ/см (последнее указывает на высокое пробивное напряжение) для пленки толщиной $d = 8$ мкм и $\epsilon_{20} \approx 350$, $\epsilon_{max} \approx 500$, $T_c \approx 130^\circ C$, уширенная петля гистерезиса, $P \approx 7$ мкКл/см² при $E \approx 180$ кВ/см для пленки $d = 2,8$ мкм. Отличие в свойствах этих двух пленок авторы объясняют неполным стехиометрическим соответствием и разной толщиной образцов.

Хронологически второй, однако, является работа /58/. Пленки напылялись высокочастотным методом на Pt -подложки

с последующим отжигом; в качестве мишени использовался ХС-порошок /22/ состава ЦТСЛ 7/65/35; атмосфера - 90%Ar+ 10%O₂, $p = 10^{-1}$ мм.рт.ст. Температура подложки варьировалась в пределах, 20-500° С; скорость напыления - 2000-4000 Å/час; толщина пленок - 1-5 мкм; режим термообработки - 650-700°С несколько часов в атмосфере PbO. Лучшие пленки получены при температуре подложки 360° С после отжига при 700° С продолжительностью 3 часа. Кривая $\epsilon(T)$ (при 100 кГц) характеризуется величиной ϵ около 1000-1300 при $T = 20^{\circ}\text{C}$ и размытым максимумом при $\approx 170^{\circ}\text{C}$. $P_{\text{сет}}$, определенная по петле гистерезиса (60 Гц; $E = 120$ кВ/см) имеет значение 7,7 мкКл/см², т.е. петля значительно уже по сравнению с аналогичной для керамических образцов. К сожалению, в /57, 58, 176/ не имеется никаких данных об ЭО-свойствах полученных пленок. В новейшей работе /182/ уже упомянутых авторов /58/ ставилась цель получения монокристаллических пленок состава ЦТСЛ. В качестве подложки применялись пластинки «001» среза монокристалла SrTiO₃ (размеры 20x15x1 мм). Выбор SrTiO₃ определялся близкими по величине значениями коэффициента термического расширения и параметра решетки для этого кристалла и ЦТСЛ. Условия напыления аналогичны условиям, описанным в /58/, за исключением температуры подложки, которая варьировалась в пределах 450-700° С. Методами рентгеновской дифрактометрии и электронной дифрактометрии на отражение было установлено, что в результате действительно получены монокристаллические пленки состава ЦТСЛ (использовались композиции ЦТСЛ 7/65/35 и 18/0/100) со структурой перовскита, ориентированные в направлении «001», т.е. в таком же направлении, как и подложка. Остальные физические параметры пленок находятся в стадии исследования.

Технология получения монокристаллических пленок состава ЦТСЛ с целью использования в волноводных структурах разрабатывалась и в /60/. Применялись два метода: осаждение из расплава и химический транспорт. Пока не устраивают геометрические размеры (не более 500 мкм) получаемых образцов.

Тонкие пленки состава ЦТС методом испарения керамической мишени с помощью электронного пучка на подложках из Pt или плавленного кварца получены /59/. Лучшие результаты достигнуты при температуре подложки 350° С с последующим отжигом при 500-700° С в атмосфере PbO. Очень высока (по сравнению с высокочастотным методом /57, 58, 176/) скорость напыления - 0,5 мкм/мин; толщина пленок около 20 мкм. Рентгеноструктурные данные выявляют перовскитную структуру образцов. По петлям гистерезиса (при 50 Гц) определены значения $P_{ост} = 4,2$ мкКл/см² и $E_c = 5,5$ кВ/см (для керамического образца эти значения 30 мкКл/см² и 13 кВ/см, соответственно). Кривая $\epsilon(T)$ (при 50 Гц) характеризуется выраженной аномалией ($\epsilon_{20} \approx 100$; $\epsilon_{макс} \approx 4000$) при 340° С. Интересно, что полученные на кварцевой подложке пленки были прозрачными (беловатого оттенка) и однородными по площади (около 25x25 мм). Количественные данные об оптических, электрических и ЭО-характеристиках пока не опубликованы.

Объемные монокристаллы состава ЦТСЛ, насколько нам известно, пока не выращены. Имется лишь ряд сообщений о получении и исследовании монокристаллов состава ЦТС (см., напр., /61, 62, 177).

II.1.2. Прозрачные электроды

О технологии нанесения непрозрачных электродов на СК в научной периодике имеется относительно много информации; во многих конкретных случаях эта проблема решена, в качестве примера отметим две работы последнего времени /63, 64/.

В целях создания устройств на основе ЭОСК, работающих в продольном режиме, сотрудниками соответствующих фирм было необходимо отработать технологию нанесения прозрачных электродов на керамику. Это было сделано, например, в "Sandia Laboratories" /65/, "Bell Telephone Laboratories" /66/, "Hitachi" /67/. Во всех случаях применялись слои состава $In_2O_3-SnO_2$ (ITO)- окись индия с небольшими добав-

ками (5-12 мол.%) окиси олова; технология - катодное распыление или высокочастотное напыление с последующей термообработкой. Пропускание в видимой области света - 80-99% - интересно, что край поглощения для *ITO* находится в области 0,35-0,39 эВ, т.е. там же, где для ЭОСК состава ЦТСЛ; сопротивление - 4-20 Ом/□. Такое низкое сопротивление необходимо при создании конкретных устройств /68/ - уменьшаются механические напряжения при переключении и увеличивается быстродействие прибора. Прозрачные электроды состава *ITO* применены и для создания модуляторов в волноводной технике на основе $Al_xGa_{1-x}As$ /69/ - рисунок электродов получают при помощи фотолитографии. Оптические и ЭО-свойства модифицированных слоев In_2O_3 исследованы в /70/, технология высокочастотного напыления слоев *ITO* с помощью цилиндрического катода описана в /71/. В /72/ анализируются четыре метода нанесения прозрачных электродов на ЭОСК и сопоставляются характеристики слоев. Применялись: 1) гидролизное распыление раствора галогенида металла, 2) осаждение вещества из газовой среды, 3) вакуумное испарение, 4) высокочастотное распыление. Первые два метода предпочтительнее при нанесении SnO_2 , последние - при напылении пленок In_2O_3 (дополнительное преимущество - возможность контроля толщины пленок во время нанесения). В /73/ предлагаются электроды из станната кадмия (Cd_2SnO_4): пропускание 85% в области 500-650 нм, сопротивление около 1 Ом/□; технология - высокочастотное напыление.

В заключение заметим, что, пользуясь фотолитографией для создания рисунка электродов, можно рассчитывать на допуск около 0,3 мкм, что соответствует современному уровню фотолитографии /74/.

П.1.3. Фотопроводящие слои

В первых моделях гибридных структур СЭ-ФП в качестве ФП обычно использовался органический фотопроводник состава *PVK* (поливинилкарбазол), характеризующийся малым быстродействием - порядка $1 \text{ с} / 1,30/$. Лучшими характеристиками обладает состав *PVK-TNF* (поливинилкарбазол - тринитрофенолуленон) $/75/$, но в комбинации с ЭОСК он пока используется редко $/124/$. Пути увеличения быстродействия упомянутых гибридных структур были найдены в применении ФП-слоев состава *CdS* или *Cd_{1-x}Zn_xS* (см., напр., $/66/$) - до нескольких мс, но сама технология получения этих слоев с воспроизводимыми свойствами, к сожалению, относительно сложна $/76/$.

П.1.4. Просветляющие покрытия

При соответственном подборе толщины слоя прозрачного электрода последние могут быть использованы и в качестве просветляющего покрытия на ЭОСК для заданной области спектра $/77/$; применены электроды состава *ITO*, толщина слоя около 3000 \AA . $\lambda \approx 500 \text{ нм}$. Другой вариант - нанесение специальных просветляющих слоев (напр., в $/78/$ использовался состав *ThF₄*). Уместно также указать на просветление деталей из *SrTiO₃* $/79/$, этот материал по оптическим свойствам близок к ЦТСЛ ($n \approx 2,4$). Было применено однослойное покрытие из смеси окисей кремния и гафния ($n \approx 1,5$). Изменяя толщину покрытия, можно повысить светопропускание пластины в различных участках видимого и ИК-спектра ($0,4-5,0 \text{ мкм}$) с 70 до 95-98%. Дополнительную информацию об однослойных просветляющих слоях (для $\lambda = 0,35-2,5 \text{ мкм}$), а также многослойных покрытиях можно получить в $/80,81/$, соответственно.

Работы обзорного характера о тонких пленках для оп-

тики и оптоэлектроники опубликованы в /82/ (см. статьи Якобсона, Риттера, Воссена).

ЛИТЕРАТУРА

1. Land C.E. Invited Paper presented at 20th Anniv. Techn.Symp.Soc. of Photo-Optical Instrum. Engineers, San Diego, 23-27 Aug.1976, p.1-7.
2. Pottharst J. - "Sprechsaal für Keramik, Glas, Baustoffe...", 1974, Jg.107, No.5, S.182-185.
3. Василевская А.С., Сонин А.С. - "Микроэлектроника", 1976, т.5, № I, с.3-15.
4. Штернберг А.Р. - In: Proc.of the Summer School on Optoelectronics and Integrated Optics, Part 1. Marianske Lazne, 1976, p.180-199.
5. Haertling G.H. US Patent 3.666.666, 1972.
6. Thacher P.D., to be published in "Appl.Optics", 1977, vol.16, No.12.
7. Schulze W.A., Miller T.G., Biggers J.V. - "J.Amer. Cer. Soc.", 1975, vol.58, No.1-2, p.21-23.
8. Snow G.S. - "J.Amer.Cer.Soc.", 1974, vol.57, No.6, p.272.
9. Miauchi K., Toda G. - "J.Amer.Cer.Soc.", 1975, vol. 58, No.3/4, p.157-158.
10. Miauchi K., Toda G. - "J.Cer.Soc.Japan", 1976, vol.84, No.5, p.231-236.
11. Kaplit M., Eddy D.S. - "J.Amer.Cer.Soc.", 1974, vol.57, No.9, p.409.
12. Сидоренко В.Н. и др. Материалы радиоэлектроники, Изд-во МИРЭА, М., 1975, т.74, с.3-7.
13. Hayashi S., Waku S., Shibata H. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No.1-4, p.181-184.
14. Tanaka K., Hamakawa Y., Wakino K. - "J.Amer.Cer. Soc.", 1976, vol.59, No.11/12, p.465-469.
15. Rouchon J.M., Vergnolle M., Micheron F. - "Ferro-electrics", 1976, vol.11, No.1/2, p.389-392.

16. Burgess J.W. et al. - "Appl.Optics", 1976, vol. No.6, p.1550-1557.

17. Фесенко Е.Г. и др. Авт.свид.СССР, № 528283, 1973.

18. Okazaki K. et al. - "Memoirs of the Defence Academy Japan", 1973, vol.13, No.2, p.131-147.

19. Рез И.С. Свойства материалов, применяемых в устройствах оптоэлектроники. - В кн.: Тр.Ин-та физики им. Д.В.Киренского СО АН СССР. Красноярск, 1975, с.10-45.

20. Naertling G.H., Land C.E. - "Ferroelectrics", 1972, vol.3, p.269-280.

21. Thomson J. - "Amer.Cer.Soc.Bull.", 1974, vol.53, No.5, p.421-424, 433

22. Murata M. et al. - "Mat.Res.Bull.", 1976, vol.11, p.323-328.

23. Зиньков В.Н. и др. - В кн. Методы получения и анализа ферритовых, сегнето-, пьезоэлектрических и конденсаторных материалов и сырья для них. Донецк, 1975, с.73-80.

24. Старцева И.В., Левина М.Е., Третьяков Ю.Д. - В кн.: Неорганические стекла, покрытия и материалы. Вып.2. Рига, 1975, с.152-160.

25. Smilińska K. - "Chemik", 1976, vol.29, No.6. p.192-194.

26. Naertling G.H., Land C.E. - "J.Amer.Cer.Soc.", 1971, vol.54, No.1, p.1-11.

27. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. М., 1976. 336 с.

28. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М., 1972, 248 с.

29. Левичев А.С., Смоля А.В., Фельдман Н.Б. - В кн.: Технологические проблемы изготовления прецизионных электровакуумных и электронных приборов. Научные труды НИИ ОБИ. М., 1975, с.38-56.

30. "Учен.зап.Латв.ун-та"(Электрооптическая сегнето-керамика), 1975, т.230, 299 с.

31. Штернберг А.Р., Важа А.Я., Антонова М.К. - В кн.: Новые пьезо- и сегнетоматериалы и их применение. Материалы семинара. М., 1975, с.1-12.

32. Фесенко Е.Г. и др. - "Изв.АН СССР. Неорган.материалы", 1975, т.13, № 1, с.186-187.

33. Hayashi S., Shibata H., Waku S. - "Trans.Inst. Electronics Commun.Engineers Japan", 1975, vol.58-c, No.4, p.177-184.

34. Hayashi S., Shibata H., Waku S., ibid., p.185-192.

35. Koizumi M. - "Mem.Inst.Sci.and Ind.Res.", 1976, vol.33, p.37-41.

36. Koizumi M. et al. - "Ceramurgia Int.", 1976, vol.2, No.2, p.67-71.

37. Hårdtl K.H. - "Philips Techn.Rev.", 1975, vol.35, No.2/3, p.65-72.

38. Hårdtl K.H. - "Amer.Cer.Soc.Bull.", 1975, vol.54, No.2, p.201-206.

39. Okazaki K. et al. - "Ferroelectrics", 1974, vol.7, p.153-155.

40. Okazaki K., Ohtsubo I., Toda K. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No.1-4, p.195-197.

41. Okazaki K., Igarashi H., to be published in Proc. Int.Mat. Symp."Ceramic Microstructure 1976", Univ. of California, Berkeley, California, Aug., 24-27, 1976, p.1-20.

42. Troccaz M., Thèse présentée pour obtenir le grade de docteur, es-sciences physiques, Devant L'Institut National des Sciences appliquées de Lyon et L'université Claude Bernard-Lyon I, 1975, p.144.

43. Hennings D. - "Ber.Dt.Keram.Ges.", 1975, B.52, No.7, S.220-222.

44. Hårdtl K.H., Hennings D. - "J.Amer.Cer.Soc.", 1972, vol.55 No.5, p.230-231.

45. Keizer K., Bowma J., Burggraaf A.J. - "Ferroelectrics", 1974, vol.7, p.341-343.

46. Troccaz M. et al. - "Ferroelectrics", 1976, vol.14, p.679-681.

47. Holman R.L. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No.1-4, p.185-190.

48. Cutchen J.T., Harris J.O., Laguna G.R. - "Appl. Optics", 1975, vol.14, No.8, p.1866-1873.

49. Bye K.L. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No.1-4, p.29-33.

50. Dungan R.H., Snow G.S. - "Amer.Cer.Soc.Bull.", 1975, vol.54, No.4, p.424(a).

51. Brown L.M., Mazdiyasni K.S. - "J.Amer.Cer.Soc.", 1972, vol.55, No.II, p.541-544.

52. Mazdiyasni K.S., Brown L.M., US Patent 3.923.675, 1975.

53. Snow G.S. - "J.Amer.Cer.Soc.", 1973, vol.56, No.9, p.479-480.
54. Möhring H., Schichl H. - "Ber.Dt.Keram.Ges.", 1976, B.53, No.7, S.200-202.
55. Pottharst J., Schichl H. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No.1-4, p.191-194.
56. Colombari P. - "L'industrie Céramique", 1976, No.697, p.531-535.
57. Matsunami H. et al. - "Japan J.Appl.Phys.", 1976, vol.15, No.6, p.1163-1164.
58. Tanaka K. et al. - "Japan J.Appl.Phys.", 1976, vol.15, No.7, p.1381-1382.
59. Oikawa M., Toda K. - "Appl.Phys.Lett.", 1976, vol.29, No.8, p.491-492.
60. Chen D., Marzwell N., Honeywell, Inc.Report AD-A009 102, 1975, p.148.
61. Yamaguchi O., Kosiyama S., Shimazu K. - "J.Japan Soc.Powder and Powder Metall.", 1973, vol.20, No.4, p.121-125.
62. Tsuzuki K., Sakata K. - "Ferroelectrics", 1974, vol.8, p.501-503.
63. Карнаух Н.А. и др. - ПТЭ, 1976, № 3, с.260.
64. Buessel W.R., Prokopowicz T.I. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No.1-4, p.225-230.
65. McKinney I.D., "SC-RR-720798", 1972, p.I-II.
66. Fraser D.B. - "Proc.IEEE", 1973, vol.61, No.7, p.1013-1018.
67. Suzuki K. et al. - "Oyo butsuri", 1975, vol.44, No.3, p.247-253.
68. Land C.E., Peercy P.S., to be published in Proc. of IEEE-SID Biennial Display Conf., New York, 1976, p.1-5.
69. Reinghart F.K., Sinclair W.R., Logan R.A. - "Appl. Phys.Lett.", 1976, vol.29, No.1, p.21-23.
70. Köstlin H., Jost R., Lems W. - "Phys.status solidi,a", 1975, vol.29, p.87-93.
71. Thornton J.A., Hedgeoth V.L. - "J.Vac.Sci.Technol.", 1976, vol.13, No.1, p.117-121.
72. Омото М., Нагатомото Т. - "Изв.АН СССР. Сер.физ.", 1977, т.41, № 3, с.637-643.
73. Haacke G. - "Appl.Phys.Lett.", 1976, vol.28, No.10, p.622-623.
74. Rottmann H.R. - "Sol.St.Technol.", 1975, vol.18, No.6, p.29-34.
75. Lakatos A.I. - "J.Appl.Phys.", 1974, vol.45, No.11, p.4857-4868.

76. Snelling J.B., "Sandia 75-0466", 1975, p.I-22.
77. Kumada A., Suzuki K., Kitta K., In: Proc. of the 6 th Conf. on Sol. St. Devices. Tokyo, 1974, p.87-92.
78. Perry W.E., Soltoff B.M. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No.1-4, p.201-205.
79. Широкина З.В. - ОМП, 1975, № II, с.78-79.
80. Minot M.J. - "J.Opt.Soc.Am.", 1975, vol.66, No.6, p.515-519.
81. Rabinovitch K., Pagis A. - "Appl.Optics", 1975, vol.14, No.6, p.1326-1334.
82. "Physics of Thin Films", edited by Haas G., Francombe M.H., Hoffman R.W., Academic, New York, 1975; 1976, vol.8, 9.
83. Штернберг А.Р. и др. - "Изв.АН СССР. Сер.Физ.", 1975, т.39, № 6, с.1302-1306.
84. Cutchen J.T., Harris J.O., Laguna G.R., "SLA-73-0777", 1973, p.I-19.
85. Landry M.J. - "IEEE J.Quantum Electronics", 1974, vol.10, No.3, p.356-358.
86. Wolfram G. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No.1-4, p.39-42.
87. Kirkby C.J. - "Appl.Optics", 1976, vol.15, No.4, p.828-830.
88. Harris J.O., Cutchen J.T. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No.1-4, p.175-179.
89. Сокин В.А. и др. Рукопись, депонирована в ВИНТИ I дек. 1976, № 4171-76 деп.
90. Cutchen J.T., Harris J.O., Laguna G.R. - "Appl. Optics", 1975, vol.14, No.8, p.1866-1873.
91. Cutchen J.T., et al., US Patent No.3,737,211, 1973.
92. Reese J.A., Khalafalla A.S. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No.1-4, p.47-51.
93. Becker M., Gutu A., Pottharst J. Abstracts of the III European Meet.on Ferroelectricity, Zürich, 1975, p.105.
94. Kirkby C.J. - "Opt.Commun.", 1975, vol.13, No.3, p.330-332.
95. Bar-Chaim N., Seidman A., Wiener-Avneer E. - "Ferroelectrics", 1976, vol.II, No.1/2, p.385-388.
96. Laguna G.R. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No.1-4, p.35-38.
97. Капениекс А.Э. и др. - "Автометрия", 1976, № 4, с.43-52.
98. Heywang W., Schumacher K., Thomann H. - "Ber.Dtsch. Keram.Ges.", 1976, B.53, No.10, S.358-361.
99. Bye K.L. - "Ferroelectrics", 1976, vol.12, p.221-223.

100. Гарбуз Н.Г. и др. - "Автометрия", 1975, № 3, с.59-67.
101. Kaplit M., Eddy D.S. - "J.Amer.Cer.Soc.", 1974, vol.57, No.9, p.409.
102. Василевская А.С. и др. - "Квантовая электроника", 1975, т.2, № 9, с.2063-2065.
103. Василевская А.С. и др. - "Изв.АН СССР. Неорган. материалы", 1976, т.12, № 8, с.1504-1506.
104. Landry M.J., McCarthy A.E. - "Appl.Opt.", 1973, vol.12, No.10, p.2312-2319.
105. Sato H., Toda K. - "Opt.Commun.", 1976, vol.18, No.1, p.82-83.
106. Василевская А.С. и др. - "Радиотехника и электроника", 1975, № 9, с.1913-1916.
107. Smith W.D. - "J.Sol.St.Chem.", 1975, vol.12, p.186-192.
108. Waku et al., US Patent No.3.871,745, 1975.
109. Трофимов И.Б., Харитонов В.С. - В кн.: Новые пьезо и сегнетоматериалы и их применение. Материалы семинара. М., 1975, с.16-18.
110. Steinhage P.W., Zeyfang R.R. - "Ferroelectrics", 1976, vol.II, No.I/2, p.301-304.
111. Kirkby C.J., Ainger F.W., Waterworth P. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No.1-4, p.263-265.
112. Drake M.D. US Patent No.3.945.715, 1976.
113. Burns R.N., Smith M.R. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No.1-4, p. .
114. Василевская А.С. и др. - "Изв.АН СССР. Сер.Физ.", 1975, т.39, № 6, с.1307-1311.
115. Василевская А.С., и др. - "Квантовая электроника", 1975, т.2, № II, с.2525-2528.
116. Василевская А.С., Гродненский И.М., Сонин А.С. - "Физ.твердого тела", 1976, т.18, № 7, с.2127-2129.
117. Василевская А.С., Гродненский И.М., Сонин А.С. - "Квантовая электроника", 1976, т.3, № 6, с.1346-1349.
118. Василевская А.С., Гродненский И.М., Сонин А.С. - "Квантовая электроника", 1976, т.3, № 10, с.2291-2293.
119. Василевская А.С., Гродненский И.М., Сонин А.С. - "Физ.твердого тела", 1977, т.19, № 3, с.795-803.
120. Wu S.Y., Takei W.J., Francombe M.H. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No.1-4, p.43-46.

121. Schmidt R. - "Ferroelectrics", 1976, vol.12, No.1-4, p.233-235.
122. Gastaud G. - "Rev.Phys.Appl.", 1975, vol.10, No.6, p.424.
123. Chen D. et al. - "J.Opt.Soc.Am.", 1975, vol.65, p.226 (a).
124. Sakuma H., Matsumura M. - "Japan J.Appl.Phys.", 1975, vol.14, No.11, p.1845-1846.
125. Matsuyama I., Jyomura S. - "J.Amer.Cer.Soc.", 1975, vol.58, No.7/8, p.347-348.
126. Miyauchi K., Toda G. - "J.Amer.Cer.Soc.", 1975, vol.58, No.9/10, p.361-363.
127. Kumada A., Suzuki K., Toda G. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No.1-4, p.25-28.
128. Land C.E., Smith W.D. - "IEDM Techn.Digest", 1974, p.356-359.
129. "Optical Spectra", 1975, vol.9, No 5, p.35.
130. Бутусов М.М., Иванов А.В., Косарев А.М. - В кн.: Способы записи информации на бессеребряных носителях. Киев, 1975, вып.6, с.31-39.
131. Бутусов М.М. и др. В печати.
132. Kirkby C.J. - "Ferroelectrics", 1974, vol.7, p.157-159.
133. Круминьш А.Э., Штернберг А.Р., Спрогис А.А. - "Учен. зап.Латв.ун-та", (Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах) 1975, т.235, с.171-181.
134. Спрогис А.А. и др. - "Изв.АН СССР. Сер.Физ.", 1977, т.41, № 3, с.631-636.
135. Burns G., Scott B.A. - "Solid State Commun.", 1973, vol.13, No.3, p.423-426.
136. Zvirgzd J.A. - "Phys.status solidi,a", 1975, vol.32, K181-K185.
137. Круминьш А.Э., Ванечек М.Э. - "Учен. зап.Латв.ун-та", (Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах), 1975, т.235, с.157-170.
138. Kruminš A.E., Vaneček M.E. - "Phys.status solidi,a", 1976, vol.33, K31-K34.
139. Круминьш А.Э. и др. - "Изв.АН СССР. Сер.Физ.", 1977, т.41, № 4, с.775-782.
140. Brody P.S. - "J.Sol.St.Chem.", 1975, vol.12, No.3/4, p.193-200.
141. Brody P.S. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No.1-4, p.143-146.
142. Micheron P., Rouchon J.M., Vergnolle M. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No.1-4, p.15-18.

143. Воронов В.В., Кузьминов Ю.С., Осико В.В. - "Квантовая электроника", 1976, т.3, № 10, с.2101-2126.
144. Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики - полупроводники. М., 1976. 408 с.
145. Шварц К.К., Готлиб В.И., Кристопсон Я.К. Оптические регистрирующие среды. Рига, 1976. 184 с.
146. Huignard J.P., Micheron F., Spitz E. In: Optical Properties of Solids; New Developments. NIPD, Amsterdam, 1976, ch.16, p.851-925.
147. Петров М.П. В кн.: Свойства материалов, применяемых в устройствах эптоэлектроники. Красноярск, 1975, с.68-III.
148. Huignard J.P., Micheron F. - "Appl.Phys.Lett.", 1976, vol.29, No.9, p.591-593.
149. Rouchon J.M., Micheron F. - "Czech.J.Phys.", 1975, vol.25, p.575-584.
150. Winter P.C., US Patent No. 3.868.653, 1975.
151. Endo W., Inui J., Hirata K. - In: Proc. 6th Conf. on Sol.St.Devices, Tokyo, 1975, p.93-96.
152. Keve E.T., Annis A.D. - "Ferroelectrics", 1973, vol.5, p.77-89.
153. Keve E.T., Bye K.L. - "J.Appl.Phys.", 1975, vol.46, No.2, p.810-818.
154. Bye K.L. - "Ber.Dt.Keram.Ges.", 1975, B.52, No.7, S.234-235.
155. Keve E.T., ibid, S.232-234.
156. Keve E.T. - "Appl.Phys.Lett.", 1975, vol.26, No.12, p.659-661.
157. Keve E.T. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No.1-4, p.169-174.
158. Simpson G., Keve E.T. - "Ferroelectrics", 1976, vol.12, No.1-4, p.229-231.
159. Michel G. - "Phillips Techn.Rev.", 1976, vol.36, No.1, p.18-25.
160. Василевская А.С., Гродненский И.М., Сонин А.С. - "Физ.твёрдого тела", 1976, т.18, № 12, с.3714-3716.
161. Штернберг А.Р. и др. В кн.: Диэлектрики и полупроводники. № 10, Киев, 1976, с.20-28.
162. Meitzler A.H. - "Ferroelectrics", 1976, vol.11, No.1/2, p.503-510.
163. Gerthsen P., Krüger G. - "Ferroelectrics", 1976, vol.11, No.1/2, p.489-492.
164. Krüger G. - "Ferroelectrics", 1976, vol.11, No.1/2 p.417-422.

165. Lurio A., Burns G. - "J.Appl.Phys.", 1974, vol.45, No.5, p.1986-1992.
166. Wolters M., Burggraaf A.J. - "Phys.status solidi,a", 1974, vol.24, p.341-350.
167. Wolters M., Burggraaf A.J. - "Mat.Res.Bull.", 1975, vol.10, p.417-424.
168. Burggraaf A.J., Keizer K. - "Ber.Dtsch.Keram.Ges.", 1975, B.52, No.7, S.218-219.
169. Wolters M., Burggraaf A.J., ibid, S.219-220.
- ✓170. Фрицберг В.Я. - "Изв.АН ЛатвССР", 1977, № 2, с.6-27.
171. Simpson C., Keve E.T. Abstracts of the III European Meet.on Ferroelectricity. Zürich, 1975, p.103.
172. Wolters M., Thieme C.L.H., Burggraaf A.J. - "Mat. Res.Bull.", 1976, vol.II, p.315-322.
173. Yokosuka M. - "Jap.J.Appl.Phys.", 1977, vol.I6, No.2, p.379-380.
174. Masatomo Y. et al., US Patent No.3,963,630., 1976.
175. Yamaguchi T. et al. - "Ceramurgia Int.", 1976, vol.2, No.2, p.76-80.
176. Ishida M., Matsunami H., Tanaka T. - "J.Appl.Phys.", 1977, vol.48, No.3, p.951-953.
177. Clarke R., Whatmore R.W., Glazer A.M. - "Ferroelectrics", 1976, vol.13, p.497-500.
178. Яшин Э.М. и др. - "Изв.АН СССР, Неорганические материалы", 1977, т.13, № 4, с.717-720.
179. Kumada A., Yamashita K., Satō S. - "Jap.J.Appl. Phys.", 1977, vol.16, Suppl., p.325-328.
180. Яшин Э.М., Ульянов Б.В., Жаботинский В.А. - "Электронная техника. Сер. "Материалы", 1976, вып.9, с.84-87.
181. Брицын К.И. и др. - "Электронная техника. Сер. "Материалы", 1977, вып.3, с.84-90.
182. Higuma Y. et al., Preprint, to be published in "Jap.J.Appl.Phys.", 1977.
183. Schmid H., Schwarzmüller J. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No.1-4, p.283-293.
184. Желудев И.С. Тезисы докл. на Сессии Отделения общей физики и астрономии АН СССР. М., 1976, с.1-3.
185. Компанец И.Н. - "Зарубежная радиоэлектроника", 1977, № 4, с.46-76.
186. "Sprechsaal für Keramik, Glas, Baustoffe ...", 1977, Jg.II0. No.4, S.233-234.
187. Sato H., Toda K. - "Appl.Phys.", 1977, vol.13, No.1, p.25-28.

188. Meitzler A.H., O'Bryan H.M. - "Proc.IEEE", 1973, vol.61, No.7, p.959-966.

189. Carl K., Geisen K. - "Proc.IEEE", 1973, vol.61, No.7, p.967-974.

190. Фрицберг В.Я. - "Учен.зап.Латв.ун-та", (Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах), 1976, т.250, с.5-16.

191. Smith W.D. - In: Proc.Conf.on Phase Transitions and Their Applications in Materials Science". Pennsylvania, 1973, p.71-81.

Статья поступила 10 июня 1977 года

Г.В.Либертс, А.А.Внестурс, Э.Э.Шитц, М.Я.Стипниекс
 Латвийский государственный университет им.П.Стучки

УСТАНОВКА ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОГО ИЗМЕРЕНИЯ ДВУПРЕЛОМЛЕНИЯ

Описана быстродействующая установка для определения оптической разности хода в оптических регистрирующих средах, в частности в керамике ЦТСЛ. Дано теоретическое обоснование метода сканирующего компенсатора и оптико-электронная схема экспериментальной установки, которая имеет порог обнаружения оптической разности хода 0,5 нм.

В в е д е н и е

При изучении оптических регистрирующих сред и создании электрооптических элементов возникает необходимость измерения быстрых изменений оптической разности хода $\Delta\Gamma$ в объекте при воздействии излучения, температуры, электрического или магнитного поля. Автоматические приборы для непосредственного измерения $\Delta\Gamma$ в образце позволяют наиболее корректно исследовать такие физические явления как фотопреломление, электрооптический и эластооптический эффекты.

В данной работе описаны некоторые ранее разработанные устройства для определения оптической разности хода, основные принципы построения нашей экспериментальной установки и наиболее важные вопросы практической ее реализации и дальнейшего развития.

Принципы автоматического измерения оптической разности хода

Общим для всех упомянутых автоматических измерительных систем является применение фотозлектрических устройств, которые преобразуют интенсивность проходящего через образец света в электрические сигналы. Известны так называемые автокомпенсационные системы для определения оптической разности хода, где используется принцип самонастройки с последующим считыванием величины $\Delta\Gamma$

от управляемого эталонного компенсатора /1-5/. В таких

системах обратная связь осуществляется сигналом от фотоприемника на логическое устройство, а потом на управляемый компенсатор. Автокомпенсационные приборы отличаются высокой точностью и быстродействием, могут работать при постороннем свете /4/. В статье Миссерона и Бисмута /4/ сообщается, что предельное быстродействие автокомпенсационной системы имеет порядок 10 мкс при пороге определения разности хода $\Delta L \approx 0,4$ нм. Однако подобные устройства громоздки и сравнительно ненадежны в эксплуатации.

Известно, что при явлении интерференции зависимость интенсивности света от разности хода между лучами - функция нелинейная /6/:

$$J = \cos^2 \frac{\Delta L}{2}, \quad (1)$$

где J - нормированная интенсивность света после интерференции двух лучей, ΔL - разность хода.

Простой на первый взгляд метод использования нелинейного усилителя для преобразования $\arccos \sqrt{J}$ не может привести к успеху, так как подобные усилители сложны по устройству и снижают точность и быстродействие измерений ΔL /7/. Проведение измерений ΔL в квазилинейной области зависимости $J = \cos^2 \Delta L / 2$ не удовлетворяет требованиям по диапазону и линейности измерения разности хода ΔL . Некоторые авторы в разных измерительных устройствах /7-9/ решили проблему непосредственного измерения ΔL , используя время-импульсное развертывающее преобразование. В основу преобразования положен принцип суперпозиции аргументов в выражении (1). Если на измеряемую величину, т.е. ΔL накладывается периодически изменяющаяся во времени развертывающая величина того же физического происхождения что и ΔL , амплитудное значение которой больше значения измеряемой, тогда в каждом периоде измеряется разность длительностей по временному основанию результирующего сигнала на выходном преобразователе. В случае, когда развертывающая величина ΔL имеет линейную периодическую во времени харак-

теристику, тогда, как заметил Смит /7/, процесс измерения разности хода $\Delta\Gamma$ в образце упрощается: роль выходного преобразователя начинает выполнять фазоизмерительное устройство. Смит в микроинтерферометре *Vickers 85/86* в качестве линейного развертывающего преобразователя оптической разности хода применяет вращающуюся дифракционную решетку, специально изготовленную для целей фазовой модуляции света, что позволяет изменять разность хода между опорным и измерительным лучем от 0 до $\lambda = 633$ нм за время 10^{-4} с. Очевидно, дальнейшее повышение быстродействия измерений прибора связано с увеличением оборотов синхронного двигателя, вращающего дифракционную решетку. Описанное Смитом устройство имеет точность измерения порядка 0,5 нм, диапазон измерения - 0-600 нм, время измерения - 10^{-2} с.

Грибл и Кристалл /10/ для интерферометрических исследований динамики процессов в лазерном резонаторе использовали эталонное сканирование фазы оптических пучков, вследствие чего получили эталонную картину интерференционных полос в реальном масштабе времени. Для сканирования фазы от 0 до 8λ за 1 мкс применяется электрооптический модулятор, возбуждаемый генератором пилообразных импульсов высокого напряжения с частотой следования пакетов импульсов порядка нескольких герц. Интерес представляют и другие эквивалентные системы управляемого компенсатора, например, применение вращающегося анализатора (поляризатора), полуволновой пластинки /11-14/. В качестве упомянутого эквивалента перспективно использовать электрооптический кристалл, обладающий двойным поперечным эффектом Поккельса /14/. Преимущество такого подхода связано с тем, что для модуляции можно использовать синусоидальный сигнал. Можно показать, что в этом случае комбинация из пары обычных амплитудных модуляторов на продольном или поперечном электрооптическом эффекте может быть использована как модулирующая ячейка, заменяющая например, вращающуюся полуволновую пластинку /14/.

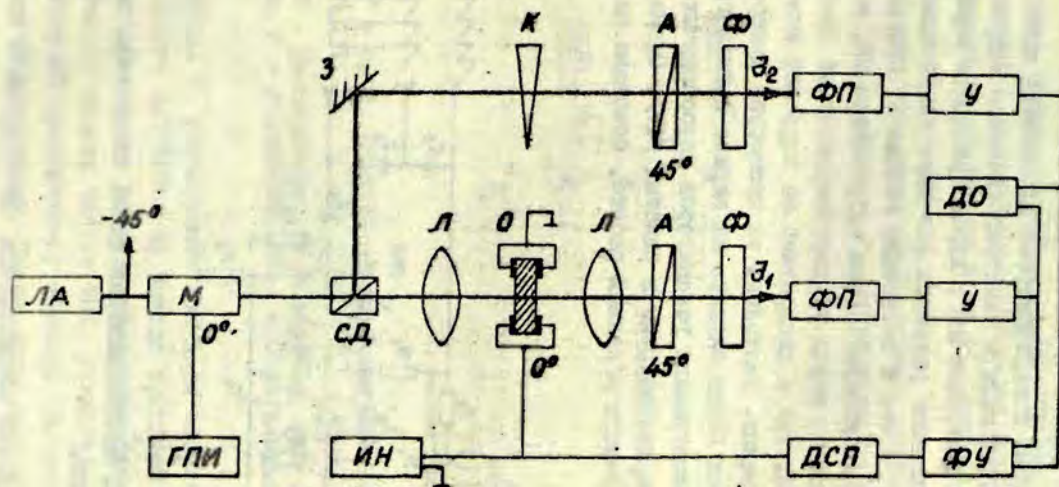
Для обнаружения фазовых изменений регистрирующих

сред разработан интерферометр на основе двухчастотного лазера /16/. Разность хода ΔL в образце измеряется посредством электронного фазометра с быстродействием 10^{-4} с при точности отсчета 10 нм. Однако, применение двухчастотного лазера существенно усложняет реализацию этой измерительной схемы.

Экспериментальная установка

Учитывая достоинства метода Смита и отличные характеристики быстродействия электрооптического модулятора в качестве сканирующего компенсатора, была создана модифицированная схема Смита (см. рис. I). Нами применяется стандартный электрооптический модулятор света на основе эффекта Погкельса. Аналогично фазовому модулятору Грибла и Кристалла мы применяли пилообразную модуляцию. Глубина этаплонной модуляции составляет $B_{\max} = \lambda$, что соответствует максимальной амплитуде пилообразных импульсов $U = 2U_{\lambda/2}$, где $U_{\lambda/2}$ - полуволновое напряжение электрооптического модулятора. В отличие от /10/ электрооптический модулятор работает в непрерывном режиме управляющих импульсов, что позволяет производить измерения в любой момент времени.

Свет от лазера ЛЛ (He-Ne или He-Cd) через электрооптический модулятор М, светоделитель СД, образец О, анализатор А и светофильтр Ф попадает на фотоприемник ФП. Ориентация плоскости колебаний света в анализаторах А относительно оптических осей модулятора М, образца О, и кварцевого клина К показана на рис. I. Часть света от светоделителя СД, минуя образец, через компенсатор К и анализатор А и светофильтр Ф попадает на опорный фотоприемник ФП. Электрооптический модулятор М возбуждается генератором пилообразных импульсов ГПИ. Если выходные электрические сигналы от фотоприемников обозначать соответственно как U_1 и U_2 , тогда согласно соотношениям для \mathcal{J} в случае схемы скрещенных поляризаторов /6/ можно записать:



Р и с. 1. Схема экспериментальной установки для измерения оптической разности хода в образцах прозрачной сегнетокерамики.

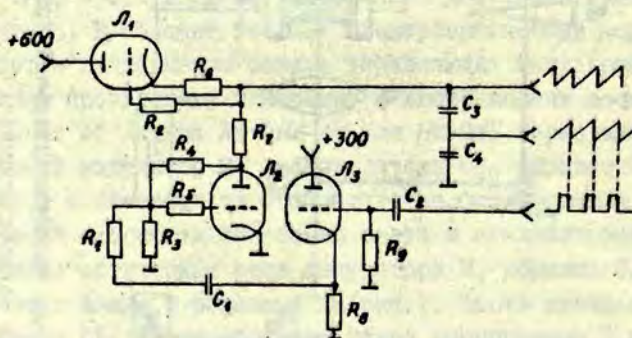
ЛА - лазер (He-Ne или He-Cd); М - электрооптический модулятор света (МЛ-4 или МЛ-3); ГПИ - генератор пилообразных импульсов; СД - светоделитель; З - зеркало; Л - линза; К - кварцевый клин; О - образец; А - анализатор; Ф - светофильтр; ФП - фотоприемник; У - селективный усилитель; ДО - двухлучевой осциллограф СИ-17; ФУ - фазоизмерительное устройство; ДСП - двухкоординатный самопишущий потенциометр ЦДС-021М; ИН - источник напряжения.

$$U_1 \sim \mathcal{E}_1 \sim \sin^2 \left[\frac{\pi}{\lambda} G(t) + \frac{\pi}{\lambda} \Delta \Gamma \right] \quad (2)$$

$$U_2 \sim \mathcal{E}_2 \sim \sin^2 \frac{\pi}{\lambda} G(t), \quad (2a)$$

где $G(t)$ - линейно и периодически во времени изменяющаяся оптическая разность хода в электрооптическом модуляторе М. При $G(t)_{\max} = \lambda$ измерение $\Delta \Gamma$, характеризующее образец, сводится к определению разности фаз двух синусоидальных сигналов U_1 и U_2 , что и следовало показать. Измерение осуществляется фазоизмерительным устройством ФУ, которое имеет как аналоговый выход на двухкоординатный самопишущий потенциометр ДСП, так и дискретный на цифровой измеритель временных интервалов. Визуально за процессом измерения или ручной калибровки можно следить на экране осциллографа ДО.

Принципы построения генераторов пилообразных импульсов ГПИ подробно рассмотрены в работах [17]. Схема ГПИ (рис.2) используемого в данной работе, основана на функ-

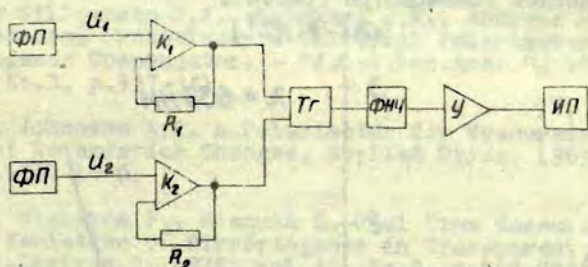


Р и с. 2. Принципиальная схема генератора пилообразных импульсов.

циональном свойстве конденсатора интегрировать протекающий через него ток. Заряд интегрирующего конденсатора C_3 осуществляется от источника постоянного тока; стабилизатором тока служит лампа Л₁-6Э7П, а разрядником - лампа

Л₂-6Н6П. Применение триода в качестве разрядной лампы позволило увеличить амплитуду выходных импульсов за счет полного разряда конденсатора, а также уменьшить длительность разряда до 0,5 мкс. Запуск ГПИ производится от внешнего генератора импульсов МГИ-1. Схема ГПИ обеспечивает следующие параметры пилообразного сигнала: амплитуда $U_{\text{макс}} = 600 \text{ В}$, коэффициент нелинейности $K_N \leq 4\%$, длительность заднего фронта $t \approx 0,5 \text{ мкс}$.

Блок-схема фазоизмерительного устройства ФУ представлена на рис.3. Сигналы от фотоприемников ФП поступают на



Р и с. 3. Блок-схема фазоизмерительного устройства ФУ.

К - компараторы, ТГ - триггер, ФНЧ - фильтр низкой частоты, У - усилитель, ИП - измерительный прибор.

компараторы К, формирующие импульсы запуска триггера ТГ. Длительность импульсов на выходе триггера пропорциональна сдвигу фаз между исследуемыми сигналами U_1 и U_2 .

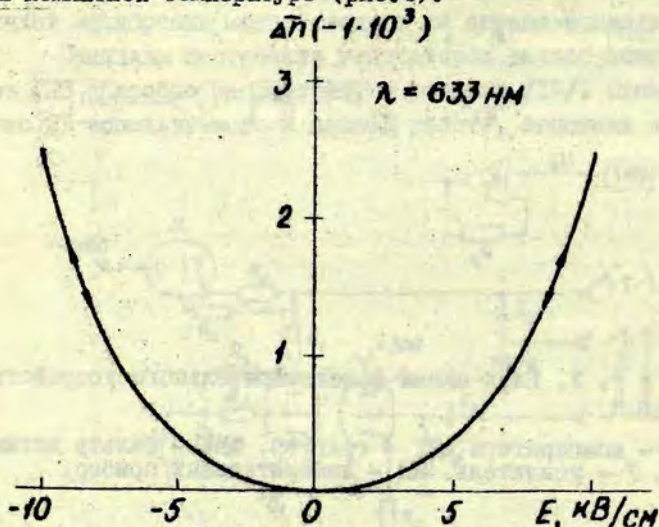
Фильтр низких частот ФНЧ, усилитель У и измерительный прибор ИП осуществляет функции простого время-аналогового преобразователя. Схема позволяет измерить разность фаз между сигналами от 0 до 360° с точности $\pm 0,5^\circ$.

З а к л ю ч е н и е

Экспериментальная установка (схема на рис.1) характеризуется следующими параметрами:

- 1) порог измерения $\Delta\Gamma$ - 0,5 нм;
- 2) время одного измерения - 10^{-2} с;
- 3) диапазон измерений - 0-630 нм;
- 4) линейность κ_H \approx 4%.

На основе данной установки в 1976 году сооружен оптический канал для ранее разработанного комплекса электрофизических измерений /16/. Приведем экспериментальную кривую зависимости дупреломления Δn от приложенного электрического поля E в образце сегнетокерамики ЦТСЛ - 10/65/35 при комнатной температуре (рис.4).



Р и с . 4. Полевая зависимость дупреломления (разности хода $\Delta\Gamma = \Delta n \cdot d$, где d - толщина образца) для керамики ЦТСЛ 10/65/35.

Следует отметить простоту, высокую стабильность и помехозащищенность проводимых измерений, что немаловажно для снятия длительных во времени температурных зависимостей дупреломления.

Перспективно использовать более короткие пилообразные импульсы для время-импульсного преобразования и безинерционного фазоизмерительного устройства /ИВ/, что позволило бы исследовать процессы релаксации двуупреломления до порядка 1 мкс.

Авторы выражают признательность всем, кто способствовал выполнению представленной работы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Hiroshi Takasaki, Photoelectric Measurement of Polarized Light by Means of an ADP Polarization Modulator. I- Photoelectric Polarimeter. II-Photoelectric Elliptic Polarimeter. - "J.Opt.Soc.Amer.", 1961, vol.51, p.462-463.
2. Williamson S.J., Weingart J.M., Andrews R.D. New High-Precision Photoelectric Universal Polarimeter and Birefringence Compensator. - "J.Opt.Soc.Amer.", 1964, vol.54, No.3, p.337-341.
3. Johnston A.R. A Polarimeter for Measurement of Transient Retardation Changes. Applied Optics, 1969, vol.8, No.9, p.1837-1848.
4. Micheron F., Bismuth G. Real Time Measurement of Induced Variation of Birefringence in Transparent Media. - "Rev.Sci.Instrum.", 1972, vol.43, No.2, p.292-293.
5. Горшков М.М. Эллипсометрия. М, 1974, 200 с.
6. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М, 1970. 720 с.
7. Smith F.H. A Photo-electronic Phase-measuring Microscope. - "J.Royal Micr.Soc.", 1967, vol.87, No.12, p.165-169.
8. Smith F.H. A Laser-illuminated Scanning Microinterferometer for Determining the Dry Mass of Living Cells. - "Microscope", 1972, vol.20, p.153-160.
9. Горбань А.М., Майстренко В.Ф. Измерение углового положения плоскости колебаний поляризованного излучения. - "Измерит.техника", 1975, № 3, с.37-39.
10. Gribble R.F., Kristal R. Multifringe Electro-optic Phase Modulator. - "Rev.Sci.Instrum.", 1974, vol.45, No.4, p.520-522.

11. Kent C.V., Lawson J. A Photoelectric Method for the Determination of the Parameters of Elliptically Polarized Light. - J.Opt.Soc.Amer.", 1937, vol.27, No.3, p.117-119.
12. Schmidt K.J. Tiedemann, Improved Electronic Half-shadow Method for the Measurement of Birefringence and Dichroism. - "Rev.Sci.Instrum.", 1967, vol.38, No.5, p.625-627.
13. Cahan B.D., Spanier R.F. A High Speed Precision Automatic Ellipsometer - "Surface Science", 1969, vol.16, p.166-176.
14. Фельдман Г.А., Парыгин В.Н. Электрооптический модулятор с фазодвигающим устройством. - "Изв.высш.учебн. заведений. Радиоэлектроника", 1975, т.18, № 7, с.36-40.
15. Баев С.Г., Коронкевич В.П., Наливайко В.И., Ханов В.А. Интерферометр для контроля фазовых изменений регистрирующих сред. - "Квантовая электроника", 1976, т.3, № 10, с.2297-99.
- ✓ 16. Шитц Э.Э., Круминь А.Э., Звиргзд Ю.А., Логин М.А., Попов Ю.К., Штернберг А.Р. Электрооптическая сегнетокерамика. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.230, с.170-185.
17. Справочник по импульсной технике. Под ред. В.Н.Яковлева., Изд.З. Киев, 1972, гл.12, с.276-426.
18. Лазарев В.Б. Быстродействующий преобразователь фазы - напряжение. - "Приборы и техн.эксперимента", 1976, № 2, с.85-86.

Статья поступила 15 декабря 1976 года

М. П. Озолинъ

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА УСТАНОВЛЕНИЯ ДВУПРЕЛОМЛЕНИЯ И ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКЕ ЦТСЛ В ОБЛАСТИ КВАЗИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

Исследовались процессы установления дупреломления Δn и поляризации P в прозрачной сегнетокерамике ЦТСЛ (цирконат-титанат свинца, модифицированный лантаном) с содержанием лантана 9-10 ат. % под воздействием импульсного электрического поля с крутым фронтом нарастания. Дан анализ механизмов, вызывающих изменения дупреломления и поляризации в квазисегнетоэлектрической области фазовой диаграммы. Оценен вклад вторичного электрооптического эффекта.

В в е д е н и е

В данной работе рассматривается, как изменяется дупреломление, вызванное поперечным электрооптическим (ЭО) эффектом, в прозрачной сегнетокерамике системы цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном (ЦТСЛ- $X/65/35$, где X - содержание лантана, а 65/35 - соотношение циркония/титана в атомных процентах), если на этот материал воздействует электрическое поле с крутым фронтом нарастания.

Временные зависимости ЭО-эффекта в сегнетокерамике ЦТСЛ исследованы в ряде работ. Однако зависимости дупреломления обычно не определяются совместно с зависимостями поляризации, и авторы часто ограничиваются чисто техническими характеристиками - коэффициентом контрастности, амплитудой и длительностью управляющих полей при максимальном просветлении системы. Ченом /1/ исследовалась частотная зависимость ЭО-эффекта модулятора на основе керамики ЦТСЛ $X=9$. Оказалось, что в пределах частоты от 1 кГц до 1 МГц ЭО-коэффициент уменьшается примерно в 7 раз. Импульсное переключение поля применяли авторы работы /2/ при изучении составов $X=7+9$ (длительность импульсов от 70 нс до 360 мкс). Наблюдалось снижение коэффициента контрастности при уменьшении длительности импульсов.

Особенности временных характеристик объясняются процессами переключения "мягких" и "жестких" доменов.

В работах /3,4,5,6/ исследованы составы $X = 8 \div 10$, а также определены времена включения и выключения защитных очков, ЭО-затворов и формирователи страниц на основе указанных составов. Показано, что быстродействие растет с увеличением содержания лантана и зависит от конкретной геометрии оптоэлектронного устройства. Времена включения и выключения составляют соответственно несколько микросекунд и несколько десятков микросекунд.

В работах /7,8/ указано на довольно быстрое (≈ 100 нс) установление двупреломления для образцов с $X = 9 \div 12$ при воздействии импульсов длительностью 200 нс. Увеличение длительности импульсов однако сопровождается дополнительным ростом двупреломления. Штернбергом и др. /9/ одновременно исследована динамика ЭО-эффекта и поляризации в широком интервале длительностей управляющих импульсов и температур для составов $X = 2 \div 13$. Однако указанная работа не дает четкой информации о процессе установления двупреломления в области коротких времен ($\leq 10^{-6}$ с).

Заметный разброс проводимых в литературе данных, характеризующих установление двупреломления под воздействием электрического поля, не позволяет выявить механизм ЭО-эффекта. Уместно заметить, что в большинстве работ исследована сегнетокерамика с содержанием $X = 8 \div 10$, представляющая наибольший прикладной интерес. Данные составы при комнатной температуре находятся в так называемом "квазисегнетоэлектрическом" состоянии, очень чувствительном к внешним воздействиям. Исследования фазового состава в данном состоянии как термически деполяризованных образцов, так и подвергнутых воздействию электрического поля, до сих пор не дали вполне ясного ответа. Из результатов рентгенографического анализа /12,13,14/ предполагается, что в электрически деполяризованном состоянии вещество может иметь кубическую структуру с очень малыми искажениями. В данном случае керамика обладает нецентросимметрической поляризо-

ванной структурой, но спонтанная поляризация столь мала, что в отсутствие внешних управляющих полей домены не образуются или же их размеры очень малы (малый радиус упорядочения). Внешнее электрическое поле индуцирует домены, которые после снятия поля исчезают.

Таким образом, вещество в квазисегнетоэлектрическом состоянии имеет как свойства, характеризующие параэлектрик — квадратную зависимость деформации и двупреломления от поляризации в электрических полях вплоть до $10-20 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ /10,13, 14/, так и типичные для сегнетоэлектрика — петли гистерезиса (хотя невыраженные), остаточную деформацию при $E = 0$ и $P \neq 0$ /10,15/.

Главными задачами проведенной исследовательской работы являлись в электрооптической сегнетокерамике типа ЦТСЛ, находящейся в квазисегнетоэлектрической фазе:

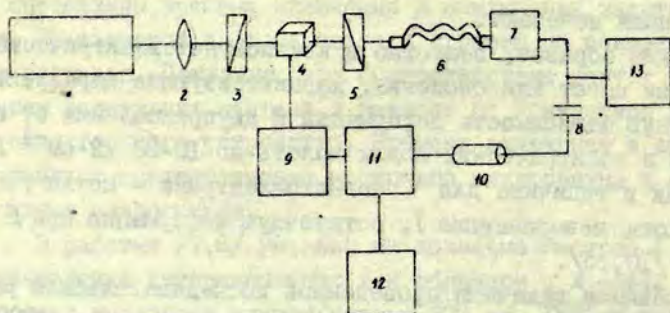
1) одновременно исследовать установление поляризации и двупреломления при воздействии электрического поля с крутым фронтом нарастания с целью выявить механизмы обоих эффектов и взаимосвязь между ними;

2) определить величину вторичного ЭО-эффекта;

3) оценить быстродействие оптоэлектронных устройств на основе ЭО-керамики типа ЦТСЛ.

Объекты исследования и методика эксперимента

Сегнетокерамика ЦТСЛ с $X = 9+10$ была изготовлена в Проблемной лаборатории физики сегнето- и пьезоэлектриков методом спекания в вакууме из сырья, полученного по обычной керамической технологии (путем смешения окисей). Для исследований вырезали прямоугольные образцы, грани которых отполировали, затем образцы отжигали при 800°C для снятия механических напряжений. Электроды на противоположных гранях наносили серебряной пастой. Полученные образцы имели квадратное сечение порядка $1 \times 1 \text{ мм}^2$ и длину $l = 2 \text{ мм}$. По сравнению с образцами, имеющими планарные электроды, данная геометрия обеспечивает более однородное электрическое поле, что уменьшает влияние геометрии образцов на экспериментальные



Р и с. 1. Блок-схема установки для исследования ЭО-эффекта. 1 - *He-Ne* лазер, 2 - фокусирующая линза, 3 - поляризатор, 4 - образец, 5 - анализатор, 6 - световод, 7 - фотоэлектронный умножитель, 8 - переходный конденсатор, 9 - формирователь импульсов, 10 - линия задержки, 11 - стробоскопический осциллограф, 12 - двухкоординатное самопишущее устройство, 13 - источник высокого напряжения.

результаты. Поперечный ЭО-эффект исследовали поляризационно-оптическим методом на установке, блок-схема которой приведена на рис.1.

В качестве формирователя импульсов применяли генератор Г5-15 с усилителем, дающим монополярные импульсы длительностью от 100 нс до 10 мкс и с фронтом нарастания ≈ 30 нс и амплитудой до 1,5 кВ. Фотоприемником служил скоростной фотоэлектронный умножитель ИЭЛУ-ФМ с собственным временем нарастания 1 нс. ЭО-отклик регистрировали стробоскопическим осциллографом СИ-39 и воспроизводили двухкоординатным самопишущим устройством ЦДП4.

Разрешающая способность экспериментального тракта определялась заменой образца ЭО-модулятором МЛ-3 на основе кристалла *KDP*. Модулятор управлялся импульсами длительностью

20 нс с фронтом нарастания 3 нс; при этом регистрируемый установкой импульс имел фронт порядка 6 нс. Таким образом установка имеет собственное время нарастания менее 5 нс.

Поляризацию образцов определяли по падению напряжения на эталонной емкости, включенной последовательно с образцом на установке, описанной в работе [11]. Использовался тот же формирователь импульсов, что и при исследовании ЭО-эффекта.

Измерения проводили при комнатной температуре.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Пропускание оптической системы поляризатор-образец-анализатор описывается выражением

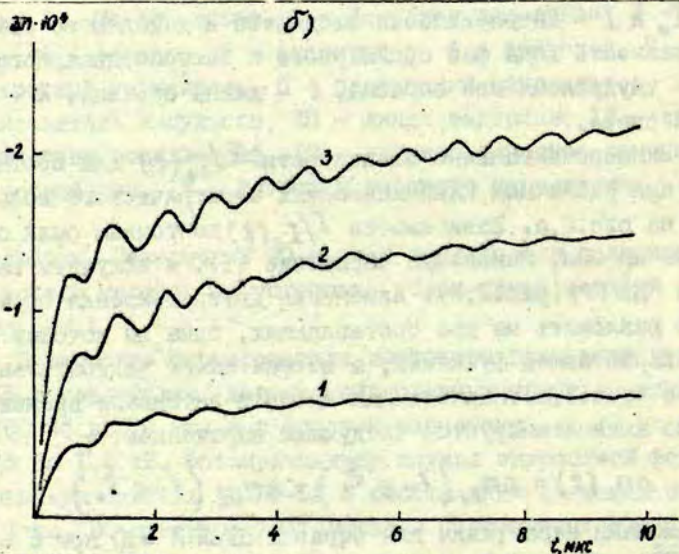
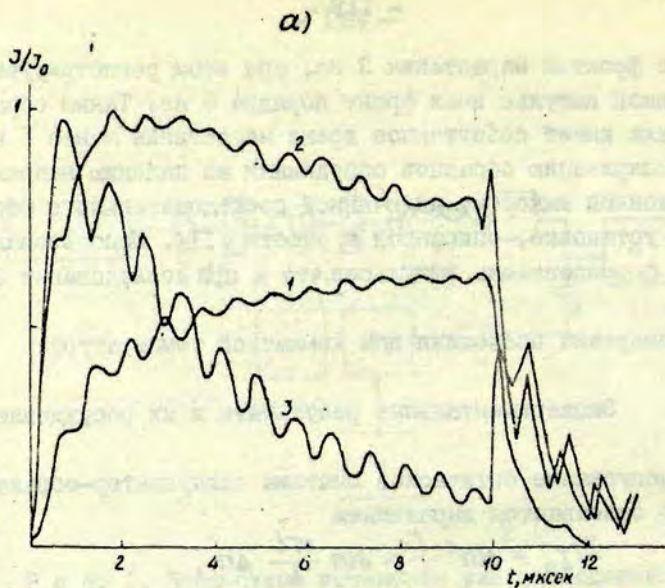
$$I/I_0 = \sin^2 \frac{\Gamma}{2} = \sin^2 \frac{\pi l}{\lambda} \Delta n, \quad (1)$$

где I_0 и I - интенсивности входящего и выходящего света, Γ - разность хода фаз ординарного и экстраординарного луча, Δn - двупреломление образца, l - длина образца, λ - длина волны света.

Экспериментальные зависимости $I/I_0(t)$ для состава ЦТСЛ $X=9$ при различных напряженностях электрического поля показаны на рис.2,а. Зависимости $I/I_0(t)$ по точкам были обработаны на ЭВМ, используя выражение (1), и получены зависимости $\Delta n(t)$ (рис.2,б). Изменение двупреломления образца можно разложить на две составляющих, одна из которых является нарастающей функцией, а вторая имеет колебательный характер (рис.3,а). Нарастающая часть в интервале времен 10 мкс хорошо аппроксимируется следующим выражением:

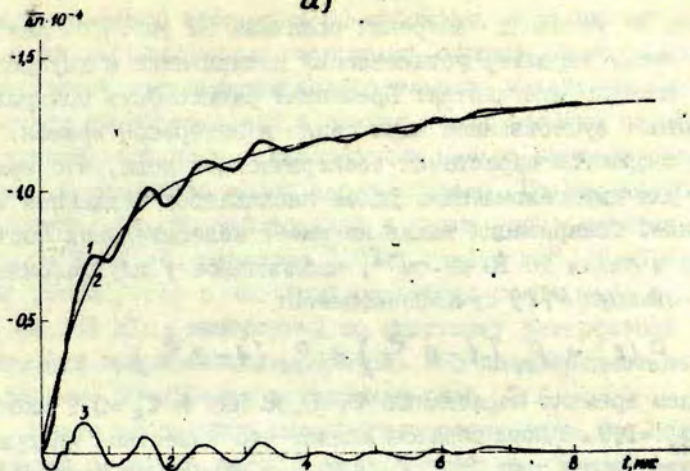
$$\Delta n_0(t) = \Delta n_{01} (1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}) + \Delta n_{02} (1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}),$$

с временами нарастания для образца ЦТСЛ $X=10$ при $E = 4,7$ кВ·см⁻¹, $\tau_1 = 0,08$ мкс, $\tau_2 = 13,5$ мкс и $\Delta n_{01}/\Delta n_{02} = 1,4$. Значения τ_1 , τ_2 и $\Delta n_{01}/\Delta n_{02}$ при изменении интенсивности электрического поля до $E = 10$ кВ·см⁻¹ существенно не изменяются. Временная зависимость поляризации образца с $X=10$

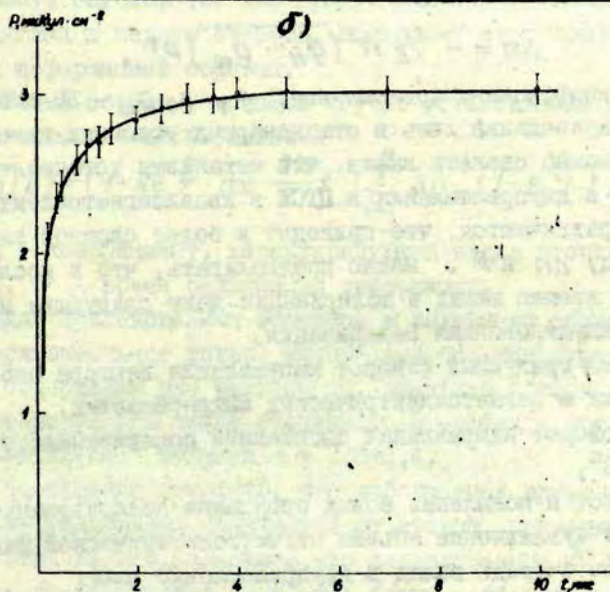


Р и с. 2. Временные зависимости пропускания системы поляризатор - образец - анализатор (а) и двупреломления (б) под воздействием электрических импульсов амплитудой $I - E = 3 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$, $2 - E = 4 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$, $3 - E = 4,9 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ для образца ЦТСЛ $\chi = 9$ (частота повторения импульсов $f = 1 \text{ кГц}$).

а)



б)



Р и с. 3. Временные зависимости двуупреломления (а) и поляризации (б) образца ЦТСМ $\chi = 10$ при $E = 4 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$, $f = 1 \text{ кГц}$, $T = 20^\circ \text{С}$. 1, а - экспериментальные данные, 2, а б - аппроксимация суммой экспонент, 3, а - колебательная составляющая двуупреломления.

при тех же условиях измерения показана на рис.3,б. Как видно из рис., характер установления поляризации и двупреломления заметно отличается. Временная зависимость поляризации испытывает существенное нарастание в интервале времен, сравнимом с фронтом нарастания электрического поля, что нехарактерно для двупреломления. Далее наблюдается медленное возрастание. Поляризация также не имеет колебательной составляющей в полях до $10 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$, наблюдаемое у двупреломления. Аппроксимируя $P(t)$ суммой экспонент

$$P_0(t) = P_{01} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right) + P_{02} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right),$$

получаем времена нарастания $\tau_1 = 0,08 \text{ мкс}$ и $\tau_2 = 0,9 \text{ мкс}$ и $P_{01}/P_{02} = 1,9$. Таким образом видно, что известная квадратичная зависимость для ЦТСЛ $\chi = 9 \div 10$ при комнатной температуре /10/:

$$\Delta n = - \frac{1}{2} n^3 (g_{11} - g_{12}) P^2, \quad (2)$$

где n - коэффициент преломления, g_{11} и g_{12} - ЭО-коэффициенты, справедлива лишь в стационарных условиях измерений. Из этого можно сделать вывод, что механизмы установления поляризации и двупреломления в ЦТСЛ в квазисегнетоэлектрической фазе различаются, что приводит к более сложной зависимости между Δn и P . Можно предполагать, что в исследуемом интервале времен вклад в поляризацию дают следующие процессы:

- 1) индуцированная поляризация,
- 2) 180-градусный поворот направления вектора спонтанной поляризации в сегнетоэлектрических микрообластях,
- 3) поворот направления спонтанной поляризации, отличный от 180° ,
- 4) рост и появление новых спонтанно поляризованных микрообластей (увеличение объема сегнетоэлектрической фазы).

В свою очередь вклад в двупреломление дают:

- 1) индуцированная поляризация,
- 2) поворот направления спонтанной поляризации, отличный от 180° ;
- 3) увеличение удельного объема сегнетоэлектрической фазы,
- 4) вторичный ЭО-эффект.

вклад, вносимый вторичным ЭО-эффектом, обусловленным наличием электрострикционных деформаций образца, должен привести к появлению составляющей колебательного характера при установлении дупреломления в случае, если времена нарастания электрического поля и поляризации меньше времени распространения акустической волны через образец. Период колебательной составляющей, наблюдаемой в наших экспериментах для образца ЦТСМ $X=10$ размером $1,25 \times 1,25 \times 1,4$ мм³, $t=0,9$ мкс, хорошо согласуется с частотой основного толщинного резонанса $f_p = 1,149$ МГц, измеренной по максимуму реверсивной диэлектрической проницаемости образца. Это подтверждает наличие вторичного ЭО-эффекта в керамике типа ЦТСМ.

Почти мгновенное нарастание поляризации, не сопровождающееся столь же быстрым нарастанием дупреломления, по-видимому, обусловлено 180-градусными переориентациями, происходящими в первую очередь, поскольку этот процесс не связан с деформацией образца.

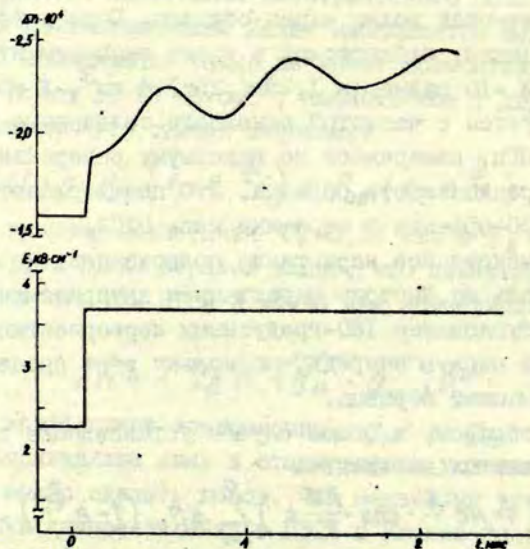
Таким образом, в общем случае установление дупреломления описывается выражением

$$\Delta n(t) = (1 - K e^{-\frac{t}{\theta}} \cdot \cos \frac{2\pi}{T} t) \sum_{i=1}^n \Delta n_{oi} (1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}), \quad (3)$$

где K - коэффициент, характеризующий вклад вторичного ЭО-эффекта, θ - время релаксации деформаций.

Для исследованных образцов в интервале времен до 10 мкс экспериментальные данные хорошо аппроксимируются выражением (3), содержащим две экспоненты. Значение коэффициента K , характеризующего вклад вторичного ЭО-эффекта при полях $E = 4 \div 8$ кВ·см⁻¹ порядка $K \approx 0,3 \div 0,4$.

Необходимо отметить, что наблюдаемые времена нарастания дупреломления отличаются от времен, приведенных (≈ 100 нс) в работах /7,8/. Возможно, что исследованные /7,8/ образцы находятся на фазовой диаграмме ближе к области кубической - чисто параэлектрической фазе. Это обстоятельство должно увеличивать долю индуцированных эффектов в поляризации и дупреломлении. Наблюдаемое /7,8/ уменьшение полуволнового напряжения при увеличении длительности импульсов свидетельст-



Р и с. 4. Временная зависимость двупреломления для образца ЦТСЛ $X = 10$ при смещении образца постоянным электрическим полем. $T = 20^{\circ} \text{C}$.

вует о наличии и других, не столь быстрых механизмов дву-
 преломления. Уменьшением вклада 180-градусного поворота
 направления спонтанной поляризации в существующих сегнето-
 электрических микрообластях можно объяснить и появление
 скачка двупреломления, наблюдаемое при наложении измери-
 тельного импульсного поля на образец, предварительно сме-
 щенный в постоянном электрическом поле до значений разно-
 сти фаз π (полуволны), и 2π (волны) (рис.4).

Предполагается, что уже в постоянном поле происходит ориентация спонтанной поляризации по направлению поля в большинстве доменов, особенно 180-градусные переориентации, не дающие вклад в двупреломление.

В ы ы о д ы

1. Установление поляризации и двупреломления в электрооптической сегнетокерамике типа ЦТСЛ с содержанием лантана 9÷10 ат.% (находящийся в квазисегнетоэлектрической фазе) представляет сложный процесс. Квадратичная зависимость $\Delta n \sim P^2$, имеющая силу в стационарных условиях измерений, при установлении поляризации и двупреломления не выполняется. Это свидетельствует о том, что вклад в установление поляризации и двупреломления вносят различные механизмы.

2. Вклад в поляризацию могут внести: индуцированная поляризация, поворот полярной оси в спонтанно поляризованных микрообластях на 180° ; поворот полярной оси, отличный от 180° ; рост и появление новых спонтанно поляризованных микрообластей (увеличение объема полярной фазы). В двупреломлении вклад вносят перечисленные механизмы, кроме 180-градусного поворота полярной оси, а также вторичный ЭО-эффект.

3. Величина вклада вторичного эффекта при полях $E = 4\div 8$ кВ·см⁻¹ составляет $K = 0,3\div 0,4$.

4. Быстродействие оптоэлектронных устройств на основе ЦТСЛ $X = 9\div 10$ определяется временами установления различных механизмов - выявленных в данных экспериментах около 1 мкс и 10 мкс. Увеличение быстродействия связано с уменьшением вклада более медленных процессов, которые, очевидно, вызваны наличием сегнетоэлектрической фазы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Chen F.S. Evolution of PLZT Ceramics for Applications in Optical Communications. - "Optics Communications", 1972, vol.6, No.3, p.297-300.
2. Landry M.J., McCarthy A.E. Transmission Switching Characteristics of PLZT Shutters. - "Appl.Opt.", 1973, vol. No.10, p.2312-2319.
3. Cutchen J.T., Harris J.O., Laguna G.R. PLZT Electrooptic Shutters: Applications. - "Appl.Opt.", 1975, vol.14, No.8, p.1866-1873.
4. Laguna G.R. PLZT Array Page Composer. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No.1-4, p.35-38.
5. Harris J.O., Cutchen J.T. Compositional Dependence of Electrical and Electrooptic Characteristics of X/65/35 PLZT Ceramics for X from 8.0 to 10.0 - "Ferroelectrics", 1975, vol.10, No.1-4, p.175-179.
6. Wolfram G. Switching Characteristics and Speed of PLZT Ceramics and Their Effect on Optical Device Applications. - "Ferroelectrics", 1975, vol.10, No.1-4, p.39-42.
7. Kirkby C.J. Electrooptic Switching Response in Cubic Phase PLZT Ceramic Materials. - "Appl.Opt.", 1976, vol.15, No.4, p.828-830.
8. Kirkby C.J., Ainger F.W., Waterworth P. Oblique Field Electrooptic PLZT Modulator. - "Ferroelectrics", 1976 vol.10, No.1-4, p.263-265.
9. Штернберг А.Р. и др. Исследование динамики электрооптического эффекта в прозрачной сегнетокерамике. - "Учен. зап.Латв.ун-та", 1975, т.230, с.210-219.
10. Land C.E., Thacher P.D., Haertling G.H. - "Appl. Solid State Science", 1974, vol.4, p.138-233.
- II. Озолиньш М.П. Установка для исследования временной зависимости поляризации сегнетозлектриков в наносекундном интервале времен. - "Учен. зап.Латв.ун-та", 1976, т.250, с.10.
12. Keve E.T., Annis A.D. Studies of Phases, Phase Transitions and Properties of Some PLZT Ceramics. - "Ferroelec 1973, vol.5, p.77-89.
13. Carl K., Geisen K. Dielectric and Optical Properties of a Quasiferroelectric PLZT Ceramic. - "Proc.IEEE", 1973, vol.61, No.7, p.967-974.
14. Keve E.T. Structure Property Relationships in PLZT Ceramic Materials. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, p.169-
15. Штернберг А.Р. и др. Исследование особенностей физических свойств в сегнетокерамике состава ПТСЛ в области морфотропной границы. - "Учен. зап.Латв.ун-та", 1975, т.230, с.220-239.

Статья поступила 17 августа 1977 года

В.Я.Фрицберг, А.П.Гаевскис, А.Э.Капеннико
Латвийский государственный университет им.П.Стучки

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕВЕРСИВНОЙ НЕЛИНЕЙНОСТИ В КЕРАМИКЕ ЦТСЛ

Приведены результаты исследования температурной зависимости реверсивной диэлектрической проницаемости и остаточной поляризации в горячепрессованной сегнетокерамике состава ЦТСЛ X/65/35 (пирконат-титанат свинца, модифицированный лантаном, где $X = 6-13$). Установлено, что на температурных зависимостях приведенных параметров можно выделить три области, не имеющие однако четких границ. Изменения характера зависимости реверсивной диэлектрической проницаемости от сменяющего электрического поля при переходе из одной температурной области в другую обсуждается с точки зрения доменных переориентаций и индуцирования сменяющим электрическим полем сегнетоэлектрического состояния.

В в е д е н и е

Целью данной работы являлось исследование реверсивной диэлектрической проницаемости в керамике ЦТСЛ X/65/35 в интервале концентраций $6 < X < 13$. Данные такого рода о ЦТСЛ в литературе отсутствуют.

В работе /1/ отмечается, что в керамике состава 65/35 до значений сменяющих полей $E < 7$ кВ·см⁻¹ диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре практически не меняется. Дальнейшее увеличение поля приводит к уменьшению ϵ . Анализ литературных данных о физических свойствах керамики ЦТСЛ в ряду твердых растворов X/65/35 также показывает, что составы с концентрацией лантана 6-9 обладают некоторыми особенностями как оптических, так и диэлектрических свойств /1-6/.

Для объяснения физических явлений в этих материалах, наблюдаемых при температурах ниже температуры, соответствующей максимуму диэлектрической проницаемости (иногда значимой T_c); в работах /7,8/ предложена следующая модель.

Предполагается, что керамика ЦТСЛ состава 8/65/35 может находиться в одной из двух фаз - α или β . Высокотемпературная фаза α может переходить в низкотемпературную фазу β при наложении электрического поля или механического напряжения. При нагревании переход $\beta \rightarrow \alpha$ в отсутствие внешних полей осуществляется при температуре T_t ($T_t < T_c'$), однако при последующем охлаждении ниже T_t переход $\alpha \rightarrow \beta$ не наблюдается и "замораживается" неустойчивая фаза α . Таким образом, ниже T_t устойчивой является фаза β , а выше T_t фаза α . Рентгеноструктурные и электрооптические исследования показали, что фаза α практически имеет кубическую симметрию; симметрия фазы β зависит от состава материала и внешних воздействий [8,9]. Так, например, в случае керамики состава 8/65/35 предварительная поляризация во внешнем поле индуцирует орторомбическую фазу. У некоторых других составов в аналогичных условиях наблюдается тетрагональное или ромбоэдрическое искажение. Интересно, что состав 7,5/64/36 после поляризации при комнатной температуре полем $E > 7$ кВ·см⁻¹ претерпевает при нагревании два последовательных фазовых перехода: орторомбически-тетрагональный и тетрагонально-кубический. Рентгеноструктурных данных о симметрии индуцированной электрическим полем фазы β выше температуры T_t в литературе не имеется. Однако в работе [10] оптическими методами показано, что поле напряженностью 20 кВ·см⁻¹ в керамике состава 9/65/35 индуцирует дупреломляющую фазу с явно доменной структурой. При снятии поля это явление исчезает. Таким образом, видно, что некоторые составы керамики ЦТСЛ очень чувствительны даже к небольшому изменению концентрации компонентов и к внешним воздействиям. Однако о проявлении этой чувствительности в часто поляризационных явлениях данных мало.

Методика исследований

Объектами проведенного исследования являлись составы горячепрессованной электрооптической сегнетокерамики типа ЦТСЛ X/65/35 с концентрацией лантана X от 6 до 13 ат.%. Составы 6-13/65/35 представляли собой мелкозернистую керамику (размер зерна $d \sim 1,5$ мкм); изготовленную на основе исходного сырья, полученного методом смешения окислов. Состав 8/65/35 был представлен в двух модификациях в виде мелкозернистой и крупнозернистой керамики (размер зерна $d \sim 8$ мкм), для которой исходное сырье получено методом химического соосаждения. Образцы шлифованием и полированием доводились до толщины 100 и 500 мкм. Механические напряжения снимались отжигом при 800°C . На образцы толщиной 100 мкм методом вакуумного напыления наносились совмещенные с обеих сторон серебряные электроды.

Применяя метод вжигания серебряной пасты, торцевые поверхности образцов толщиной 500 мкм покрывались сплошными электродами. Тонкие образцы использовались в качестве планарных конденсаторов для исследования реверсивной нелинейности, а также для исследования поперечного электрооптического эффекта. Образцы толщиной 500 мкм использовались только для исследования диэлектрических свойств. Образцы помещались в термостат: температура регулировалась с точностью до $0,1^\circ \text{C}$.

Реверсивная диэлектрическая проницаемость исследовалась в интервале частот $20-2 \cdot 10^5$ Гц в квазистатическом режиме. Использовались два способа определения реверсивной емкости образца. Первый, мостовой метод, описан в работе /12/. По второму способу зависимость $\epsilon(E)$ записывается непосредственно на двухкоординатный самописец /13/. Суть методики состоит в том, что последовательно с образцом C_x включается эталонная емкость $C_{\text{эт}}$, причем $C_{\text{эт}} \gg C_x$. При таком соотношении напряжение измерительного сигнала на $C_{\text{эт}}$ пропорционально емкости образца C_x . Сигнал усиливается и через детектор подается на вход самописца.

Поляризация определялась по схеме Соiera-Тауера квазистатическом режиме по методике, описанной в /II/.

Результаты и их обсуждение

Исследование реверсивной диэлектрической проницаемости при комнатной температуре выявило следующие основные закономерности. Для составов, обладающих "памятью" ($X \leq 8$), кривая $\epsilon(E)$ проходит через максимум в области коэрцитивных полей и имеет гистерезисный характер (рис. I, а). У составов с $X = 9-10$ значение коэрцитивного поля уменьшается, и гистерезис исчезает (рис. I, б). У составов с $X > 10$ зависимость $\epsilon(E)$ приобретает характер, изображенный на рис. I, в.

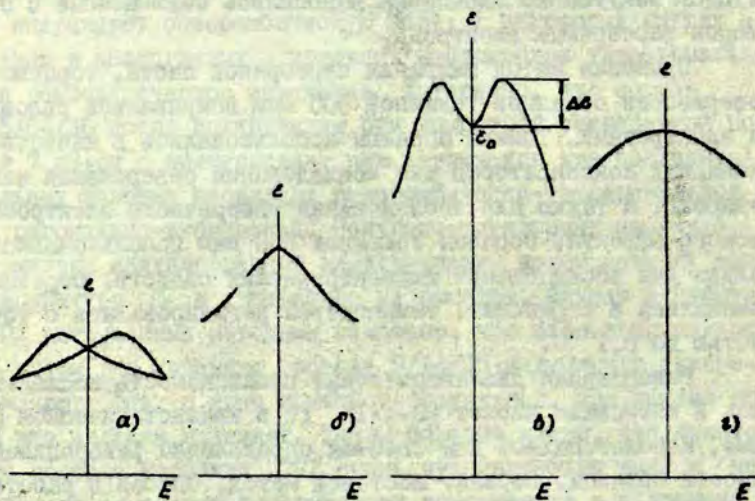


Рис. I. Схематическое изображение различных видов зависимости $\epsilon(E)$, наблюдаемых в керамике ЦТСЛ.

Температурные исследования состава 8/65/35 показали, что при повышении температуры, характер зависимости $\epsilon(E)$ последовательно меняется, проходя этапы а, б, в и г согласно схеме, показанной на рис. I. Отметим, что такие же изменения зависимости $\epsilon(E)$ с температурой имеют место и у

составов с $X = 7-13$ (как мелкозернистой, так и крупнозернистой керамики). Поэтому далее ограничимся рассмотрением результатов, полученных на одном из составов ЦТСЛ, а именно 8/65/35.

На рис.2 представлены данные о мелкозернистой керамике ЦТСЛ состава 8/65/35. На температурных зависимостях приведенных параметров можно выделить три области, не имеющие однако очень четких границ.

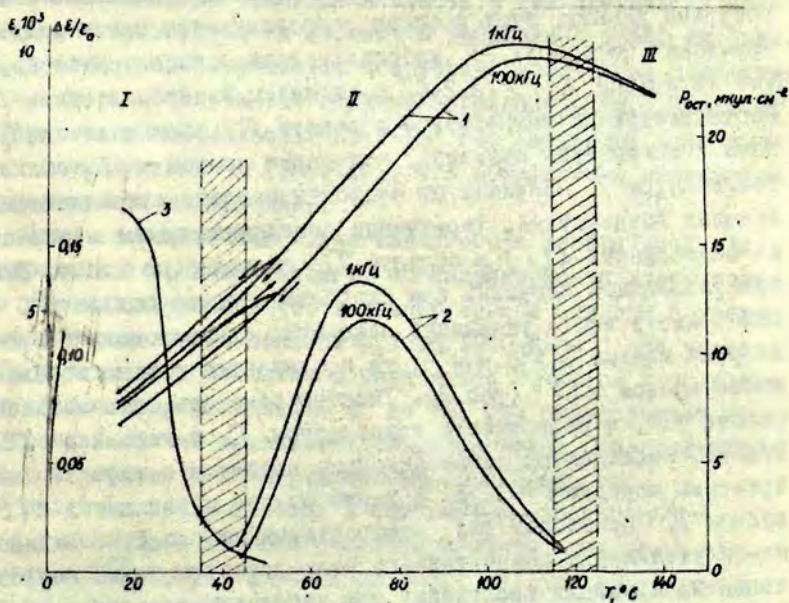


Рис.2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (I), относительного прироста реверсивной диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon/\epsilon_0$ (2) при различных частотах и остаточной поляризации $P_{ост}$ (3) керамики ЦТСЛ 8/65/35.

В области I материал обладает остаточной спонтанной поляризацией. Диэлектрическая проницаемость ϵ для термически деполаризованного образца ниже, чем для поляризо-

ванного образца. Наблюдается дисперсия диэлектрической проницаемости как для поляризованного, так и для деполаризованного образца. Зависимость $\epsilon(E)$ после нескольких циклов переполяризации имеет характер, изображенный на рис. 1, а. Полученные результаты можно объяснить ориентационными процессами доменов во внешнем поле. Подобные эффекты наблюдались и в керамике ЦТС /14/.

Далее рассмотрим переход из температурной области I в область II. Он характеризуется резким скачком остаточной поляризации - разрушением спонтанно поляризованного состояния предварительно поляризованной керамики. Согласно литературным данным, этот процесс сопровождается ничем диэлектрических потерь /1,2/, небольшим дополнительным максимумом на кривой $\epsilon(T)$ /1,2,6/ и является эндотермическим /9/. Соответствующая температура в работе /7/ обозначается T_c . Наши исследования показали, что форма кривой $\epsilon(T)$ вблизи температуры T_c зависит от скорости нагрева и предыстории внешних воздействий. Термически деполаризованный материал на зависимости $\epsilon(T)$ в области T_c аномалий не имеет. Для поляризованной керамики при скорости нагрева больше 2°C мин^{-1} имеет место указанный максимум, однако если скорость нагрева меньше $0,3^{\circ}\text{C}$ мин^{-1} , то наблюдается только небольшой излом кривой $\epsilon(T)$ (рис. 2). Уместно отметить, что согласно работе /1/, в окрестности температуры T_c в керамике ЦТСЛ 9/65/35 наблюдаются релаксационные процессы с характерным временем порядка $\tau \sim 10$ с. В нашем случае зависимость $\epsilon(E)$ вблизи T_c принимает вид, изображенный на рис. 1, б. Видимо, из-за уменьшения коэрцитивного поля переориентация направления поляризации происходит при небольших значениях E . Ход кривой $\epsilon(E)$ в основном обусловлен уменьшением вклада движения доменных стенок и насыщением индуцированной поляризации. На релаксационных явлениях мы остановимся ниже.

Температурная область II, включающая и температуру максимума диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$, характеризуется тем, что практически отсутствует остаточная поляризация. Дисперсия в области частот $20-2 \cdot 10^5$ Гц сохраняется. Зависимость $\epsilon(E)$ приобретает вид, изображенный на рис. 1, в.

Отметим, что подобное поведение $\epsilon(E)$ наблюдается и в анти-сегнетоэлектриках /15/. Однако результаты недавних работ /8,9/ показывают, что фаза α является кубической, поэтому гипотеза об антисегнетоэлектрическом фазовом переходе при T_c становится несостоятельной. Нам представляется, что поведение $\epsilon(E)$ объясняется постепенным индуцированием под действием внешнего поля сегнетоэлектрического состояния в отдельных микрообластях. Движение границ этих полярных областей в измерительном поле приводит к нарастанию ϵ . Можно предполагать, что увеличение смещающего поля увеличивает число полярных областей и вместе с тем площадь их границ. Далее происходит их слияние и уменьшение общей площади.

В области III отсутствует остаточная спонтанная поляризация — материал становится обычным диэлектриком. Исчезает дисперсия в области частот $20-2 \cdot 10^5$ Гц. Смещающее поле приводит к уменьшению ϵ (рис. I, г), что объясняется насыщением индуцированной поляризации.

Нами исследовалась также зависимость реверсивной диэлектрической проницаемости ϵ от напряженности измерительного поля. Обнаружено, что в температурной области II увеличение измерительного поля от 0,1 до $1000 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ при частоте 1 кГц и значениях смещающего поля менее $70 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ приводит к относительному увеличению ϵ до 5%. Это подтверждает предположение о вкладе механизма движения границ полярных областей в реверсивную диэлектрическую проницаемость.

Вклад движения доменов в реверсивную проницаемость можно в некоторой степени охарактеризовать относительным приростом $\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_0}$ (см. пояснения на рис. I, в). Температурные и частотные зависимости этой характеристики приведены на рис. 2 (измерительное поле $100 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$). Максимум кривой приходится на температуру $\sim 30^\circ$ выше T_c . Следует отметить значительную дисперсию приведенной характеристики.

Далее остановимся на некоторых результатах исследования релаксационных процессов, наблюдаемых при скачкообразных изменениях смещающего поля. В температурной области I при изменениях поля в сторону увеличения вблизи максимума на кривой $\epsilon(E)$ (рис. I, а) наблюдаются релаксационные

процессы, приводящие к "всплеску" значения ϵ с последующим уменьшением во времени. Время релаксации процессов имеет порядок 100 с. Результаты можно объяснить переориентацией доменов, во время которой доменные стенки становятся относительно "свободными", и их движение в измерительном поле дает дополнительный вклад в ϵ . Подобные эффекты наблюдались в керамике ЦТС /14/.

Более сложная картина имеет место в температурной области II. Релаксационные процессы, влияющие на реверсивную диэлектрическую проницаемость ϵ , наблюдаются при значениях поля, приходящихся на интервал между максимумами кривой $\epsilon(E)$ (рис. I, в). Дальнейшее увеличение смещающего поля вызывает резкое уменьшение времени релаксации. В начале области II время релаксации имеет порядок $\tau \sim 100$ с, но с повышением температуры оно уменьшается и в области III достигает $\tau \sim 1$ с.

Релаксационные процессы могут быть вызваны несколькими физическими механизмами. Рассмотрим некоторые из них.

Во-первых, это могут быть доменные переориентации, однако такой физический механизм релаксации маловероятен. Действительно, исследование двупреломления показало, что в температурной области II без смещающего поля материал оптически изотропный. В отдельных зернах керамики смещающее поле индуцирует сегнетоэлектрическое состояние в наиболее благоприятных направлениях, однако переориентации образовавшихся доменов в измерительном поле маловероятны.

Во-вторых, возможен механизм межслойной поляризации. В работе /6/ приведено темновое сопротивление керамики ЦТСЛ В/65/35, изготовленной в нашей лаборатории: при 20°C оно равно $3 \cdot 10^{13}$ Ом·см. Учитывая, что с температурой темновое сопротивление понижается, а ϵ имеет порядок 10^3 , получаем время релаксации пространственного заряда в температурной области II $\tau \sim 10^4$ с. Таким образом, расчетное время релаксации пространственного заряда и процессов, установленных экспериментально, близки. В то же время при помощи механизма межслойной поляризации трудно объяснить резкое уменьшение времени релаксации (от $\tau \sim 100$ с до $\tau \sim$

Г с) при увеличении смещающего поля выше значения, соответствующего максимуму на кривой (рис. 1, в).

Наконец, сам процесс индуцирования сегнетоэлектрического состояния под действием смещающего поля может иметь релаксационный характер, при этом время релаксации имеет значительную температурную зависимость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Carl K., Geisen K. Dielectric and Optical Properties of a Quasiferroelectric PLZT Ceramic. - "Proc. IEEE", 1973, vol. 61, No. 7, p. 967-974.
2. Meitzler A.H., O'Bryan H.M. Polymorphism and Piezoelectricity in PLZT Ceramics. - "Proc. IEEE", 1973, vol. 61, No. 7, p. 959-966.

3. Michel C., Sicignano A. Observation of Field - induced Microstructure in β Phase of 8/65/35 PLZT Electrooptic Ceramics. - "Appl.Phys.Lett.", 1964, vol.24, No.11, p.559-562.

4. Smith W.D. Electrically - controlled Secondary Phase in PLZT Ceramics. - In: Proc.Conf. on phase transitions and their applications in Materials Science. Pennsylvania. 1973, p.71-81.

5. Varnado S.G., Smith W.D. Electrooptic Ceramics as Wave - length Selection Devices in Dye Lasers, "IEEE I. Quantum Electron", 1972, vol.QE-8, No.2, p.88-89

6. Штернберг А.Р., Либерт Г.В., Ильин У.Ю. и Капенник А.Э. Исследование динамики электрооптического эффекта в прозрачной сегнетокерамике. - "Изв. АН СССР. Сер.физ.", 1975, т.39, № 6, с.1302-1306.

7. Keve E.T., Annis A.D. Studies of Phases; Phase Transitions and Properties of some PLZT Ceramics. - "Ferroelectrics", 1973, vol.5, No.1-2, p.77-89,

8. Keve E.T., Bye K.L. Phase Identification and Domain Structure in PLZT Ceramics. - "J.Appl.Phys.", 1975, vol.46, No.2, p.810-818.

9. Keve E.T. Structure - Property Relationships in PLZT Ceramic Materials. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, p.169-174.

10. Bye K.L. Optische Beobachtung ferroelektrischer Domänen in elektrooptischer PLZT - Keramik. - "Berichte Dtsch.Keram.Ges.", 1975, vol.52, p.234.

II. Крумкин А.Э. Методика исследования поликристаллических сегнетоэлектриков. Рига, Изд. Латв.ун-та, 1970, с.59-94.

12. Фрицберг В.Я., Гринвальд Г.Э., Гаевский А.П. Исследование диэлектрической нелинейности в твердых растворах типа титаната бария при температурах выше точки Кюри. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.189, с.47-98.

13. Murdoch F.J; Nonlinear Dielectrics for high Power Electronic Tuning. - In: Proceedings of 20-th Electronic Components Conference, No.4, New York, 1970, p.140-148.

14. Uchida N., Ikeda T. Temperature and Bias Characteristics of Pb (Zr - Ti)O₃ Families Ceramics. - "Jap.J. Appl.Phys.", 1965, vol.4, No.11, p.867-877.

15. Errol P. Eernisse, Electromorphic Ceramics in Extreme Environment Parametric Device Applications. - "IEEE Trans.Electron Devices", 1969, vol.ED-16, p.536-539.

Статья поступила 29 апреля 1977 года

А.Р. Штернберг, В.А. Фрицберг, К.И. Борман, Л.А. Чебанов,
И.Т. Перро, П.А. Фрицберг, Э.Х. Бирк, А.В. Зирните
Латвийский государственный университет им. П. Стучки

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЦТСЛ СОСТАВА $X/65/35$

Проведено рентгеноструктурное исследование, изучение диэлектрических, упругих и тепловых свойств образцов горяче-прессованной керамики состава ЦТСЛ $X/65/35$. Уточнена фазовая диаграмма и характер фазовых переходов, приводятся соображения о физической природе и механизме фазовых переходов в ЦТСЛ.

В в е д е н и е

Электрооптические свойства прозрачной сегнетокерамики (СК) цирконата-титаната свинца, модифицированной лантаном (ЦТСЛ $La/Zr/Ti$), предопределяются структурой материала и особенностями фазовых переходов (ФП) в нем. В последние два-три года различными авторами выяснен ряд важных вопросов, однако остались проблемы, решение которых находится лишь на уровне гипотез, и в научной периодике порой появляются противоречивые и сомнительные данные (см. анализ в /1/). В основном это относится к причинам возникновения, последовательности и микроскопической природе ФП в ЦТСЛ. Методически наиболее действенным подходом в данной ситуации является целенаправленное комплексное изучение физических свойств на основе концентрационных рядов (а не отдельных образцов) сегнетозлектрических твердых растворов (СЭТР) /2-7/.

Для уточнения фазовой диаграммы системы ЦТСЛ $X/65/35$ (X - концентрация лантана в атомарных процентах) мы провели более углубленное, по сравнению с /4/, рентгеноструктурное исследование и всесторонне изучили упругие свойства. Чтобы установить природу и особенности ФП и количественно оценить ряд характерных параметров исследуемых СЭТР (скачок спонтанной поляризации P_{3c} при ФП, температура T_0 и постоянная C_M Кюри-Вейсса, степень размытия ФП ξ , сегнетостабильность ζ), проведено измерение теплового расширения образцов, диэлектрической проницаемости ϵ в диапазоне сверхвысоких частот (СВЧ)

и исследование диэлектрических свойств при высоком гидростатическом давлении (ГД). Для полноты информации измерялась также зависимость $\epsilon(T)$ при низких частотах (1; 10 кГц) и было проведено предварительное исследование на электронном микроскопе образования доменной структуры в образцах под действием поля.

Объекты исследований

Были изучены образцы мелкозернистой керамики (размер зерна около 2 мкм) состава ЦСЛ X/65/35 ($0 \leq X \leq 15$), изготовленные методом горячего прессования (ГП). Использовали сырье, полученное по методу смешения окисей; типичный режим ГП - 1170°C / 2 часа / 300 кГ/см² (более подробно см. /8/). Рентгеноструктурные измерения, исследование упругих свойств и $\epsilon(T)$ при низких частотах было осуществлено также на образцах, полученных по обычной керамической технологии (ОКТ); температура обжига 1300°C при выдержке 1 час; размер зерна 3-4 мкм. Внутренние напряжения в образцах (после механической обработки) снимались отжигом при 800°C в течение 0,5 часа, т.е. материал был приведен в исходное термически деполаризованное (ТД) состояние.

Методика измерений

Рентгеноструктурное исследование проведено на дифрактометре ДРОН-2. Применяли методику просчета дифракционных профилей по точкам с последующей обработкой данных по специальной вычислительной программе (обеспечивавшей разложение сложного профиля дифракционной линии на составляющие) на ЭВМ /9/.

Для определения упругих характеристики применяли модифицированный метод возбуждения и фиксирования спектра резонансных механических колебаний тонкого СК-диска с разрезными электродами /10/. Температурные измерения (в интервале -180-550°C) осуществлялись при нулевом электрическом поле вплоть до температуры $T = T_M + 70^\circ\text{C}$ (T_M - температура, соответствующая максимуму $\epsilon(T)$ - рис.3).

Измерения $\epsilon(T)$ на СВЧ проводились при частоте порядка 10^{10} Гц с использованием метода резонанса короткозамкнутого отрезка передающей линии /11/ (температурный диапазон измерений распространялся до 750°C).

Исследование диэлектрических свойств при высоком ГД осуществлялось на установке, аналогичной /22/, со следующими основными параметрами: диапазон давлений до 15 кбар, температурный интервал измерения ϵ и $\text{tg}\delta$ $20-350^{\circ}\text{C}$, частота 10 кГц.

Тепловое расширение образцов (в интервале температур $-190-500^{\circ}\text{C}$) измеряли на механическом кварцевом dilatометре, и полученные данные подвергали математической обработке по методике из /12/.

Образование доменной структуры изучали на просвечивающем электронном микроскопе УЭМВ-100к с помощью платиновых реплик. Образцы для экспериментов подготавливали по методике, аналогичной из /13/.

Экспериментальные результаты

I. Рентгеноструктурное исследование. Рентгенограммы для ГП-образцов с $X \leq 8$ однозначно указывают на ромбоэдрическое (Р) искажение ячейки. Концентрационные зависимости линейного параметра ячейки a и ромбоэдрического угла α приводятся на рис. I. Образцы с $X = 7;8$ предварительно поляризовались в полях до 40 кВ/см (структурное исследование проводилось при снятом поле, т.е. на керамике, находящейся в электрически поляризованном (ЭП) состоянии). Никаких признаков, указывающих на фазовые превращения и соответствующие изменения в дифракционной картине, не обнаружено. Интересно, что наряду с небольшим изменением α наблюдается также незначительное уменьшение объема элементарной ячейки.

ГП-керамика с $X > 10$ характеризуется кубической структурой (линейный параметр ячейки a в зависимости от X дается на рис. I) и не проявляет структурных изменений вплоть до интенсивностей поляризующего поля 40 кВ/см.

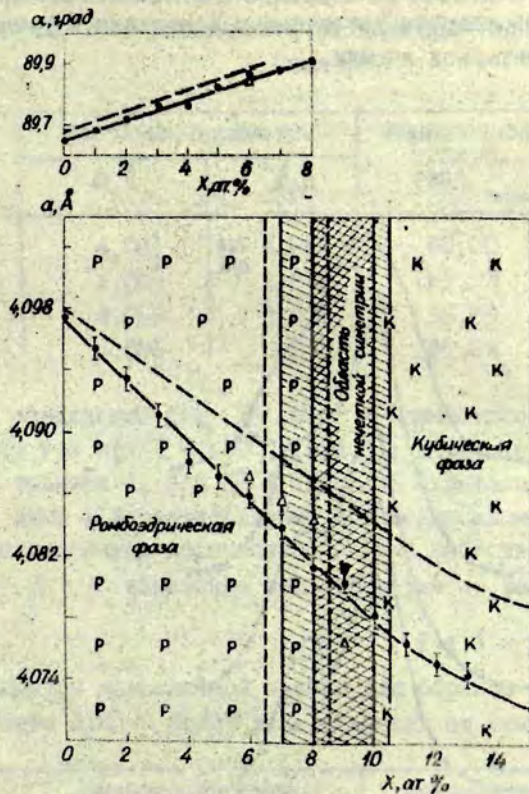


Рис.1. Концентрационная зависимость линейного параметра ячейки α и ромбоэдрического угла α для ГП-образцов ЦТСЛ X/65/35 в ТД-состоянии. $T=20$ С; сплошная линия - экспериментальные данные, прерывистая линия - результаты из работы /2/, Δ , \blacksquare - экспериментальные точки из /5,17/, соответственно; области заштрихованная, наирест заштрихованная и между вертикальными прерывистыми линиями - "область нечеткой симметрии" для образцов, изготовленных по ОКТ, методом ГП (настоящая работа) и по результатам /6/, соответственно.

Состав ЦТСЛ 9/65/35 в ТД-состоянии обладает К-структурой. При поляризации полем $E=6$ кВ/см происходит ФП, и анализ набора соответствующих сложных профилей дифракцион-

ных линий приводит к однозначно определяемому моноклинному (M) типу искажения (см. рис. 2 и табл. 1). Дальнейшее увеличение E сопровождается увеличением искажения и уменьшением объема элементарной ячейки.

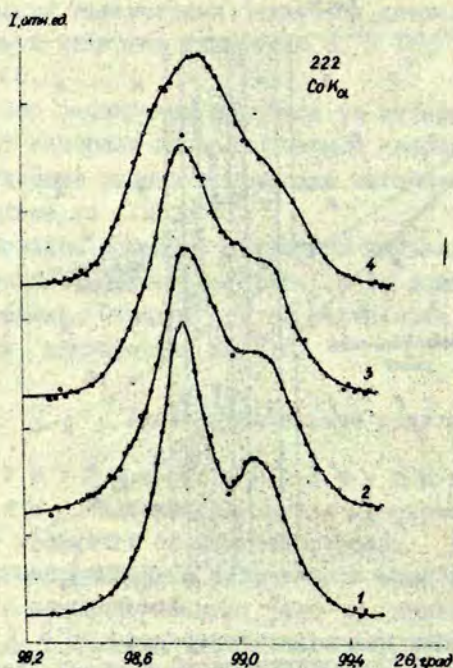


Рис. 2. Изменение профиля дифракционной линии (222) CoK_{α} для образца ПТСТ керамики состава ЦТСТ 9/65/35 в зависимости от поляризующего напряжения E при $T = 20^{\circ}C$.
 1 - $E = 0$; 2 - $E = 6$; 3 - $E = 20$; 4 - $E = 40$ кВ/см.

С целью уточнения природы индуцируемой полем M -фазы для составов с $8 \leq X \leq 10$ проводились измерения при постоянном снижении температуры от комнатной до $-170^{\circ}C$. Для ЦТСТ 8/65/35, имеющего при $T = 20^{\circ}C$ P -симметрию, наблюдается изменение характера искажения дифракционных линий и при $T = -170^{\circ}C$ можно выявить M -симметрию (рис. 3). Состав ЦТСТ

Т а б л и ц а 1

параметры ячейки для образцов ГП-керамики состава ЦТСЛ 9/65/35 в зависимости от величины поляризующего поля E

E , кВ/см	Линейные параметры		Моноклинный угол β , град	Объем ячейки $V, \text{Å}^3$
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$		
0	4,081	4,081	90,00	67,96
6	4,083	4,076	89,93	67,95
20	4,083	4,076	89,89	67,95
40	4,086	4,070	89,84	67,94

9/65/35, обладавший при $T = 20^\circ\text{C}$ K -симметрией, переходит в M -фазу уже при $T < -50^\circ\text{C}$ (рис.3); характер искажения дается в таблице 2. Для ЦТСЛ 10/65/35 охлаждение до -170°C приводит лишь к незначительному изменению симметрии решетки (не поддающемуся количественной или качественной оценке). При $X > 10$ изменение симметрии уже не выявляется.

Т а б л и ц а 2

Параметры моноклинной ячейки для образца ГП-керамики состава ЦТСЛ 9/65/35 в зависимости от температуры

$T, ^\circ\text{C}$	Линейные параметры		Моноклинный угол β , град	Объем ячейки $V, \text{Å}^3$
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$		
20	4,081	4,081	90,00	67,96
-50	4,082	4,077	89,92	67,95
-100	4,082	4,076	89,88	67,92
-170	4,082	4,073	89,82	67,87

Образцы с $X \geq 7$, изготовленные по методу ОКТ, характеризуются рядом особенностей. Например, для ЦТСЛ 7-8/65/35 в Тд-состоянии обнаружено сосуществование M и P -фаз, однако поляризующее поле приводит к образованию преимущественно P -фазы (параметры ячейки после воздействия полем

$E = 40$ кВ/см: $\alpha = 4,084 \text{ \AA}$; $\alpha = 89,84^\circ$ и $\alpha = 4,082 \text{ \AA}$; $\alpha = 89,87^\circ$ для составов ЦТСЛ 7/65/35 и ЦТСЛ 8/65/35, соответственно). ЦТСЛ 9/65/35 в ТД-состоянии обладает псевдокубической ячейкой с параметрами $a = b = c = 4,0807 \pm \pm 0,0004 \text{ \AA}$ и угловым искажением $\beta > 89,93^\circ$. Вследствие поляризации при $E \neq 0$ M -искажение увеличивается, при этом численные значения параметров ячейки аналогичны полученным для ГП-образцов этого же состава (табл. I). Наконец, K -структура образцов ЦТСЛ 10/65/35 после воздействия полем $E = 40$ кВ/см незначительно искажается, однако природу искажения установить не удается, не говоря уже о проведении количественных оценок.

Следует отметить, что во всем интервале X абсолютные значения параметров структуры образцов для обеих технологий практически совпадают с некоторой тенденцией увеличения (в пределах 0,05%) для ГП-керамики с $X \geq 10$.

2. Упругие свойства. Для каждого из образцов была снята температурная зависимость частоты основного радиального резонансного колебания $f_{R,1}(T)$. По минимуму на кривой $f_{R,1}(T)$ определялась T_n^y - температура ФП по данным упругих характеристик; зависимость $T_n^y(X)$ дается на рис. 3 (кривая 4). Концентрационная зависимость коэффициента Пуассона σ (рис. 4) и модуля объемной упругости K характеризуются минимумом при $X \approx 7$, а объемная сжимаемость K^{-1} , соответственно, максимумом (рис. 4) в области той же концентрации (измерения проводились при $T = 20^\circ\text{C}$).

Значения K^{-1} , измеренные при $T = T_M + 70^\circ\text{C}$, имеют тенденцию уменьшаться практически по линейному закону ($\approx 0,01 \text{ м}^2 \cdot \text{Н}^{-1} / \text{ат.}\%$) с увеличением X (табл. 3).

По дополнительной аномалии (минимуму) на кривых $f_{R,1}(T)$ при $X \leq 4$ весьма четко обнаруживается ФП между высокотемпературной (ВТ) и низкотемпературной (НТ) P -фазами (рис. 3). Механическая добротность Q_M в НТ-фазе выше (около 1,5 раза) по сравнению с ВТ-фазой; например, для состава ЦТСЛ 3/65/35 Q_M имеет значения 320 и 215 для НТ- и ВТ-фаз, соответственно. Дополнительный (хотя и слабо выраженный) минимум на кривых $f_{R,1}(T)$ обнаруживается также в области

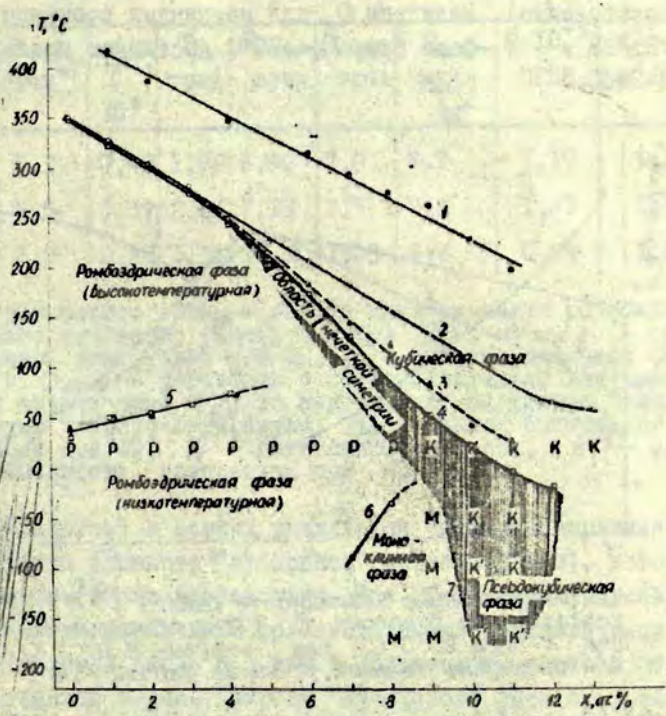


Рис. 3. Фазовая диаграмма и результаты измерений для неполяризованных образцов ПП-керамики ЦТСП Х/65/35. 1 - $T_g(X)$ - по измерениям на СВЧ, 2 - $T_M(X)$ - по диэлектрическим измерениям (1 кГц), 3 - $T_g^\alpha(X)$ - по измерениям теплового расширения, 4 - $T_p(X)$ - по измерениям упругих свойств, 4, 5, 6 - фазовые границы, 7 - условная фазовая граница, заштрихованная область - "область нечеткой симметрии".
 ● - измерения на СВЧ, ○ - диэлектрические измерения (1 кГц), ▲ - измерения теплового расширения, □ - измерения упругих свойств, P, M, K, K' - экспериментальные точки рентгеноструктурного исследования.

концентраций $7 \leq X \leq 8$, выявляющий, по-видимому, существование границы между P - и M -фазами. Значения Q_M в M -фазе около 1,7-1,8 раза выше, чем в P -фазе (260-280 и 450-500, соответственно). Величина Q_M для изученных составов ЦТСЛ $X/65/35$ в K -фазе при $T_M +70^\circ\text{C}$ достигает примерно 1800-2500.

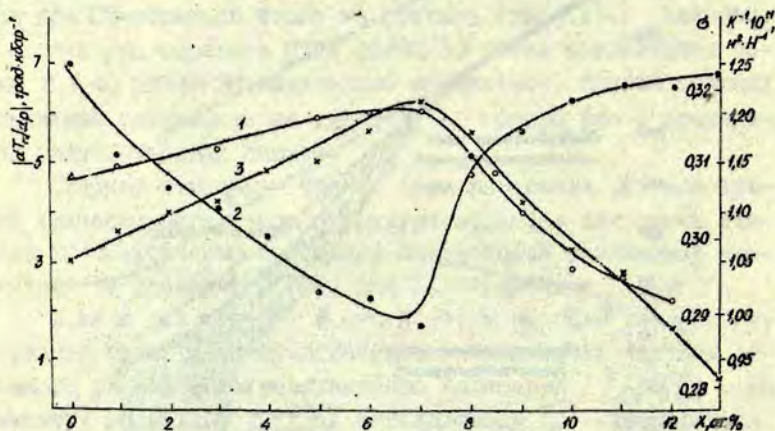


Рис. 4. Концентрационные зависимости сдвига $|dT_M/dp|$ (1), коэффициента Пуассона ν (2) и объемной сжимаемости K^{-1} при 20°C (3) для ГП-керамики ЦТСЛ $X/65/35$. Δ - экспериментальная точка из работы /14/.

Основное различие, выявленное в результате исследования упругих свойств образцов ЦТСЛ $X/65/35$, изготовленных по ОКТ, - это сдвиг фазовых границ в сторону меньших температур по сравнению с ГП-керамикой (сдвиг увеличивается с увеличением X ; при $X = 10$, например, установлено уменьшение T_p^y на 23°C). Тенденцию уменьшаться обнаруживает также величины K и Q_M (в пределах 5-10%).

3. Исследование микроструктуры на электронном микроскопе. Изучались образцы ГП-керамики ЦТСЛ 8/65/35 (увеличение до 75000 раз). В ДС-состоянии наблюдается лишь границы зерен (поверхность образцов предварительно термически и химически травлена)*. В ЭП-состоянии (после поляризации при

* Публикование фотографий микроструктур в настоящем сборнике невозможно по техническим причинам.

Некоторые экспериментальные и расчетные параметры для образцов ГП-керамики ЦТСЛ X/65/35

Параметр X, ат. %	$\alpha_{ан}$, град ⁻¹	$\frac{\Delta l_{sc}}{l}$, $\cdot 10^4$	ξ , град	$D_{расч}$, град	$D_{эксп}$, град	P_{sc} , $\frac{мкКл}{см^2}$	$\zeta \cdot 10^{-3}$, СГСЭ	$K^{-1} \cdot 10^{11}$, м ² /Н
0	5,1	0,40	1,96	6,90	7,0	7,7	1,35	1,11
1	4,5	0,37	2,06	7,25	7,5	7,2	1,23	1,10
2	1,7	0,23	3,38	11,90	13,0	5,6	0,94	1,09

Примечание: $\alpha_{ан}$ - высота пика аномалии коэффициента линейного теплового расширения при T_n^α , $\Delta l_{sc}/l$ - скачок спонтанной деформации при ФП, ξ - степень размытия ФП, $D_{расч}$ и $D_{эксп}$ - расчетная и экспериментально полученная полная ширина пика $\alpha_{ан}$ по температуре на уровне половины максимума данного экстремума, P_{sc} - скачок спонтанной поляризации при ФП, ζ - сегнетоустойчивость, K^{-1} - объемная сжимаемость, измеренная при $T_M + 70^\circ C$.

$E = 6-12$ (кВ/см) в зернах выявляется "пузырькообразная" микроструктура (диаметр "пузырьков" менее 0,1 мкм), которая в дальнейшем (после воздействия $E = 20-30$ кВ/см) преобразуется в четко выраженный полоскообразный доменный рисунок. Полоски шириной около 0,3 мкм в большинстве случаев перерастают границы зерен. Природа "пузырьков" пока не установлена; требуется статистика и дополнительные эксперименты.

4. Диэлектрическая проницаемость в диапазоне СВЧ. Из полученных результатов измерения $\epsilon(T)$ определялись параметры (по методике /5/) так называемого "обобщенного" закона Кюри-Вейсса

$$\epsilon(T) = \epsilon_L + C_N (T - T_0)^{-1}, \quad (I)$$

где ϵ_L - не зависящая от T часть ϵ . Установлено, что T_0 сильно уменьшается с увеличением X ($\approx 21,3$ град/ат.%) (рис.3), в то время как C_N от X практически не зависит (рис.5); ϵ_L равно ≈ 15 . Для всех составов $T_0 > T_M$ (рис.3,5) разность $T_0 - T_M$ возрастает с концентрацией X .

* Уменьшение $T_0 - T_M$ для $X = 10; 11$ скорее следует считать особенностью конкретных исследованных образцов (ср.рис.3, кривые 1,2).

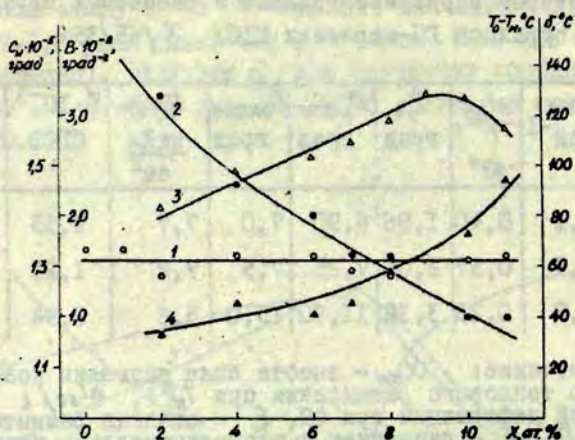


Рис.5. Концентрационные зависимости диэлектрических параметров для образцов ГП-керамики ЦТСЛ X/65/35. 1 - C_m , 2 - B , 3 - $T_0 - T_M$, 4 - δ . Постоянная $B = 1/2 \epsilon_{\max} \cdot \delta^2$ и δ (параметр, определяющий степень размытия) входят в известную квадратичную зависимость $|1/\epsilon|$

$$1/\epsilon = 1/\epsilon_{\max} + \frac{(T - T_M)^2}{2 \epsilon_{\max} \delta^2} \quad (2)$$

5. Диэлектрические свойства при высоком ГД. Кривые $\epsilon(T)$ и $tg\delta(T)$ при различных ГД снимались в режиме охлаждения. В качестве примера приводятся экспериментальные результаты для состава ЦТСЛ 8,5/65/35 (рис.6).

С ростом ГД кривые $\epsilon(T)$ и $tg\delta(T)$ сдвигаются в область более низких температур, одновременно наблюдается размытие и снижение максимума ϵ . На концентрационной зависимости $dT_M/d\rho$, характеризующей сдвиг T_M под действием высокого ГД, выявляется максимум в области $X \approx 7$ (рис.4).

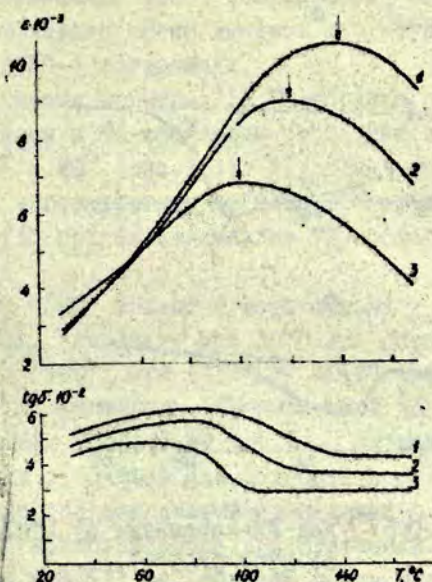


Рис. 6. $\epsilon(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ для ГП-керамики ЦТСЛ 8,5/65/35 при различных ГД. 1 - 0; 2 - 4; 3 - 8 кбар.

6. Тепловое расширение. Дифференцирование температурной зависимости относительного линейного теплового расширения $\Delta l/l(T)$ приводит к температурной зависимости коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) $\alpha(T)$. В качестве иллюстрации приведена зависимость $\alpha(T)$ для ЦТСЛ 0/65/35^ж (рис. 7, а) и ЦТСЛ 8/65/35 (рис. 7, б).

7. Диэлектрическая проницаемость при низких частотах (1; 10 кГц). Развитие максимума кривых $\epsilon(T)$ усиливается для образцов с $X > 4$ и особенно для $X > 7$ (см., напр., $\epsilon(T)$ для ЦТСЛ 8,5/65/35 на рис. 6). Зависимость $T_M(X)$ (рис. 3) в области

^ж Выбор состава ЦТСЛ 0/65/35, т.е. не модифицированного лантаном, здесь определяется только большей наглядностью интерпретации: аналогичный ход кривых $\alpha(T)$ имеет место и для ЦТСЛ $X/65/35$, где $X = 1, 2, 3$.

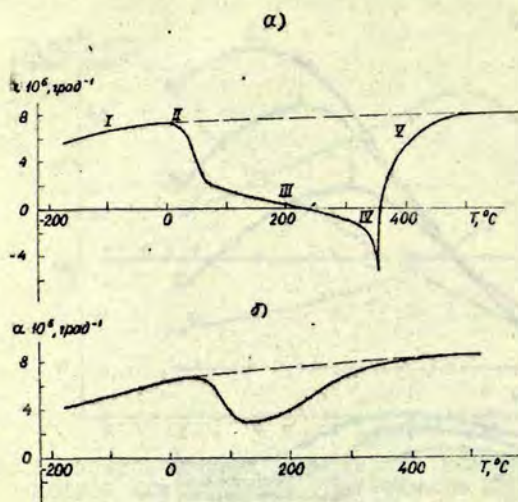


Рис.7. Зависимость $\alpha(T)$ для ГП-керамики: а) ЦТСЛ 0/65/35, б) ЦТСЛ 8/65/35.

$0 \leq X \leq II$ указывает на линейное и сильно выраженное уменьшение T_M с увеличением X ($\approx 24,5$ град/ат.%).

Температурная область выполнения квадратичной зависимости (2) при больших значениях X простирается до $T = T_M + 100^\circ$. Концентрационная зависимость постоянной B и параметра δ показана на рис.5.

Обсуждение

Рентгеноструктурное исследование, проведенное нами на образцах ЦТСЛ $X/65/35$, подтверждает мнение Кива [5,6], что "полиморфизм" [2] в общем не является характерной особенностью керамики ЦТСЛ. Действительно, сосуществование двух фаз (P и M) обнаружено лишь в ТД-образцах состава ЦТСЛ 7-8/65/35, изготовленных по ОКТ. В настоящей работе вводится понятие "область нечеткой симметрии" ("ОНС") (заштрихованная область на рис.1 и 3), которая включает в себя композиции, обладающие хотя бы одним из (или совокупностью) следующих признаков: 1) меняется фаза (или фазовый состав)

в ЭП-состоянии по сравнению с ТД-состоянием, 2) имеет место сосуществование фаз ("полиморфизм" по /2/), 3) нельзя рентгенографически четко выявить структуру материала в ТД- (или также в ЭП-) состояниях.

Характерные примеры: 1) ГП-образцы с $8 \leq X \leq 10$, которые из К-фазы в ТД-состоянии переходят в М-фазу в ЭП-состоянии; $T = 20^\circ$ (рис. I, 3); 2) упомянутые ТД-образцы ЦТСЛ 7-8/65/35, изготовленные по ОКТ; 3) образцы ГП-керамики ЦТСЛ 10/65/35 при охлаждении из ТД-состояния до -170°C (рис. 3).

Ширина "ОНС" сильно чувствительна к технологии получения образцов. Например, при 20°C для образцов, изготовленных по ОКТ, "ОНС" шире ($7 < X < 10,5$) (заштрихованная область на рис. I) по сравнению с ГП-керамикой ($8 < X < 10$) (накрест заштрихованная область на рис. I). Возможно, что это свидетельствует о большей однородности последних. Сдвиг по оси концентрации при сохранении одинаковой с нашими данными ширины "ОНС" обнаруживается при сравнении с результатами из /6/ ($6,5 < X < 8,5$); см. область между вертикальными прерывистыми линиями на рис. I. Особенности технологии можно объяснить также некоторое отличие значений параметров элементарной ячейки для образцов в ТД-состоянии (см. сравнение результатов настоящей работы (сплошные линии), работы /2/ (прерывистые линии) и работы /5/ (треугольники) на рис. I). Здесь уместно добавить, что полученные нами значения для ЦТСЛ 9/65/35 в пределах экспериментальных ошибок хорошо совпадают с данными из статьи /17/. Возможно, что технологические отличия проявляются и в ряде других результатов, в том числе в установленном нами уменьшении объема элементарной ячейки для образцов ГП-керамики ЦТСЛ 7-9/65/35 при переходе из ТД- в ЭП-состояние (табл. I), в то время как в /2,5/ сообщается о противоположной тенденции (увеличении объема). Во всяком случае установленное ранее /4/ уменьшение макроскопического объема образцов (по результатам измерения деформации) сейчас приобретает "микроскопическое" объяснение. Напомним, что для согласования противоречивых данных /5,6/ и Смита /29/ (результаты, аналогичные данным /4/), Мейтцлеру пришлось пользоваться гипотезой о кристаллографических сдвигах

(более подробно см. в /1/).

В настоящей работе на примере ЦТСЛ 9/65/35 показана возможность перехода $K \rightarrow M$ -фаза не только в результате воздействия полем, как это утверждалось в /5,6/, но также при понижении температуры (рис.3). Характер наблюдаемого искажения (табл.2) совпадает с ранее обнаруженным для этого же состава в зависимости от E (табл.1). Следовательно, можно предполагать, что полем индуцируется эта же низкотемпературная M -фаза. Для $X \geq 10$ рентгенографически установить моноклинность уже не удастся (материал находится в "псевдокубической" фазе - см. экспериментальные точки K' на рис.3). M - и K' -фазы разделяются условной фазовой границей (кривая 7 на рис.3). В отличие от /5,6/, установлен также переход $P \rightarrow M$ -фаза при охлаждении образцов (в частности для ЦТСЛ 8/65/35). Хотя есть основание ожидать большую моноклинность для этого состава при низких температурах, ввиду экспериментальных особенностей рентгеноструктурного исследования $P \rightarrow M$ -перехода четко выявить M -структуру удастся лишь при -170°C . (рис.3). Однако наличие $P \rightarrow M$ -перехода подтверждается (см. фазовую границу 6 на рис.3) дополнительным исследованием упругих характеристик, которые, как известно, весьма чувствительны к полиморфным превращениям в СК /10/. Комбинация этих двух экспериментальных методов повышает эффективность исследования фазовой диаграммы в аспекте уточнения границ между фазами. О чувствительности конкретно использованной в работе методики исследования упругих свойств свидетельствует возможность определения фазовых границ 5 и 6, а также температуры перехода T_n^y (см. рис.3) на ТД-образцах (в /2,6/ использовалась ЭП-керамика). Механические колебания возбуждаются путем приложения гармонического переменного напряжения 1-3 В/см; лишь иногда для усиления эффекта необходимо наложение постоянного поля величиной не более 2-3 кВ/см в течение нескольких секунд.

T_n^y является верхней температурной границей "ОНС", в то время как нижняя граница пока еще четко не установлена (проведена экстраполяция из точки с координатами $X \approx 4$, $T \approx 240^\circ\text{C}$ - данные из измерений упругих харак-

теристик и теплового расширения к точке $X \approx 8$, $T \approx 20^\circ\text{C}$ и условной фазовой границе 7 (рентгеноструктурное исследование) - см. рис.3). Очевидно, более точное ее определение можно ожидать в результате комплексного изучения температурных зависимостей двупреломления, рассеяния света, поляризации и проведения диэлектрических измерений и дифференциального термического анализа в режиме охлаждения на ТД-образцах.

Рядом особенностей (по сравнению с литературными данными) характеризуются концентрационные и температурные зависимости упругих модулей K и B . Во-первых, минимум на кривых $K(X)$ и $B(X)$ наблюдается нами при $X \approx 7$ (рис.4), в то время как в /2/ и /16/ это имеет место при $X \approx 8$. Температура T_M для упомянутых составов 182 (в настоящей работе), 135 /2/, и 115°C /16/, соответственно. Хотя T_M не одинаковы и в последних двух случаях, они все же значительно ниже 182°C . Следовательно, для наших образцов логично было бы ожидать минимум на кривых $K(X)$ и $B(X)$ при $X \approx 9$, т.е. для композиций, имеющих $T_M \approx 130^\circ\text{C}$. Во-вторых, в /2,6/ сообщается об аномально низких значениях коэффициента Пуассона ($B \approx 0,11$) в области $X \approx 8$ (в наших экспериментах $B_{\text{мин}} \approx 0,28$, см. рис.4). Столь низкие значения B полученные в пределах ряда ЦТСЛ $X/65/35$ /2,16/, а также аналогичные ($B \approx 0,15$) для ряда ЦТСЛ $7,5/9/100-9$ в области $Zr/Ti \approx 65/35$ /6/ настораживают. Действительно, ранее для СК установлено $B_{\text{предельное}} \approx 0,2$ /10,16/, что характерно для материала в неискаженной (идеальной) K -фазе. В-третьих, не понятна причина увеличения B для образцов ЦТСЛ $7,2/65/35$ до значений $\approx 0,35$ при $T > T_n$ /2/, в то время как в СЭ-фазе $B \approx 0,23$ /2/. В настоящей работе, наоборот, для аналогичного состава установлено уменьшение (от начальных значений $B \approx 0,33$ в СЭ-фазе) до $B \approx 0,28$ в широком интервале размытия ФП, что хорошо согласуется с ранее полученными данными для ряда других систем СЭТР с размытым ФП /10/. Для объяснения указанных различий следует подробно проанализировать технологические особенности получения СК и различные методики исследования, возможные методические ошибки. В частности, в /2,6/ упругие модули

определялись по методу резонанса-антирезонанса на ЭП-образцах, а в /16/ - по методике, аналогичной настоящей работе.

Возрастание сжимаемости при увеличении X от 0 до 7 можно связать с возрастанием числа вакансий в твердых растворах ЦТЛ /16/. При концентрации $X > 7$ резко меняются свойства системы ЦТЛ X /65/35. Во-первых, существенно снижаются значения $\epsilon_{накс}$ на кривых $\epsilon(T)$ (см. /3,8/). Во-вторых, поведение упругих свойств напоминает поведение СЭТР типа $(Sr, Ca)TiO_3$, $Ba(Ti, Sn)O_3$, где с ростом второго компонента сжимаемость K^{-1} падает, а коэффициент Пуассона σ значительно возрастает /10/, свидетельствуя о возрастании "жесткости" системы.

Данные о параметрах "обобщенного" закона Кюри-Вейсса (I) для ЦТЛ (и также для ЦТГ) в литературе, насколько нам известно, отсутствуют. Отдельные работы в этом направлении /18,19/ носят скорее качественный характер из-за недостаточной строгости постановки эксперимента (проведение измерений в непосредственной близости к ΦII и в недостаточно широком интервале температур, применение относительно низких частот); при этом исследовался только классический закон Кюри-Вейсса, т.е. пренебрегали величиной ϵ_1 . Интересным экспериментальным фактом является независимость C_M от X (рис.5), в то время как $T_0(X)$ (рис.3) меняется значительно. В "классических" СЭТР на основе $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, а также для системы $Pb(Mg, Ni)_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (характеризующейся сильно размытым ФП), установлено монотонное и совпадающее (рост или уменьшение) поведение $T_0(X)$ и $C_M(X)$, хотя и $C_M(X)$ меняется значительно меньше /11/. Объяснение такого поведения T_0 и C_M может быть дано при помощи выражений

$$T_0 = \frac{\beta N \alpha^* - 1}{3k \delta / \alpha^2} \quad (3) \quad \text{и} \quad C_M = \frac{4\pi N \alpha^*}{3k \delta / \alpha^2}, \quad (4)$$

полученных на основе модели элементарного ангармонического осциллятора (АО) /20/, где β - фактор Лоренца, N - число элементарных ячеек в единице объема, α^* - эффективная поляризуемость совокупности структурных элементов, образу-

ших элементарную ячейку, K - постоянная Больцмана, α, β - коэффициенты, входящие в разложение энергии АО. Следовательно, либо для ЦТСЛ ввиду сложности объекта (одновременная замена ионов в подрешетках А и В перовскитной структуры) приближение элементарного АО следует считать слишком грубым, либо, все же оставаясь в этих позициях, можно заключить следующее. Параметр β/α^2 (5) (характеристика ангармонизма АО) практически не чувствителен к изменению X , а разность $\beta N \alpha^* - 1$ (6) (параметр декспенсации смещающих и возвращающих сил)/ $2I$ меняется значительно.

Другим интересным результатом является выполнение неравенства $T_0 - T_M > 0$ (рис.5) во всем интервале изменения X , несмотря и на то, что ФП для $X < 4$ является относительно четким (см. рис.7 и табл.3). Ранее установлено /II,20/, что $T_0 - T_M > 0$ характерно лишь для составов с сильно размытым ФП, $(Pb(Mg_{1/3} \cdot Nb_{2/3})O_3(PMN), Ba(Ti, Sn)O_3)$ в то время как для составов с четким и слабо размытым ФП $T_0 - T_M < 0$. Кстати, $T_0 - T_M < 0$ задается и в /I8/ для ЦТСЛ 9/65/35 (1) и ЦТС в области морфотропной границы в /I9/. Однако, если еще раз обратиться к рис.7, а, можно заметить, что выход α из отрицательного экстремума для ЦТСЛ 0/65/35 заканчивается лишь в области $500^\circ C$ ($T_0 \approx 445^\circ C$ для этого состава). Последнее свидетельствует о некотором полярном искажении K -структуры намного выше T_M , и если, следуя микроскопической теории сегнетоэлектричества, под T_0 понимать температуру, при которой неполярная K -фаза теряет свою стабильность, то неравенство $T_0 > T_M$ и в данном случае (для $X < 4$) в принципе объяснимо. К тому же вспомним, что область действия закона Кюри-Вейсса для ЦТСЛ 0/65/35 начинается лишь при $T \approx T_M + 220^\circ C$.

Низкое значение ϵ_L (≈ 15) пока остается необъясненной особенностью ЦТСЛ $X/65/35$ (для большинства СЭТР $\epsilon_L \approx 35$ /II,20/). Малая величина ϵ_L приводит к действию в весьма широком интервале температур (до $200^\circ C$) "классического" закона Кюри-Вейсса. Однако определяемые параметры в последнем случае несколько менее точные (C_M завышено на 7%, T_0 занижено на 2-10%).

Уместно добавить, что при интерпретации результатов диэлектрических измерений важно иметь в виду особенности конкретной ГП-керамики (малый диаметр зерен, их зажатое положение). Последнее, как правило, приводит к дополнительному размытию кривой $\epsilon(T)$, сдвигу T_M , снижению $\epsilon_{\text{макс}}$. Следовательно, желательно также изучение образцов этого же ряда, изготовленных по ОКТ.

Диэлектрические свойства ЦТСЛ при высоком ГД, насколько нам известно, до этого не изучались. Зависимости $\epsilon(T)$ при различных ГД (рис.6) качественно аналогичны полученным для других СЭТР типа перовскита, в частности, для $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3 / 22/$. Для $X < 7$ (т.е. для составов с небольшим и средним размытием ФП, см. рис.3) с увеличением X (уменьшением параметра решетки, см. рис.1) сдвиг T_M под действием ГД (рис.4) возрастает (аналогично и для $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ с увеличением $\text{Sr} / 22/$). Экстраполяция зависимости $dT_M/dp(X)$ к значению $X=0$ приводит к величине $dT_M/dp = -4,6$ град·кбар⁻¹, что хорошо согласуется с данными для состава ЦТС 65/35 из /14/ (рис.4). Резкое уменьшение dT_M/dp для $X > 7$, очевидно, связано с дальнейшим усилением размытия ФП (см. увеличение разности температур $T_M - T_n^y$ на рис.3) и соответствующим понижением чувствительности составов к внешним воздействиям. В этой связи следует обратить внимание и на интересную корреляцию концентрационных зависимостей $dT_M/dp(X)$ и объемной сжимаемости $K^{-1}(X)$, полученную в рамках настоящей работы - оба параметра характеризуются максимумом при $X \approx 7$ (рис.4).

Рассмотрим особенности поведения $\alpha(T)$ для ЦТСЛ 0/65/35 (рис.7,а). Изменение (рост) $\alpha(T)$ в области I характерно для СЭ со структурой перовскита и в дальнейшем служит для экстраполяции основной кривой расширения. В интервале от 0 до 80°C наблюдается резкий спад значений α (от $7,5 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹) с наиболее крутым участком в области 40°C. Последнее вызвано ФП из НТ- в ВТ-ромбоэдрическую фазу, и как видно из рис.3 (кривая 5), точность определения фазовой границы из тепловых измерений не хуже, чем по аномалии упругих свойств. Дальнейшее повышение T вызывает линейное уменьшение величины α , который при 240°C стано-

вится отрицательным (область III). Уместно отметить, что в интервале от 100 до 300°C ЦТСЛ 0/65/35 характеризуется незначительным тепловым расширением, что может быть использовано при разработке СЭ-материалов с определенным (и даже нулевым) КЛТР. Четко выраженный отрицательный пик α с экстремумом при $T_n^\alpha = 350^\circ\text{C}$ свидетельствует о наличии ФП (область IV). Невысокое пиковое значение КЛТР ($\alpha = -5,2 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$) и сравнительно большая ширина экстремума ($D \approx 7$ град) позволяют отнести настоящий ФП к группе размытых /12/. Тем более, если иметь в виду монотонный выход α из экстремума, заканчивающийся при $T \approx 500^\circ\text{C}$ (область V), ФП следует считать даже относительно сильно размытым. Однако, с другой стороны, нужно учесть изменение абсолютных значений КЛТР от области III к значениям в "чистой" парафазе ($T > 500^\circ\text{C}$). Получается скачок $\Delta\alpha \approx 10 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$, который, по нашему мнению, приводит к образованию широкой области V, и в таком случае последняя (область V) уже непосредственно не относится к ФП. Настоящие соображения в дальнейшем учитывались при математической обработке (экстраполяции) аномального пика α согласно методике /12/ для нахождения $\alpha_{ан}$ (высоты пика аномалии КЛТР при T_n^α).

Увеличение X сопровождается постепенным уменьшением экстремума (область IV), который при $X \approx 4$ исчезает совсем. Линейная область III непосредственно переходит в область V). Для $X > 4$ области II, III и V сливаются в один широкий экстремум, в целом характеризующий сильно размытый ФП (в качестве примера см. кривую $\alpha(T)$ для ЦТСЛ 8/65/35 на рис.7,б).

Итак, пользуясь результатами комплексных исследований, проведенных в настоящей работе, попытаемся создать представление о характере ФП и его изменении с концентрацией в ряду ГП-керамики состава ЦТСЛ X/65/35.

Для образцов с $X < 4$ имеет место ФП с относительно небольшим размытием (степень размытия $\xi < 5$ град, см.далее), что подтверждается следующим. Во-первых, формой отрицательного КЛТР с экстремумом при T_n^α (рис.7,а). Во-вторых, существованием температурного интервала ΔT , в котором четко прослеживается раздвоение резонансных пиков ($\Delta T \approx 4^\circ$

и 7° для ЦТСЛ 0/65/35 и ЦТСЛ 4/65/35, соответственно); такой эффект на спектрах механических колебаний в области T_{Π}^y обнаруживается только при достаточно четких ФП /10/. В-третьих, это подтверждается выражением $T_{\Pi}^y \approx T_{\Pi}^{\alpha} \approx T_M$. В-четвертых, при T_{Π} осуществляется ФП в "чистую" СЭ-фазу, т.е. без прохождения "ОНС", которая характеризуется слабо выраженными макроскопическими СЭ-свойствами (см. выше) (рис.3). Однако, в отличие от "классических" СЭТР со слабо размытым ФП /10-12,20/, для образцов с $X < 4$ (а также, разумеется, и для $X \geq 4$) обнаруживается ряд дополнительных особенностей: 1) T_0 градусов на 80-100 превышает $T_M \approx T_{\Pi}$ (см. выше и рис.3), 2) имеет место монотонный выход α из экстремума (рис.7,а) и, очевидно, и "хвосты" спонтанной поляризации P_S простираются в область температур, намного выше T_{Π} . Последнее свидетельствует о том, что в рентгенографически кубической и оптически изотропной керамике ($T > T_{\Pi}$), очевидно, имеет место микроскопическое полярное искажение K -решетки (в объеме всего материала или в виде флуктуативной метастабильной фазы на фоне K -фазы).

Для $X \geq 4$ ФП следует отнести к категории сильно размытых. Основные приметы: 1) отсутствие отрицательного пика на кривых $\alpha(T)$, 2) исчезновение двойного спектра резонансных частот /10/, 3) T_{Π} становится меньше T_M (подобно $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - типичному представителю СЭ с сильно размытым ФП; как будет упомянуто ниже, неравенство $T_M - T_{\Pi} > 0$ в случае сильно размытого ФП следует также из термодинамической теории), 4) переход в "чистую" СЭ-фазу в режиме охлаждения (при отсутствии внешнего электрического или механического воздействия) осуществляется лишь через "ОНС" (см. рис.3).

^Ж Надо иметь в виду, что, как и для "классических" СЭТР, T_{Π}^{α} и T_{Π}^y на несколько градусов ниже T_M /10,12/(рис.3).

^{ЖЖ} Как было отмечено выше, в результате сливания областей П, В, У (см. рис.7,б) получается широкий интегральный минимум КЛТР, по которому формально можно определить T_{Π}^{α} и для $X \geq 4$, однако, согласно методике /12/ (правомерной лишь для слабо размытых ФП), это не имеет физического смысла. Минимум на кривой $\alpha(T)$ в данном случае видимо определяется в основном особенностями изменения $P_S(T)$ в этой области и ходом основной кривой $\alpha(T)$. Как видно из рис.3, кривая 4 (для $X \geq 4$) действительно не представляет реального ФП.

Дополнительные особенности, характерные для случая $X < 4$, сохраняются и для составов с $X \geq 4$. К тому же, область микроскопического искажения увеличивается не только выше T_M (см. рост $T_0 - T_M$ при увеличении X на рис.5), но и охватывает область между T_n и T_M (при исследовании образцов в режиме охлаждения и больше того - вследствие термического гистерезиса сюда добавляется и "ОНС"). В этой связи следует указать и ряд данных из литературы, дополняющих информацию об упомянутой области: "хвосты" поляризации выше T_n для составов ЦТСЛ 8;9/65/35 /24/, "некубическая" поляризованная структура в псевдосегнетоэлектрическом состоянии /2/, микрообласти с нарушенной поляризацией в квазисегнетоэлектрическом состоянии /25/, обнаружение нецентросимметричной структуры в ТД-состоянии методом генерации второй гармоники /13/, гипотеза микроскопических неоднородностей /7/, отклонение температурной зависимости коэффициента преломления $n(T)$ от линейного закона до $T = T_M + 150^\circ$ для ЦТСЛ 8/65/35 /26/ (более подробный анализ см. в /1/).

ФП в образцах с $X > 10$ можно назвать "сверхсильно" размытым ФП. Действительно, во-первых, очень большим становится интервал $T_M - T_n$ (превышает 80°) и, во-вторых, после охлаждения (без внешнего воздействия) вплоть до температуры жидкого азота образцы все еще находятся в "ОНС" (см. рис.3).

Создав некоторое представление о характере ФП в ЦТСЛ X/65/35, попытаемся сделать ряд предположений о физической природе исследуемых ФП.

В поиске подхода для решения проблемы постепенного размытия СЭФП во многих системах СЭТР в работе /27/ на основании выражения для энергии ФП

$$Q = \frac{1}{2} \frac{T_n}{C_w} \cdot P_{sc}^2, \quad (7)$$

получаемого из термодинамической теории СЭФП, вводится понятие о сегнетостабильности (ζ) соединений и СЭТР.

$$\zeta = 4\pi T_n C_w^{-1} P_{sc}, \quad (8)$$

где P_{sc} - скачок спонтанной поляризации при ФП. Сегнето-стабильность может служить количественной характеристикой склонности данного вещества к спонтанной поляризации. Конечно, рассчитать величину параметра ζ можно только для составов с достаточно четкими (слабо размытыми) ФП, при которых имеет место скачок P_{sc} . Также лишь для достаточно четких ФП правомерна и методика /12/. Последним ограничивается концентрационный интервал составов ЦТСЛ X/65/35, для которых приводятся расчетные параметры в табл.3; $\alpha_{ан}$ - высота пика аномалии КЛТР при T_n^α , $\Delta l_{sc}/l$ - скачок спонтанной деформации при ФП, ξ - степень размытия ФП (размытие ФП в интервале $X \leq 2$ действительно можно считать небольшим; для сравнения - $\xi \approx 2^0$ и для "классических" систем $(Ba, Sr)TiO_3$ и $(Sr, Pb)TiO_3$ при определенных концентрациях компонентов /12/). Проверку применимости используемой методики для описания степени размытия ФП можно провести на основе выражения из /12/ $D = 3,52 \xi$ (9), где D - полная ширина пика $\alpha_{ан}$ по температуре на уровне половины максимума данного экстремума. $D_{расч.}$ (по (9)) и $D_{эксп}$ совпадают в пределах 10% (табл.3). Убедившись в правомерности методики, для нахождения величины P_{sc} воспользуемся выражением, полученным в /12/, учитывая, что в данном случае $T_n \approx T_M$.

$$P_{sc}^2 = 6C_W \frac{\Delta l_{sc}}{l} \left(\frac{dT_M}{dp} \right)^{-1} \quad (10)$$

Численные значения C_W , dT_M/dp , $\Delta l_{sc}/l$ известны из эксперимента; расчетные величины P_{sc} приводятся в табл.3.

Интересной и, по нашему мнению, пока не решенной проблемой для ЦТСЛ является определение $P_s(T)$. Очевидно, нельзя отождествлять эту зависимость с $P_{ост}(T)$ (определяется по петлям гистерезиса при нагревании образцов /3,23/) или $P(T)$ для предварительно поляризованных образцов (см., напр., /24/). В последнем случае, переводя материал в ЭП-состояние (индуцируя стабильную СЭ-фазу в пределах "ОНС") в него искусственно вводится дополнительная энергия, которая, освобождаясь в области T_n , обуславливает скачок поляризации

около 8-10 мкКл/см² для составов с $X = 8;9/24/$. Можно этот скачок принять за $P_{sc}/24,28/$, но тогда его значения превышают наши данные по P_{sc} даже для ЦТСЛ 0/65/35 (см. табл.3). К тому же трудно понять парадокс: четкий ФП (со многими признаками ФП I рода /24,28/) при T_n , с одной стороны, и наличие сильно размытого максимума $\varepsilon(T)$ при $T_M = T_n + 40-60^\circ\text{C}$, с другой стороны, что и приводит к неправильной мысли о существовании еще одного (не связанного с T_n) ФП при T_M (более подробно см. анализ в /1/).

Располагая значениями P_{sc} по формуле (8) можно рассчитать величину ζ для $X = 0;1;2$ (табл.3). Существенно, что сергестостабильность уменьшается с увеличением X . По аналогии с "классическими" СЭТР имеет место также корреляция ζ и объемной сжимаемости K^{-1} , снятой в парафазе /27/, которая и здесь одновременно уменьшается (см. табл.3). Есть основание предполагать о дальнейшем уменьшении ζ с ростом X (выше $X > 2$), так как: 1) уменьшается T_n (рис.3), 2) уменьшается K^{-1} , 3) $C_M \approx$ постоянная, 4) не следует ожидать увеличения P_{sc} . В свою очередь, уменьшение ζ при наличии дефектов (вакансий) в подрешетках А или В у ЦТСЛ должно привести к ослаблению (нарушению) корреляционных эффектов, которые проявляются при ФП в когерентном смещении элементов структуры. Согласно выводам теории Орштейна-Цернике

$$R_c^2 \sim \varepsilon \times C_M (T - T_0)^{-1}, \quad (11)$$

где R_c - квадрат радиуса корреляции. Отступление от закона Кюри-Вейсса (выполнение квадратичной зависимости (2) в широком интервале температуры выше T_M), таким образом можно связать с ограничением "нормального" роста R_c , обусловленным дефектностью структуры.

Феноменологическая характеристика ζ может быть интерпретирована и на основе модифицированной для СЭТР модели А0 /20/. Если воспользоваться полученной в этой работе зависимостью

$$P_{sc}^2 = N^2 \alpha^* \frac{\alpha^2}{\delta} (\beta N \alpha^* - 1), \quad (12)$$

где $P_{so} = P_s$ при $T \rightarrow 0$, и выражениями для T_0 (3) и C_M (4), и подставив их в формулу (8), то получаем

$$\zeta = \sqrt{\frac{\alpha^2}{6\alpha^*}} (\beta N \alpha^* - 1)^{3/2} \quad (13)$$

Итак, ζ оказывается зависящей от разности сил близко- и дальнего действия, баланс которых, как известно, определяет возникновение P_s . Заметим, что и выражение (13) дает качественное представление об уменьшении ζ с увеличением X , так как при анализе диэлектрических измерений на СВЧ нами уже было показано, что разность $\beta N \alpha^* - 1$ с ростом X значительно уменьшается.

Связь размытия ФП с уменьшением ζ в случае ЦТСЛ нам кажется более убедительной, чем концепция флуктуаций состава в микрообластях вещества (см., напр., /7/ и анализ в /1/), которая наиболее полно разработана Исуповым и Кирилловым /15/. Действительно, размытие ФП вследствие флуктуаций состава по непонятным причинам не наблюдается для ЦТС 50/50 /30/ и $(Pb, La)TiO_3$ при концентрации лантана вплоть до 23 ат. % /31/. В то же время из теории /15/ следует вывод о выполнимости квадратичной зависимости (2) для СЭТР с сильно размытым ФП. Это было проверено и подтвердилось в рамках настоящей работы для ЦТСЛ X/65/35. Ход параметра $\delta(X)$ свидетельствует об увеличении размытия ФП с ростом X (рис. 5) (аналогичная зависимость получена в /7/ для ряда ЦТСЛ X/55/45). Величина $B(X)$ уменьшается с повышением концентрации лантана (рис. 5). Отметим, что в работе /7/ $B(X)$ проходит через минимум.

На базе теории Ландау-Гинзбурга-девойшера применительно к условиям сильно размытого ФП нами теоретически проанализирована зависимость $\epsilon(T)$. В основу этого подхода лег учет твердо установленного факта о сосуществовании смежных фаз в достаточно широком интервале температур. Анализ показал, что максимум зависимости $\epsilon(T)$ при размытом ФП, т.е. температура T_M не совпадает с температурой, при которой соотношение объема смежных фаз равно (именно эту температуру следует отождествлять с температурой T_D), а расположен значительно выше последней. Одновременно бы-

ла предложена методика определения количественной меры степени размытия ξ изучаемого перехода по кривым $\varepsilon(T)^*$. Показано также, что должна выполняться квадратичная зависимость типа (2) независимо от предположения о флуктуациях состава. Подчеркнем, что в рамках указанного подхода для получения последней зависимости достаточно представления о существовании и постепенном взаимозамещении смежных фаз в области ФП.

Выводы

1. Уточнена фазовая диаграмма для концентрационного ряда ЦТСЛ X/65/35 ($0 \leq X \leq 15$). Для характеристики особенностей фазовой структуры введено понятие концентрационной "области нечеткой симметрии".

2. Температура Кюри-Вейсса T_0 сильно уменьшается с увеличением X, в то время как постоянная Кюри-Вейсса C_W практически не меняется; $T_0 > T_M$, где T_M - температура соответствующая максимуму $\varepsilon(T)$, и не зависящая от температуры часть диэлектрической проницаемости $\varepsilon_L \approx 15$ для всех составов.

3. Концентрационные зависимости коэффициента Пуассона σ и модуля объемной упругости K , определяемые при $T = 20^\circ\text{C}$, характеризуются минимумом при $X \approx 7$.

4. На концентрационной зависимости $\alpha T_M / dp$, характеризующей сдвиг T_M под действием высокого гидростатического давления, выявляется максимум в районе $X \approx 7$.

5. На температурной зависимости коэффициента линейного теплового расширения $\alpha(T)$ для области концентраций $X < 4$ выявляется отчетливо выраженный отрицательный пик, свидетельствующий о наличии ФП с относительно небольшой степенью размытия.

6. На основании данных комплексных измерений для ряда составов ЦТСЛ рассчитаны параметры, характеризующие сегнетоэлектрический ФП, например, скачок спонтанной поляризации P_{sc} , сегнетостабильность ζ , степень размытия ξ .

* Методика [12], как было показано выше, в случае сильно размытых ФП уже недействительна.

7. Результаты интерпретируются на основе термодинамической теории сегнетоэлектрических ФП и модели ангармонического осциллятора.

Авторы благодарны А.Я.Добре за предоставление образцов, М.И.Земмере за помощь в проведении экспериментов, А.Я.Ероку и Э.А.Тункуну за полезные дискуссии.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Штернберг А.Р. Современное состояние в технологии получения, в исследовании и применении электрооптической сегнетокерамики (обзор). - В настоящем сборнике, с.5-104.
2. Meitzler A.H., O'Bryan H.M. Polymorphism and Pseudo-Ferroelectricity in PLZT Ceramics. - "Proc.IEEE", 1973, vol.61, No.7, p.959-966.
3. Land G.E., Thacher P.D., Haertling G.H. Electrooptic Ceramics. - "Appl.Solid State Science", 1974, vol.4, p.137.
4. Штернберг А.Р. и др. Исследование особенностей физических свойств в сегнетокерамике состава ЦТСЛ в области морфотропной границы. - "Учен.зап.Латв.ун-та" (Электрооптическая сегнетокерамика), 1975, т.230, с.220-239.
5. Keve E.T., Bye K.L. Phase Identification and Domain Structure in PLZT Ceramics. - "J.Appl.Phys.", 1975, vol.46, No.2, p.810-818.
6. Keve E.T. Structure-Property Relationships in PLZT Ceramic Materials. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, No.1-4, p.169-174.
7. Wolters M., Burggraaf A.J. Relaxational Polarization and Diffuse Phase Transitions of La-Substituted $Pb(Zr,Ti)O_3$ -Ceramics. - "Mat.Res.Bull.", 1975, vol.10, p.417-424.
8. Штернберг А.Р. и др. Получение и физические характеристики электрооптической сегнетокерамики на основе ЦТСЛ. - "Учен.зап.Латв.ун-та" (Электрооптическая сегнетокерамика), 1975, т.230, с.185-209.
9. Цебанов Л.А. Рентгеноструктурное исследование тетрагонально-кубического фазового перехода в сегнетоэлектрических твердых растворах системы $(Ba,Sr)TiO_3$. - "Учен.зап. Латв.ун-та" (Газовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита), 1974, т.189, с.150-160.

10. Перро И.Т., Фрицберг В.Я. Исследование упругих свойств сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита. - "Учен.зап.Латв.ун-та"(Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах), 1976, т. 250, с.47-58.

11. Брок А.Я. и др. Экспериментальные результаты исследования обобщенного закона Кюри-Вейсса в системах твердых растворов со структурой типа перовскита. - "Учен.зап. Латв.ун-та"(Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита), 1974, т.189, с.5-46.

12. Фрицберг В.Я., Борман К.Я. Исследование спонтанной деформации и поляризации при фазовых переходах в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита. - "Учен.зап.Латв.ун-та"(Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита), 1974, т.189, с.99-149.

13. Michel C., Sicignano A. Observation of Field-induced Microstructure in β Phase of 8/65/35 PZT Electrooptic Ceramics. - "Appl.Phys.Lett.", 1974, vol.24, No.11, p.559-562.

14. Lysne P.C., Bartel L.C. Electromechanical Response of PZT 65/35 Subjected to Axial Shock Loading. - "J.Appl. Phys.", 1975, vol.46, No.1, p.222-229.

15. Kirillov V.V., Isupov V.A. Relaxation Polarization of $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) - a Ferroelectric with Diffuse Phase Transition. - "Ferroelectrics", 1973, vol.5, p.3-9.

16. Okazaki K., Igarashi H. Importance of Microstructure in Electronic Ceramics. - to be published in Proc.VI Int.Materials Symp."Ceramic Microstructure '76", Berkeley, 1976, p.1-10.

17. Colomban P. Frittage de céramiques transparentes PZT 9/65/35. - "L'industrie céramique", 1976, No. 697, p. 531-535.

18. Khalafalla A.S. et al. Birefringence Mode of Operation of 9/65/35 PZT Ceramic. - "Proc.Soc.Instrumentation Engineers", 1974, vol.38, p.49-54.

19. Пронин И.П., Медовой А.И., Исупов В.А. О параметрах закона Кюри-Вейсса у твердых растворов цирконата и титаната свинца - "Физ.твердого тела", 1977, т.19, вып.5, с.1515-1517.

20. Фрицберг В.Я. Физические явления в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита. - "Изв.АН ЛатвССР", 1977, № 2, с.6-27.

21. Брок А.Я., Тункун Э.А. Модель ангармонических осцилляторов для характеристики мягкой моды колебаний сегнетоэлектрических твердых растворов. - "Учен.зап.Латв.ун-та" (Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах), 1975, т.235, с.117-130.

22. Фрицберг П.А. Проверка выполнения закона Кюри-Вейсса для системы твердых растворов $(Ba, Sr)TiO_3$ при гидростатических давлениях до 2,5 кбар. - "Учен.зап. Латв.ун-та" (Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах), 1976, т.250, с.59-66.

23. Naertling G.H. Improved Hot-Pressed Electrooptic Ceramics in the $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$ System. - "J.Amer.Ceram. Soc.", 1971, vol.54, No.6, p.31-37.

24. Keve E.T. Studies of Phases, Phase Transitions and Properties of Some PLZT Ceramics. - "Ferroelectrics", 1973, vol.5, p.77-89.

25. Carl K., Geisen K. Dielectric and Optical Properties of a Quasiferroelectric PLZT Ceramic. - "Proc.IEEE", 1973, vol.61, No.7, p.967-974.

26. Burns G., Scott B.A. Index of Refraction in "Dirty" Displacive Ferroelectrics. - "Solid State Communs", 1973, vol.13, p.423-426.

27. Фрицберг В.Я. Стабильность спонтанно поляризованного состояния в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита. - "Учен.зап.Латв.ун-та" (Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах), 1976, т.250, с.5-16.

28. Василевская А.С., Гродненский И.М., Сонин А.С. Фазовые переходы в сегнетоэлектрическом твердом растворе $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$ - "Физ.твёрдого тела", 1976, т. 18, № 12, с.3714-3716.

29. Smith W.D. Electrically-Controlled Secondary Phase in PLZT Ceramics. - In: Proc. of the Conf. on Phase Transitions and their Applications in Materials Science. Pennsylvania, 1973, p.71-81.

30. Tsuzuki K., Sakata K., Wada M. Dielectric Properties of Single Crystals of $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ Solid Solutions ($x \sim 0,5$).- "Ferroelectrics", 1974, vol.8, p.501-503.

31. Keizer K., Burggraaf A.J. The Ferroelectric Phase Transition of Rare Earth Oxide Substituted Lead Titanate Ceramics.-"Ferroelectrics", 1976, vol.14, p.671-673.

Статья поступила 15 августа 1977г.

Э.Э.Клотиньш

Латвийский государственный университет им.П.Стучки

ОСОБЕННОСТИ ФОТОРЕФРАКЦИИ, ВОЗНИКАЮЩЕЙ ПРИ ПЕРЕЗАРЯДКЕ
ПРИМЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ В ФОТОПРОВОДЯЩЕМ МАТЕРИАЛЕ ВО ВНЕШНЕМ
ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Выполнен феноменологический расчет распределения неравновесных локализованных зарядов, возникающих при неоднородном освещении фотопроводящего материала во внешнем электрическом поле. Полученные зависимости для характерной длины локализации неравновесного заряда, смещения максимума фоторефракции относительно максимума интенсивности света и релаксации фоторефракции позволяют объяснить известные экспериментальные факты и установить их связь с процессами перезарядки примесных состояний.

В в е д е н и е

Оптические свойства диэлектриков и их изменение под действием внешнего электрического поля являются предметом интенсивных исследований, основная цель которых - поиск материалов для эффективного управления световым излучением. Одним из факторов, оказывающих существенное влияние на возможности управления излучением, является фоторефракция - оптически индуцированное изменение двупреломления света, возникающее при неоднородном освещении и сохраняющееся длительное время после снятия освещения.

На основе многочисленных исследований фоторефракции в сегнетоэлектрических кристаллах /1-5/ установилось мнение, что фоторефракция и явления фотопроводимости /6-7/ имеют много общего. Различия заключаются главным образом в том, что в сегнетоэлектрических кристаллах на делокализованные в процессе фотоионизации носители заряда воздействует внутреннее электрическое поле. В конечном счете это приводит к образованию локализованного неравновесного заряда на границе освещенной и неосвещенной областей, который изменяет двупреломление света из-за электросптического эффекта.

Наряду с сегнетоэлектрическими кристаллами для управления световым излучением находит применение также электрооптическая сегнетокерамика /8/. Ряд составов электрооптической сегнетокерамики обладают электрооптическим эффектом только во внешнем электрическом поле и с точки зрения исследования в них процессов фотопроводимости не отличается от широкозонных фотопроводящих материалов. При неоднородном освещении электрооптической сегнетокерамики, помещенной во внешнем электрическом поле, и при выборе надлежащей длины волны света также наблюдается фоторефракция, т.е. изменение двупреломления света. При исследовании фоторефракции в сегнетоэлектрических кристаллах одно из центральных мест занимают вопросы о роли фотовольтаического эффекта /4/, пирозффекта /9/ и фотоиндуцированного смещения примеси /10,11/. Исследуя фоторефракцию в электрооптической сегнетокерамике во внешнем поле, мы имеем дело с фотопроводящим материалом, обладающим двупреломлением света при наложении внешнего поля. Поэтому в последнем случае основной интерес представляет установление взаимосвязи между электронными процессами в материале и наблюдаемой в эксперименте картиной фоторефракции.

Целью проведенного нами исследования явилось определение характеристик фоторефракции в фотопроводящем материале во внешнем электрическом поле, следующих из зонной схемы, содержащей два моноэнергетических примесных состояния в запрещенной зоне /10,11/, и интерпретация с этой точки зрения известных экспериментальных фактов, полученных при исследовании фоторефракции в электрооптической сегнетокерамике.

Основные представления о роли электронных процессов при образовании полей локализованных неравновесных зарядов возникали в связи с исследованием фотоэлектрических явлений в полупроводниках /6,7/, помещенных во внешнем поле. Результаты этих исследований впоследствии неоднократно были использованы для количественного описания фоторефракции в сегнетоэлектрических кристаллах /12,13,14/. При этом вычислительные трудности, обусловленные тем, что кинетика

зарядов описывается системой нелинейных дифференциальных уравнений, преодолеваются или приравниванием распределения плотности делокализованных светом носителей заряда к распределению интенсивности света /I4/, или введением упрощающих предположений о распределении плотности локализованных неравновесных зарядов. В ряде случаев, например, при отдельной оценке влияния поглощения света различными примесными уровнями или при исследовании смещения максимума фотоиндуцированного поля относительно максимума интенсивности света необходимо пользоваться более детальной зонной схемой /10, 11/, что и принято в настоящей работе. В соответствии с такой зонной схемой предполагается, что в запрещенной зоне имеются два моноэнергетических примесных состояния, одно из которых заряжено положительно, а другое - отрицательно. Освещение материала приводит к ионизации части примесных состояний, а именно: глубокая отрицательно заряженная примесь при фотоионизации становится нейтральной, а положительные в начале ловушки, захватив электрон из зоны проводимости, также становятся нейтральными. При однородном освещении локальная электронейтральность не нарушается. При наличии внешнего поля и неоднородного освещения равновесие зарядов между зоной проводимости и примесным состоянием нарушается таким образом, что часть примеси остается некомпенсированной. В конечном счете локализованный отрицательный заряд создает некомпенсированная примесь, а положительный заряд, наоборот, - некомпенсированный заряд ловушек. Увеличение концентрации ионизированной примеси ограничивается двумя механизмами: полной ионизацией примеси и (или) компенсацией внешнего поля в освещенной области полем неравновесных зарядов. В первом случае на границе освещенной области будет наблюдаться увеличение области локализации, во втором случае область локализации ограничится размером порядка длины дрейфа носителей заряда, а поле локализованных зарядов и соответственно величина фоторефракции будет зависеть только от внешнего поля, а не от интенсивности света.

Постановка задачи и исходные соотношения

Учитывая связь фоторефракции с электрическим полем, создаваемом неравновесным зарядом, основным параметром, представляющим интерес при исследовании фоторефракции, является распределение неравновесного заряда и создаваемое им поле. Зависимость этого заряда от интенсивности света и других факторов описывается системой уравнений для поля, тока и кинетики зарядов. Уравнения для кинетики зарядов имеют вид /10, 11/

$$\frac{dN_a^0}{dt} = -w_a N_a^0 n + S\Phi (N_a - N_a^0) - w_{ad} N_d^0 N_a^0 ; \quad (2.1)$$

$$\frac{dN_d^0}{dt} = w_d (N_d - N_d^0) n - \gamma N_d^0 - w_{ad} N_d^0 N_a^0 - S_1 \Phi N_d^0 , \quad (2.2)$$

где N_a^0 - концентрация ионизированной примеси, N_d^0 - концентрация ионизированных ловушек, w_a, w_d - вероятность захвата электрона на глубокой примеси N_a и ловушках N_d , S_1, S_2 - сечения поглощения фотонов примесью и ловушками, w_{ad} - вероятность перехода электрона между примесями различного типа, γ - частота теплового выброса, Φ - плотность потока фотонов.

Учет условия электронейтральности

$$N_d - N_a - N_d^0 + N_a^0 - n = 0, \quad (2.3)$$

закона сохранения заряда и уравнения Пуассона для электрического поля приводит к системе феноменологических уравнений для кинетики электрических зарядов, полей и токов в зависимости от интенсивности света и электронных процессов в материале. Решение такой системы наталкивается на существенные трудности, поэтому приходится в зависимости от конкретной задачи укоротить исходные уравнения за счет членов, не оказывающих существенного влияния на результат. В настоящей работе предполагается, что, во-первых, характерное время образования фоторефракции значительно превосходит характерное время фотоионизации или рекомбинации. Кроме того, предполагается, что тепловой выброс носителей заряда значитель-

но превосходит прямую рекомбинацию между примесными состояниями различного типа. И наконец, основное внимание уделяется анализу фоторефракции в области ниже насыщения, когда фотоиндуцированное изменение двупреломления пропорционально плотности потока фотонов и времени облучения.

Локализация неравновесного заряда на границе равномерно освещенной области

Решения кинетических уравнений (2.1), (2.2) для равномерно освещенной области имеют вид

$$N_a^0 = \frac{S\phi N_a}{w_a n}; \quad (3.1)$$

$$N_d^0 = \frac{N_d n}{\gamma + \frac{S_1 \phi}{w_d}}, \quad (3.2)$$

что с учетом выражения (2.3) приводит к следующему уравнению для электрического поля:

$$\frac{\epsilon_0 \epsilon}{e} \frac{dE}{dx} - \frac{S\phi}{w_a n} = \left(\frac{N_d w_d}{\gamma} + 1 \right) n_0 - \left(\frac{N_d}{\frac{\gamma}{w_d} + \frac{S_1 \phi}{w_d}} + 1 \right). \quad (3.3)$$

Очевидно, что каждому значению интенсивности света соответствует концентрация носителей заряда, при которой неравновесный заряд k , следовательно, фоторефракция не образуется. Если, наоборот, интенсивность света в рассматриваемой области равна нулю, а концентрация носителей зарядов отличается от термической в результате переноса из освещенной области, то электрическое поле описывается выражением

$$\frac{\epsilon_0 \epsilon}{e} \frac{dE}{dx} = \left(\frac{N_d w_d}{\gamma} + 1 \right) (n_0 - n), \quad (3.4)$$

т.е. локализованная часть неравновесного заряда будет равна $N_d w_d / \gamma (n_0 - n)$, а нелокализованная - $(n_0 - n)$. Относительное изменение фоторефракции после выключения света мало, что указывает на выполнение условия

$$\frac{N_d w_d}{\gamma} + 1 = \frac{N_d}{N_c e^{-I/kT}} + 1 = A \gg 1, \quad (3.5)$$

где I - энергия ионизации ловушек, N_c - плотность состояний в зоне проводимости. Учитывая выражение (3.5), легко определить длину экранирования, которая оказывается равной

$$l_d = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon kT}{e^2 n_0 A}} \quad (3.6)$$

По сравнению с выражениями для длины экранирования, приведенными в работах [15 и 6], видно, что для принятой здесь зонной схемы радиус экранирования меньше своего классического значения и для больших значений энергии ионизации совпадает с длиной экранирования в плохопроводящих полупроводниках и диэлектриках. Если к образцу приложено внешнее поле, часть которого $x > 0$ равномерно освещена так, что концентрация свободных носителей в ней равна $n(0)$, то возникает стационарный ток

$$j = e \mu n E = e \mu n_0 E_0 \quad (3.7)$$

В этом случае электрическое поле определяется уравнением

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon} A n_0 \left(\frac{E_0}{E} - 1 \right), \quad (3.8)$$

решение которого имеет вид

$$\frac{E}{E_0} - \frac{n_0}{n(0)} + \ln \frac{\frac{n_0}{n(0)} - 1}{\frac{E}{E_0} - 1} = -\frac{x}{L}, \quad (3.9)$$

где

$$L = \frac{\epsilon_0 \epsilon E_0}{e n_0 A}$$

Расчет показывает, что поле в неосвещенной области достигает значения внешнего поля на нормированном расстоянии $(3-4)L$, т.е. размер L является характерной длиной локализации неравновесного заряда.

Для определения электрического поля в освещенной области потребуется выражение для концентрации свободных носителей заряда в зависимости от интенсивности света, которое получается из совместного решения кинетических урав-

нений (2.1), (2.3) и условия электронейтральности (2.3). Если для простоты рассматривать случай, когда фотоионизация ловушек существенной роли не играет, то выражение для зависимости концентрации свободных носителей заряда от интенсивности света имеет вид

$$n = n_0 \frac{1 + \sqrt{1 + 4S\varphi N_\alpha / w_\alpha A n_0^2}}{2} \quad (3.10)$$

Когда $\frac{n}{n_0} \gg 1$, второй член под радикалом выражения (3.10) значительно превосходит единицу, и имеет место оценка

$$n = \sqrt{\frac{S\varphi N_\alpha}{w_\alpha A}} \quad (3.11)$$

При концентрации свободных носителей заряда, рассчитанной по выражению (3.10), материал остается электронейтральным, и фоторефракция не возникает. Если ввести эту концентрацию в выражения (3.1), (3.2), то можно прийти к следующему уравнению для электрического поля:

$$\frac{\epsilon_0 e}{e} \frac{dE}{dx} = \left[\left(\frac{N_D}{\frac{\delta}{w_D} + \frac{S_1 \varphi}{w_D}} + 1 \right) + \frac{S\varphi N_\alpha}{w_\alpha n \bar{n}} \right] (\bar{n} - n) = \bar{A}(\bar{n} - n), \quad (3.12)$$

где \bar{n} - концентрация свободных носителей заряда согласно выражению (3.10).

Смещение максимума фотоиндуцированного поля по отношению к максимуму интенсивности света

В соответствии с представлением о том, что во внешнем поле носители заряда локализуется после прохождения определенного расстояния, естественно ожидать, что фотоиндуцированное поле, обусловленное локализованными зарядами, также будет смещено по отношению к распределению интенсивности света. В частности, если распределение интенсивности света имеет максимум, фотоиндуцированное поле локализованных зарядов, которое остается после выключения внешнего поля и фотоионизирующего излучения, также будет

иметь максимум, но смещенный по отношению к первому в зависимости от знака носителей заряда и направления поля во время освещения. Экспериментально это установлено в работе /8/, из которой следует, что при освещении материала лучем лазера, который имеет двухмерное нормальное распределение интенсивности света, максимум фотоиндуцированного поля оказывается смещенным на расстоянии порядка 0,4 мкм.

Характер влияния различных факторов на смещение максимума фотоиндуцированного поля по отношению к максимуму интенсивности света следует из выражения (3.12) и условия непрерывности тока, т.е.

$$\frac{dn}{dx} = \frac{\bar{A}e}{\epsilon_0 \epsilon E_0 n_0} (n^3 - n^2 \bar{n}) . \quad (4.1)$$

Очевидно, что распределение свободных носителей заряда $n(x)$ смещено против поля и что разность концентраций свободных носителей заряда $n - \bar{n}$ в общем случае несимметрична. В результате несимметричным будет и фотоиндуцированное поле и фоторефракция. Кроме того, из представления, что для компенсации заданного внешнего поля требуется один и тот же локализованный неравновесный заряд, следует, что смещение максимума фотоиндуцированного поля должно возрасти по мере увеличения внешнего поля при заданной интенсивности света, наоборот, должно привести к уменьшению смещения.

Некоторые вопросы релаксации фоторефракции

Релаксация фоторефракции в рамках модели, описываемой уравнениями (2.1), (2.2), определяется двумя механизмами: установлением равновесия между локализованным и нелокализованным носителями заряда и диэлектрической релаксацией носителей заряда в фотоиндуцированном поле. Характерное время установления равновесия существенно меньше времени диэлектрической релаксации, поэтому выражение

(3.3) справедливо также во время диэлектрической релаксации фоторефракции. Здесь для учета характера влияния фотоионизации ловушек предполагается выполнение условия $\gamma \gg S_1 \varphi$, что позволяет написать выражение (3.3) в виде

$$\frac{\epsilon_0 \epsilon}{e} \frac{dE}{dx} - \left(\frac{S \varphi N_a}{w_a n} + \frac{S_1 \varphi N_a n w_a}{\gamma^2} \right) \frac{N_a w_a}{\gamma} + 1 = n_0 - n. \quad (5.1)$$

Плотность тока через исследуемый материал можно записать в виде

$$\epsilon_0 \epsilon \frac{\partial E}{\partial t} + e \mu n_0 E + e \mu (n - n_0) E = j(t). \quad (5.2)$$

Подстановка выражения (5.1) в выражение (5.2) в данном случае справедливо, так как равновесие зарядов между зоной проводимости и запрещенной зоной по предположению существует. В результате получаем

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{1}{A} u \frac{\partial u}{\partial x} + u \alpha = \frac{\mu j(t)}{\epsilon_0 \epsilon}, \quad (5.3)$$

где $u = \mu E$; (5.4)

$$\alpha = \frac{e \mu n_0}{\epsilon_0 \epsilon} + \frac{e \mu \left(\frac{S \varphi N_a}{w_a n} + \frac{S_1 \varphi N_a n w_a}{\gamma^2} \right)}{A \epsilon_0 \epsilon} \quad (5.5)$$

Далее рассматривается релаксация фоторефракции и, следовательно, электрического поля неравновесных зарядов в условиях, когда внешняя электрическая цепь разомкнута. В этом случае выражение (5.3) приобретает вид

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{1}{A} u \frac{\partial u}{\partial x} + u \alpha = 0. \quad (5.6)$$

Описание процесса релаксации сводится к решению задачи Коши для уравнения (5.6) путем преобразования в такой вид, для которого интегральный базис известен. Для этого вводится новая переменная $\bar{x} = -Ax$, $u(x, t) = \bar{u}(\bar{x}, t)$ и рассматривается случай, когда интенсивность света при гашении не зависит от координат, а координатная зависимость концентрации свободных носителей заряда играет несущественную роль по сравнению с членом $n_0 - n$, т.е.

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{x}} + \bar{u} \alpha = 0. \quad (5.7)$$

Далее подстановкой $\bar{u}^* = \bar{u} e^{\alpha t}$, $t^* = \frac{x}{\alpha} (1 - e^{-\alpha t}) / 16$ изменяется масштаб времени, и выражение (4.5) приобретает вид

$$\frac{\partial \bar{u}^*}{\partial t^*} + \bar{u}^* \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial \bar{x}} = 0. \quad (5.8)$$

При задании краевых условий удобно учесть, что в соответствии с выражением (5.6) каждая область, на границе которой выполняется условие $E = 0$ релаксирует самостоятельно в том смысле, что точки с нулевой напряженностью поля в процессе релаксации остаются неподвижными (если, разумеется, полный ток равен нулю). Пусть в этой области начальное распределение интенсивности поля имеет вид параболы и определяется выражением

$$E(x, 0) = -\alpha x^2 + E(0, 0), \quad (5.9)$$

где $-\sqrt{\frac{E(0,0)}{\alpha}} < x < \sqrt{\frac{E(0,0)}{\alpha}}$.

В переменных уравнения (5.8) краевое условие (5.9) имеет вид

$$\bar{u}^* = -\alpha \mu \left(\frac{\bar{x}}{A} \right)^2 + \mu E(0, 0). \quad (5.10)$$

После перехода к переменным

$$\begin{aligned} \bar{u}^* &= z; \\ t^* &= x; \\ \bar{x} &= y \end{aligned} \quad (5.11)$$

релаксация фоторефракции приводится к задаче Коши для уравнения

$$p + qz = 0, \quad (5.12)$$

где $z(0, y) = -\alpha\mu(y/A)^2 + \mu E(0,0)$.

Интегральный базис уравнения (5.12) составляют функции $1/\Gamma(xz-y)$, z , поэтому имеют место соотношения

$$u = \psi_1[0, y - \alpha\mu(y/A)^2 + \mu E(0,0)] = -y; \quad (5.13)$$

$$v = \psi_2[0, y - \alpha\mu(y/A)^2 + \mu E(0,0)] = -\alpha\mu(y/A)^2 + \mu E(0,0) \quad (5.14)$$

из которых после исключения переменной y следует

$$v = -\alpha\mu \frac{u^2}{A^2} + \mu E(0,0), \quad (5.15)$$

или с учетом функций, образующих интегральный базис

$$z = -\alpha\mu \frac{(xz-y)^2}{A^2} + \mu E(0,0). \quad (5.16)$$

Выражение (5.16) может быть преобразовано в явное выражение относительно искомой функции при условии $x > 0$, т.е. кроме момента начала релаксации. Для определения явного выражения учтено, что $z = \bar{u}^*$; $x = t^*$; $y = \bar{x}$, и в результате получается следующее выражение для электрического поля в центре рассматриваемой области

$$E(0,t) = \frac{A^2 \alpha^2 e^{-\alpha t}}{2\alpha\mu^2 (1 - e^{-\alpha t})^2} \quad (5.17)$$

$$\left\{ \sqrt{1 + \frac{2(1 - e^{-\alpha t})^2}{\frac{A^2 \alpha^2}{2\alpha\mu^2} E(0,0) - 1}} \right\}$$

Итак, в начале релаксации, когда $\alpha t \ll 1$, или при освещении такой интенсивности, при которой выполняется неравенство $A^2 \alpha^2 / 2 \alpha n^2 \gg 2E(0,0)$, поле неравновесных локализованных зарядов релаксирует по экспоненциальному закону $E(0,t) = E(0,0)e^{-\alpha t}$. В общем случае релаксация зависит также от ширины полосы, освещенной при записи, что, как видно из (5.17) и (5.9), должно иметь место при слабом гасящем освещении узких полос. Аппроксимация начального распределения электрического поля параболой (5.9) при этом принципиального значения не имеет, и полученные выводы останутся справедливыми и при более общих предположениях о начальном распределении электрического поля, если только знак поля в рассматриваемой области не меняется.

Решение уравнения (5.8) при краевых условиях другого вида приведен в работе /16/.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Chen F.S. A Laser-Induced Inhomogeneity of Refractive Index in KTN. - "J.Appl.Phys.", 1967, vol.38, p.3418.
2. Johnston W.D. Optical Index Damage in LiNbO₃ and Other Pyroelectric Insulators. - "J.Appl.Phys.", 1970, vol.41, p.3279.
3. Amodi J.J. Electron Diffusion Effects During Hologram Recording in Crystals. - "Appl.Phys.Lett.", 1971, vol.18, p.22.
4. Glass A.M., von der Linde D., Negran T.J. High-Voltage Bulk Photovoltaic Effect and the Photorefractive Process in LiNbO₃. - "Appl.Phys.Lett.", 1974, vol.25, p.223.
5. Шварц К.К., Готлиб В.И., Кристапсон Я.Э. Оптические регистрирующие среды. Рига, 1976. 186 с.
6. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М., 1973. 404 с.
7. Фридкин В.М. Физические основы электрографического процесса. М.-Л., 1966. 286 с.
8. Rouchon J.M., Vergnolle M. and Micheron F. Photoinduced Changes of Refractive Index in PLZT Ceramics. - "Ferroelectrics", 1976, vol.II, p.389-392.

9. Белиничер В.И., Канаев И.Ф., Малиновский В.К., Стурман Б.И. Исследование эффекта оптического повреждения в кристаллах ниобата лития. - "Физ.твёрдого тела", 1976, т.8, с.2256.

10. Леванюк А.Н., Осипов В.В. К теории оптического искажения в сегнето- и пьезоэлектриках. - "Изв.АН СССР. Сер.физ.", 1975, т.39; с.686.

11. Levanyuk A.P. and Osipov V.V. Optical Distortion in Crystals. - "Phys.status solidi,a", 1976, vol.35, p.605.

12. Дейген М.Ф., Одулов С.Г., Соскин Н.С., Шакина В.Д. Фазовые голографические решетки в неметаллических кристаллах. - "Физ.твёрдого тела", 1974, т.16, с.1895.

13. King S.R., Hartwick T.S. and Chase A.B. Optical Damage in KTN. - "Appl.Phys.Lett.", 1972, vol.21, No.7, p.312.

14. Анцигин В.Д., Белиничер В.И., Канаев И.Ф., Малиновский В.К., Стурман В.И. Пространственные и временные характеристики оптической записи в нелегированных кристаллах. - "Автометрия", 1976, т.4, с.7-13.

15. Кудрин Л.П. Статистическая физика плазмы. М., 1972. 360 с.

16. Цирлин Л.Э. О нестационарных токах в телах с малой собственной проводимостью. - В кн.: Вопросы математической физики. Л., 1976, 299 с.

17. Камке Э. Справочник по дифференциальным уравнениям в частных производных первого порядка. М., 1966. 167 с.

Статья поступила 12 августа 1977 года

У.Ю.Ильин, А.Э.Круминь, В.И.Дымза

Латвийский государственный университет им. П.Стучки

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОРЕФРАКЦИИ И ФОТОПРОВОДИМОСТИ
В ПРОЗРАЧНОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ ЦТСЛ

В интервале температур от -100 до 200°C исследована мелкозернистая керамика состава ЦТСЛ - X, где X = 7-13 ат. %. Показано, что чувствительность эффекта фоторефракции растет с повышением температуры и концентрации лантана. Возникновение фоторефракции в сегнетоэлектрической области температур объясняется фотовольтаическим эффектом. В квазисегнетоэлектрической и паразлектрической области температур фоторефракция, возникающая в присутствии внешнего поля, качественно хорошо описывается на основе простой одномерной модели объемного заряда.

Механизм фоторефракции (ФР) в сегнетоэлектриках должен меняться в области фазового перехода, где возникает спонтанная поляризация $/I/$. Поэтому ожидается существенная температурная зависимость ФР. Однако экспериментальных работ, посвященных таким исследованиям, пока что мало. Частично это обусловлено наличием высоких температур перехода для "классических" материалов, обладающих эффектом ФР, в частности для ниобата и танталата лития. Температурная зависимость фоторефракции в области фазового перехода исследована в кристаллах ниобата бария-стронция $/2/$. Установлено, что ниже области фазового перехода ФР обнаруживается и в отсутствие внешнего электрического поля. Величина стационарного состояния ФР увеличивается с уменьшением температуры. Аналогичное поведение ФР в сегнетоэлектрической области температур обнаружено в ниобате лития $/3,20/$. В то же время в работе $/4/$ отмечается, что фоторефракция в LiNbO_3 не зависит от температуры вплоть до 300°C . Таким образом экспериментальные данные о температурной зависимости ФР являются противоречивыми даже для наиболее изученных материалов.

Интересным веществом для исследования температурных зависимостей ФР является прозрачная сегнетокерамика цирконата-титаната свинца, модифицированная лантаном (ЦТСЛ - X

[$Pb_{100-x}La_x(Zr_{65}Ti_{35})_{100-x/4}O_3$], поскольку фазовый переход в этих материалах в зависимости от концентрации X наблюдается в районе температур -20° – $+150^{\circ}C$ /5/. Наличие сложной фазовой структуры и сильно размытого фазового перехода этого материала /6/, к сожалению, затрудняет однозначное применение представлений о ФР, развитых в работе /1/. Поэтому фоторефракция в ЦТСЛ, которая, в частности, исследована только при комнатных температурах /7-9/, главным образом объясняется на основе простой модели объемного заряда. Согласно этой модели эффект ФР обусловлен дрейфом фотоионизированных носителей заряда во внешнем электрическом поле E_0 с последующим захватом их ловушками на периферии светового пучка. Возникающее поле объемного заряда E_{ϕ} , приводит к уменьшению индуцированного полем E_0 двупреломления вещества, вследствие квадратичного электрооптического эффекта.

Эта модель качественно хорошо объясняет экспериментальные данные для составов ЦТСЛ-9 /7/ и ЦТСЛ-10 /9/, которые при $20^{\circ}C$ практически не обладают остаточным двупреломлением, и ФР имеет место только в присутствии внешнего поля E_0 .

Открытыми остаются вопросы о том, в каком температурном интервале можно применять модель объемного заряда в ЦТСЛ, как меняется механизм ФР при переходе в сегнетоэлектрическую область температур. Важно также выяснить, как меняется чувствительность сегнетокерамики к лазерному излучению в зависимости от температуры и состава. Для решения этих вопросов были исследованы температурные зависимости фоторефракции и фотопроводимости для составов ЦТСЛ- X , где $X = 7-13$ ат.%. Полученные данные для квазисегнетоэлектрической и параэлектрической областей температур объясняются на основе одномерной модели объемного заряда, развитой в работе /9/.*

* Независимо от нас аналогичная модель была использована в работе /10/ для объяснения возникновения "крупномасштабного" поля объемного заряда при голографической записи в ниобате лития.

Объекты исследований

Горячепрессованная мелкозернистая (диаметр зерен 2 мкм) сегнетокерамика ЦТСЛ-Х с $X = 7-13$ ат. % получена из окислов марки "осч." при температуре синтеза 800°C с последующим горячим прессованием под давлением $300 \text{ кг}\cdot\text{см}^{-2}$ и температуре 1150°C и времени выдержки 1 час. Образцы толщиной 300 мкм получены шлифованием и последующей полировкой алмазной пастой. С целью снятия механических напряжений образцы отжигали при температуре 800°C . На обе стороны образцов методом вакуумного напыления нанесены совмещенные серебряные электроды, образующие зазор шириной 500 мкм (рис. 1).

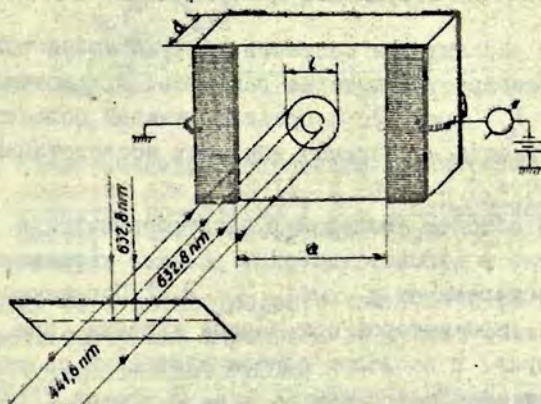


Рис. 1. Схематическое изображение образца с электродами и записывающего ($\lambda = 441,6 \text{ nm}$) и считывающего ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) луча.

Методика измерений

Фоторефракция и фотопроводимость были исследованы под воздействием излучения He-Cd -лазера ($441,6 \text{ nm}$), мощность которого измеряли калориметрическим измерителем КИМ-1. Диаметр освещаемой площади 200 мкм. Двупреломление измеряли в центре освещаемого участка тонким лучем ($\approx 80 \text{ мкм}$) He-Ne

лазера (632,8 нм) малой мощности ($\sim 0,01$ мВт) по методике, описанной в /14/ (рис.1). Темновые и фототоки измеряли электротроном ЭД-05 М с входным сопротивлением не менее 10^{15} Ом. Фотопроводимость определяли при полном освещении межэлектродного зазора ($l \geq \alpha$; $\lambda = 441,6$ нм). Стирание ФР при постоянной температуре осуществляли He-Cd-лазером на максимальной мощности (≈ 10 Вт·см⁻²) при $E_0 = 0$.

Исследуемые образцы находились в вакуумном оптическом криостате (диапазон рабочих температур от -196 до +200°C). Точность термостабилизации $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Измерения проведены в режиме охлаждения.

Результаты измерений

Для всех исследуемых составов условно можно выделить три области температур, которые разделяют пограничные температуры T_1 и T_2 (рис.2). В пределах каждой области эффект ФР описывается аналогично для всех исследованных композиций.

В первой области температур электрооптические кривые $\Delta n(E_0)$, снятые в квазистатическом режиме, характеризуются выраженным гистерезисом и $\Delta n|_{E_0=0} \neq 0$. Пограничная температура T_1 , при которой остаточные явления (при $E_0 = 0$) стремятся к нулю, в пределах ошибок измерений соответствует температуре перехода между α - и β -фазой /11/. Эта температура снижается с увеличением концентрации лантана в твердом растворе (табл.1). Для первой области характерны следующие явления. В термически деполяризованных образцах фоторефракция отсутствует, если $E_0 = 0$. Для предварительно поляризованных образцов ФР имеет место при отсутствии внешнего поля, она устанавливается аналогично показанному на рис.3,б. Величина ФР определяется напряженностью поляризующего поля, увеличиваясь с ростом последней. Наряду с ФР наблюдается фотовольтаический эффект - постоянный во времени фототок, зависящий от интенсивности освещения и напряженности поляризующего поля. Фотовольтаический эффект в ЦТСЛ наблюдался также в работах /15,16/. Необходимо отметить, что как фототоки (имеющие порядок 10^{-11} А), так и

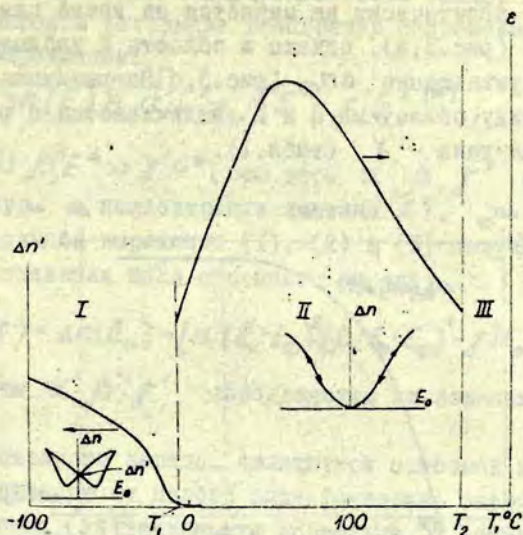


Рис.2. Схематическое изображение характерных температурных областей для ЦТСЛ-II, в которых фоторефракция описывается по-разному (ϵ - диэлектрическая проницаемость; $\Delta n'$ - остаточное (при $E_0 = 0$) двуупределение).

изменения ФР в первой области температур на порядок меньше, чем соответствующие изменения во второй области температур в присутствии внешнего поля.

Во второй и третьей области практически отсутствует гистерезис на кривых $\Delta n(E_0)$. Фоторефракция в этом случае образуется только в присутствии внешнего поля E_0 . Количественной характеристикой ФР для обеих этих областей является величина Δn_Φ , которая характеризует изменение начального двуупределения $\Delta n(E_0)$ под воздействием освещения и определяется:

$$\Delta n_\Phi(E_0, I, t) = \Delta n(E_0) - \Delta n_{ост}(E_0, I, t), \quad (I)$$

где $\Delta n_{ост}(E_0, I, t)$ описывает уменьшение Δn под воздействием света (рис.3,б). После выключения света в обла-

сти II Δn_{ϕ} практически не меняется за время измерений (≈ 10 мин) (рис.3,а), однако в области III наблюдается существенное уменьшение Δn_{ϕ} (рис.3,б). Пограничная температура T_2 между областями II и III увеличивается с ростом концентрации лантана - X (табл.1).

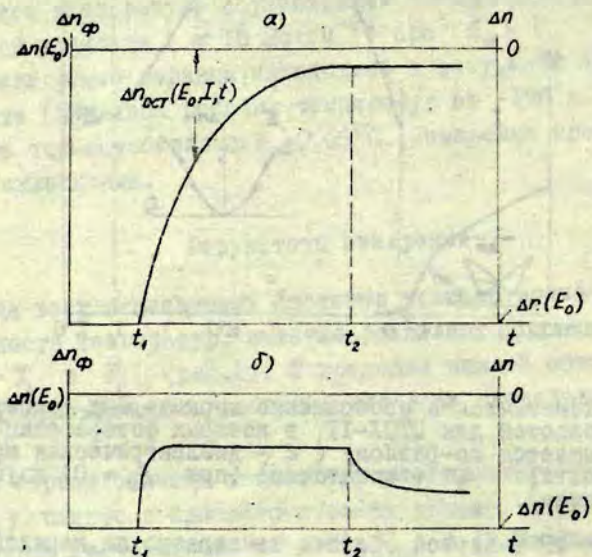


Рис.3. Схематическое отображение кинетики образования фото-рефракции Δn_{ϕ} в первой и второй (а) и в третьей (б) области температур. Точки t_1 и t_2 соответствуют временам включения и выключения записывающего излучения ($\lambda = 441,6$ нм). Изменения остаточного дву-пре-ломления $\Delta n_{ост}$ даются относительно правой оси орди-наты.

ФР в обеих последних областях описывается нами на основе модели объемного заряда [9]. Согласно этой модели величина Δn_{ϕ} обусловлена внешним электрическим полем E_0 и полем объемного заряда E_{ϕ} . Внешнее поле и поле E_{ϕ} в освещенной области имеют противоположную направленность. Эффективное (результатирующее) поле, которое обуславливает величину остаточного дву-пре-ломления $\Delta n_{ост}$, выражается:

$$E = E_0 - E_{\phi} \quad (2)$$

Связь между полем и двупреломлением можно, по нашим данным, в широком интервале температур аппроксимировать следующим выражением:

$$\Delta n(E) = \alpha'E^2 + \beta'E^4 - \gamma'E^6 (*), \quad (3)$$

где $\alpha'E^2 \gg \beta'E^4 \gg \gamma'E^6$ (при этом α', β', γ' зависят от температуры и концентрации лантана X).

На основании выражений (1), (2) и (3) получаем уравнение для определения поля объемного заряда:

$$\Delta n_{\phi}(E_0, I, t) = \Delta n(E_0) - [\alpha'(E_0 - E_{\phi})^2 + \beta'(E_0 - E_{\phi})^4 - \gamma'(E_0 - E_{\phi})^6] \quad (4)$$

(коэффициенты α', β', γ' определяются из зависимости $\Delta n(E_0)$).

Поле объемного заряда, являющееся основной характеристикой ФР, зависит от целого ряда факторов: внешнего электрического поля, интенсивности освещения ЖК , температуры и др. Для более детальной характеристики ФР в материале мы будем пользоваться двумя параметрами, связанными с E_{ϕ} : коэффициентом компенсации K и чувствительностью S , которые определяются соответственно:

$$K = \frac{E_{\phi \text{ст}}}{E_0} \quad (5)$$

и

$$S = \frac{1}{E_0} \left. \frac{dE_{\phi}}{d(I \cdot t)} \right|_{t=0}, \quad (6)$$

где $E_{\phi \text{ст}}$ - стационарное значение поля объемного заряда.

Величина K показывает степень компенсации внешнего поля полем объемного заряда в стационарном режиме измерения. Ранее было показано /9/, что при комнатной температуре K зависит от геометрии освещения и от интенсивности лазерного луча. Чувствительность S , в свою очередь, характеризует динамику установления объемного заряда. Подобное определение чувствительности, но только для двупреломления

* Такая сложная зависимость, по-видимому, обусловлена неоднородностью и сложностью фазового состава в ЦТСП /12/.

ЖК Из результатов в работе /9/ следует, что закон взаимозаменяемости в исследуемых материалах, строго говоря, не выполняется.

домления, используется в работе /13/.

Изменение этих параметров показано на примере керамики ЦТСЛ-II. С повышением температуры чувствительность монотонно возрастает (рис.4), а коэффициент компенсации проходит через максимум в области температур, где имеет место максимум диэлектрическая проницаемость (рис.5).

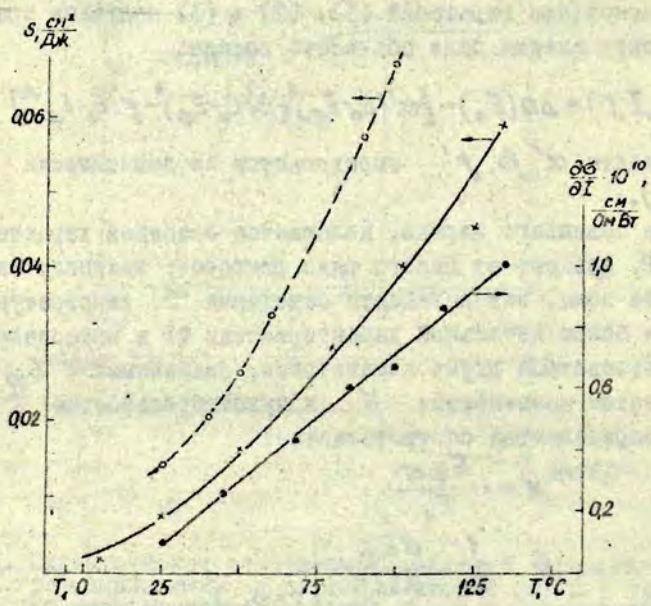


Рис.4. Температурные зависимости чувствительности S (непрерывная кривая - экспериментальные данные, прерывистая - полученная по выражению (II) и первой производной фотопроводимости по интенсивности освещения $\partial\sigma_{\phi}/\partial I$ для ЦТСЛ-II; $\sigma_{\phi\phi}/\partial I$ определено при $I = 3 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$).

В третьей области температур постоянная времени τ , характеризующая процесс самопроизвольного уменьшения Δn_{ϕ} после выключения света, при $T = T_2$ имеет порядок нескольких минут и уменьшается с ростом температуры $T > T_2$. Одновременно увеличивается величина самопроизвольного уменьшения фоторефракции (рис. 3, б).

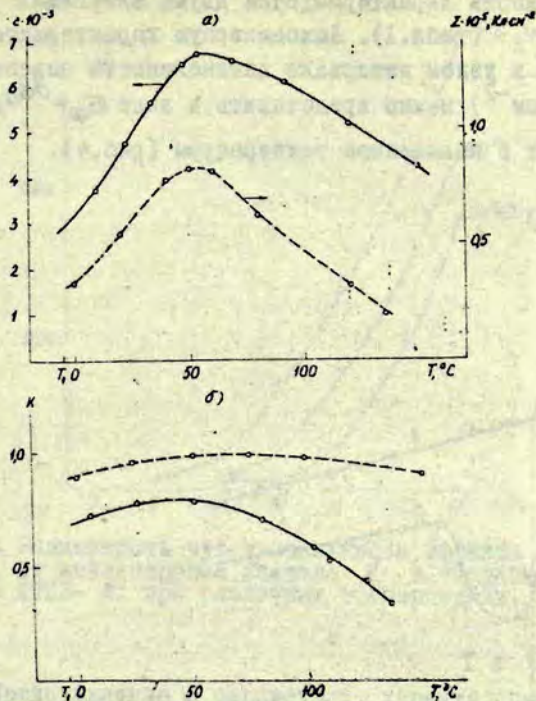


Рис.5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и плотности поверхностного заряда на границе освещенной области (а) и коэффициента компенсации (б) для ЦТСЛ-II. Непрерывная кривая - эксперимент; прерывистая - полученная по выражению (12).

Температурная зависимость темновой проводимости κ при $T > T_g$ описывается экспонентой (рис.6) с энергией активации W_T (табл.1). При $T \leq T_g$ появляется область с отрицательным температурным коэффициентом проводимости. Наличие указанной области отмечалось также в работе /17/.

* Речь будет о стационарном значении фото- и темновой проводимости.

Фотопроводимость характеризуется двумя энергиями активации W_1 и W_2 (табл. I). Люксамперную характеристику фотопроводимости в узком интервале интенсивности освещения (от 0,3 до 3 Вт·см⁻²) можно представить в виде $G_{\Phi} = \frac{d\delta\Phi}{dI} \cdot I$, где $\frac{d\delta\Phi}{dI}$ растет с повышением температуры (рис. 4).

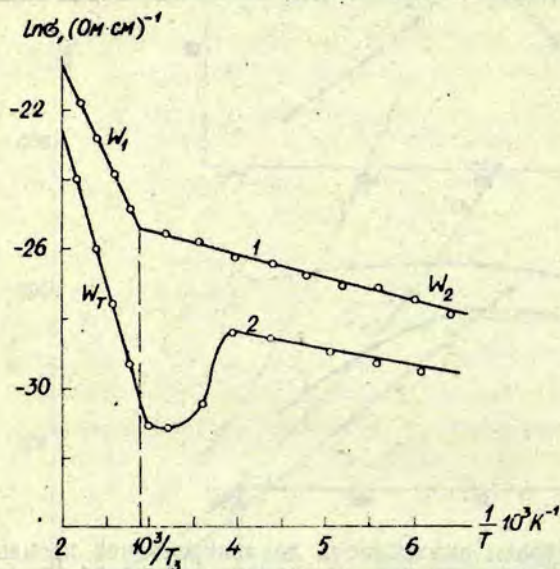


Рис. 6. Температурная зависимость фото- (1) и темновой (2) проводимости для ЦТСЛ-II.

Увеличение концентрации лантана X в сегнетокерамике ЦТСЛ- X приводит к следующим явлениям: 1) понижается пограничная температура T_1 и растет температура T_2 , разграничивающая области II и III (табл. I); 2) растет величина чувствительности, измеренная при постоянной температуре* (рис. 7).

* Об аналогичной зависимости полученной при комнатной температуре сообщается в работе [7].

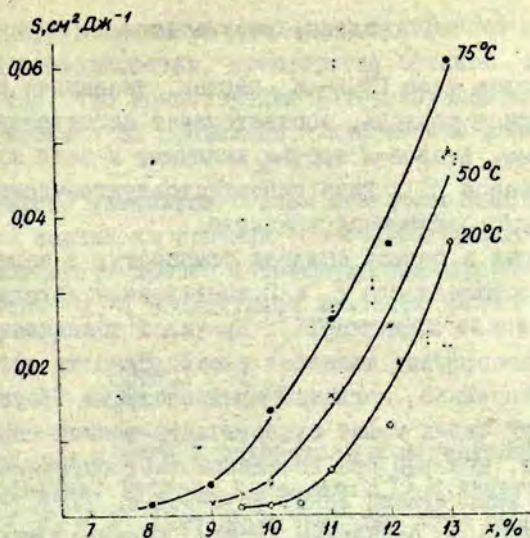


Рис. 7. Зависимость чувствительности эффекта фоторефракции от концентрации лантана X в твердом растворе ЦТСЛ- X при различных температурах.

Т а б л и ц а I

Представление о параметрах, характеризующих процесс фоторефракции и проводимости для ЦТСЛ- X .

Состав	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$W_T, \text{эВ}$	$W_2, \text{эВ}$	$W_1, \text{эВ}$
ЦТСЛ-7	130	140	0,87	0,07	0,42
ЦТСЛ-8	80	150	0,87	0,08	0,47
ЦТСЛ-9	50	180	0,81	0,07	0,46
ЦТСЛ-10	10	190	0,99	0,10	0,30
ЦТСЛ-11	-5	200	0,72	0,06	0,46
ЦТСЛ-12	-20	200	0,98	0,07	0,33
ЦТСЛ-13	-35	200	0,97	0,08	0,32

Обсуждение результатов

Для материалов типа ЦТСЛ-Х первая, указанная на рис.2 температурная область, соответствует сегнетоэлектрическому состоянию, вторая и третья включают в себя квазисегнетоэлектрическое /II/ (или пенсаегнетоэлектрическое /I2/) и параэлектрическое состояние вещества.

Фоторефракция в первой области температур в заранее поляризованных образцах при $E_0 = 0$, по-видимому, обусловлена фотовольтаическим эффектом /I3/. Причиной возникновения фотовольтаического эффекта является неоднородность сегнетокерамики. Действительно, согласно предположению Бруды /I8/, на границах зерен может существовать тонкий слой объемного заряда, который при освещении дает определенную (порядка ширины запрещенной зоны) фото-э.д.с. /I8/. Последняя суммируется по отдельным зернам, образуя результирующий э.д.с. порядка $1500 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$ для ЦТСЛ-7 /I6/. Этого вполне достаточно для изменения двупреломления, т.е. для возбуждения фоторефракции. Результирующая фото-э.д.с. для ЦТСЛ-7 и ЦТСЛ-8 существенно зависит от величины зерен /I6/, что подтверждает большую роль границ зерен в образовании этого эффекта. Последние могут оказывать также существенное влияние на появление области с отрицательным температурным коэффициентом проводимости /I9/ (рис.6). Для возникновения указанного механизма необходима предварительная поляризация материала /I6/.

Во второй и третьей области температур остаточная поляризация для ЦТСЛ-Х практически равна нулю. Поэтому фотовольтаический механизм маловероятен при $T > T_f$. Однако следует отметить, что природа фотовольтаического эффекта в сегнетокерамике на данное время еще не установлена однозначно. Следовательно, для интерпретации полученных в данной работе результатов можно пользоваться также идеями из /I3, I5/.

Покажем, что поведение фоторефракции и фотопроводимости во второй и третьей области температур можно описать на основе предложенной нами модели объемного заряда /9/.

Эту одностороннюю модель мы применяем для образцов с конечной темновой проводимостью, пренебрегая влиянием диффузии. Принимается, что концентрация фотовозбужденных носителей намного меньше по сравнению с плотностью доноров и ловушек.

Согласно указанной модели поверхностная плотность объемного заряда на границе освещенной области, возникшая в результате дрейфа фотоионизированных носителей заряда в поле E_0 с последующим захватом их ловушками, выражается [9]:

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial t} = j_1 - j_2, \quad (7)$$

где j_1 и j_2 - токи в освещенной и неосвещенной областях, соответственно. Решение уравнения (7) с учетом пограничных условий ($E_0 \neq 0$) дают выражение для поля объемного заряда:

$$E_{\Phi} = \frac{\Sigma(\alpha - l)}{\epsilon \epsilon_0 \alpha} = \frac{(N - N_0) E_0}{N + N_0 \frac{l}{\alpha - l}} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{e \mu (N + N_0 \frac{l}{\alpha - l})}{\epsilon \epsilon_0 (1 + \frac{l}{\alpha - l})} t \right] \right\}, \quad (8)$$

где N - концентрация носителей, N_0 - концентрация термических носителей, l - ширина освещенной зоны, α - расстояние между электродами, μ - подвижность носителей. Из (8) с учетом (5) и (6) получаем следующие выражения для величины чувствительности и коэффициента компенсации:

$$S = \frac{(N - N_0) e \mu}{\epsilon \epsilon_0 (1 + \frac{l}{\alpha - l}) I}, \quad (9)$$

$$K = \frac{N - N_0}{N + N_0 \frac{l}{\alpha - l}}. \quad (10)$$

Учитывая, что фотопроводимость G_{Φ} можно выразить в виде $G_{\Phi} = e \mu (N - N_0) \approx \frac{\partial G_{\Phi}}{\partial I} I$, получаем выражение для независимого определения чувствительности:

$$S = \frac{\frac{\partial G_{\Phi}}{\partial I}}{\epsilon \epsilon_0 (1 + \frac{l}{\alpha - l})} \quad (11)$$

Таким образом, при постоянной геометрии освещения температурная зависимость чувствительности определяется температурной зависимостью $\frac{\partial \sigma_{\Phi}}{\partial T}$ и ϵ . Независимое измерение этих характеристик и подстановка в выражение (II) хорошо согласуется с экспериментом (рис.4).

Аналогичное выражение получаем для коэффициента компенсации:

$$K = \frac{\alpha - 1}{\alpha \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} + \frac{\sigma_T}{\sigma_{\Phi}} \right)}, \quad (12)$$

где σ_T - темновая проводимость.

Величина σ_T / σ_{Φ} в области отрицательного температурного коэффициента проводимости претерпевает аномалию (рис.6). Последняя должна привести к образованию максимума на кривой $K(T)$, что и наблюдается в эксперименте (рис.5,б).

По известной зависимости $\epsilon(T)$ и $K(T)$ можно определить также температурную зависимость поверхностной плотности объемного заряда, учитывая, что:

$$\Sigma = K \epsilon \epsilon_0 \frac{\alpha}{\alpha - 1} E_0. \quad (13)$$

Последняя проходит через максимум (рис.5,а).

С увеличением концентрации лантана в сегнетокерамике ЦТСД закономерно снижается не только температура фазового перехода T_1 , но также и температура T_3 , отделяющая области с различными энергиями активации фотопроводимости (рис.6). Это указывает на тесную корреляцию между сегнетоэлектрическими и полупроводниковыми свойствами в исследуемых материалах. В то же время из-за постепенного размытия фазового перехода с ростом X снижается ϵ . Обнаруженный в эксперименте рост чувствительности с увеличением X (рис.7), по-видимому, обусловлен обеими причинами и смещением T_3 и уменьшением ϵ (см. выражение (II)).

Таким образом, корреляция между диэлектрическими ϵ , σ_T и фотоэлектрической σ_{Φ} характеристиками, с одной стороны, и параметрами фоторефракции S, K , с другой стороны, свидетельствует о том, что в квазисегнето-

электрической и параэлектрической области температур фоторефракция качественно хорошо объясняется моделью объемного заряда.

Самопроизвольное уменьшение фоторефракции в третьей области температур после выключения освещения (рис.3,в), происходящее с постоянной времени τ несколько меньше $\epsilon\epsilon_0/\sigma_T$, по-видимому, обусловлено термическим опустошением уровней захвата, ответственных за образование объемного заряда. По кривой $\tau(T)$ определена энергия активации уровней захвата, которая для ЦТСЛ-8 составляет 0,5 эВ. По мере увеличения концентрации лантана X энергия уровней захвата увеличивается, поскольку растет пограничная температура T_2 (табл.1).

Полученные нами данные противоречат предположению Барджеса /8/, что доминирующими центрами захвата в ЦТСЛ являются вакансии в подрешетке свинца, большая концентрация которых ограничивает поток электронов. Действительно, увеличение концентрации лантана должно привести к росту концентрации центров захвата, т.е., согласно /8/, к уменьшению чувствительности. Однако в эксперименте наблюдается совершенно противоположная закономерность (рис.7). Следовательно, предположение Барджеса /8/ является ошибочным.

На основе модели объемного заряда можно дать некоторые рекомендации по применению эффекта фоторефракции в сегнетокерамике для дискретной записи информации, для которой требуются хорошая чувствительность, выраженный контраст и запоминание изображения. Переходя к нашим обозначениям, эти условия соответственно выражаются: $S = S$ максимальное; $K \approx 1$; $\tau_3 \gg 10$ мин. Первое условие выполняется, если $l \ll \alpha$, $\epsilon = \epsilon$ минимальное, $\frac{\partial \delta \phi}{\partial I} = \frac{\partial \delta \phi}{\partial I}$ максимальное (II). Из второго условия следует, что $l \ll \alpha$, $\sigma_\phi \gg \sigma_T$ (I2), а из третьего - $T_{раб} \ll T_2$. Несмотря на то, что часть полученных условий имеет противоположные тенденции изменения ФР, можно дать следующие рекомендации: луч записи должен иметь минимальный диаметр ($l \rightarrow 0$); оптимальная рабочая температура материала находится при $T > T_m$, где T_m - температура, соответствующая максимуму ϵ . Модифицирование и специальная обработка керамики, при-

водящие к увеличению фотопроводимости и мало влияющие на темновую проводимость, должны в любом случае привести к увеличению чувствительности.

Авторы благодарны В.Я.Фрицбергу и Э.Э.Клотиньшу за просмотр рукописи и ценные замечания.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Леванюк А.П., Осинев В.В. Механизмы фоторефрактивного эффекта. - "Изв.АН СССР. Сер.Физ.-мат.", 1977, ч.41, с.752-770.
2. Волк Т.Р., Кочев К.Д., Фридкин В.И. Механизм эффекта оптического искажения в кристаллах ниобата бария стронция. - Тезисы докладов II Всесоюзн.конф. по голографии, Киев, 1975, ч.1, с.95-97.
3. Ангерт Н.Б., Пашков В.А., Соловьева Н.М. Оптически наведенная неоднородность показателя преломления в кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 . - ИЭТФ, 1972, т.62, вып.5, с.1666-1672.
4. Barkan I.B., Mirennikov S.I., Entin M.V. Holographic Storage in LiNbO_3 Crystal at High Temperatures. - "Phys. Status Solidi", a, 1976, vol.38, p.139-142.
5. Haertling G.H., Land C.E. Hot-Pressed $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications. - "J.Amer.Cer.Soc.", 1971, vol.54, No.1, p.1-11.
6. Haertling G.H., Land C.E. Recent Improvements in the Optical and Electrooptic Properties of PLZT Ceramics. - "Ferroelectrics", 1972, vol.3, p.269-280.
7. Rouchon J.H., Vergnolle M., Micheron F. Photoinduced Changes of Refractive Index in PLZT Ceramics. - "Ferroelectrics", 1976, vol.11, p.389-392.
8. Burgess J.W. et al. Holographic Storage and Photoconductivity in PLZT Ceramic Materials. - "Appl.Opt.", 1976, vol.15, No.6, p.1550-1557.

9. Круминь А.Э. и др. Комплексное исследование фоторефракции и фотопроводимости в модифицированной сегнетокерамике цирконата титаната свинца. - "Изв.АН СССР. Сер. Физич.", 1977, т.41, вып.4, с.775-782.
10. Cornish W.D., Moharam M.G., Young L. Effects of Applied Voltage on Hologram Writing in Lithium Niobate. - "J. Appl. Phys.", 1976, vol.47, No.4, p.1479-1484.
11. Keve E.T., Annis A.D. Studies of Phases, Phase Transitions and Properties of Some PLZT Ceramics. - "Ferroelectrics", 1973, vol.5, p.77-89.
Штернберг А.Р. и др. Комплексное исследование особенностей структуры и фазовых переходов в ЦТСЛ состава X/65/35. - В наст. сборнике трудов, с.138-167.
12. Meitzler A.H., O'Bryan H.M. Polymorphism and Pseudoferroelectricity in PLZT Ceramics. - "Proc. IEEE", 1973, vol.61, No.7, p.959-966.
13. Glass A.M., von der Linde D., Negran T.J. High-Voltage Bulk Photovoltaic Effect and the Photorefractive Process in LiNbO_3 . - "Appl. Phys. Lett.", 1974, vol.25, No.4, p.233-235.
14. Либертс Г.В. и др. Установка для автоматического измерения двупреломления. - В наст. сб. трудов, с.105-114.
15. Glass A.M. et al. Excited State Polarization, Bulk Photovoltaic Effect and the Photorefractive Effect in Electrically Polarized Media. - "J. of Electronic Materials", 1975, vol.4, No.5, p.915-943.
16. Brody P.S. Temperature Dependence of the Short Circuit Photocurrent in Ferroelectric Ceramics. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, p.143-146.
17. Петренко А.Г. и др. Влияние содержания лантана на диэлектрические свойства и проводимость керамики ЦТСЛ. - "Известия вузов МВ и ССО СССР. Серия физика", 1975, № 3148-75-Деп., с.1-13.
18. Brody P.S. High Voltage Photovoltaic Effect in Barium Titanate and Lead Titanate Lead Zirconate Ceramics. - "J. of Solid State Chemistry", 1975, vol.12, p.193-200.

19. Daniels I., Wernicke R. New Aspects of an Improved PTC Model. - "Philips Res.Repts", 1976, vol.31, p.544-559.
20. Shvarts K.K. et al. Photorefraction Kinetics in LiNbO_3 Crystals under Radiations and Heating. - "Abstracts of the Fourth International Meeting on Ferroelectricity", Leningrad, 1977, p.205.

Статья поступила 15 августа 1977 года

Г. В. Либерте

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

С. Ю. Стефанович

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В КЕРАМИКЕ ЦРКОНАТА-ТИТАНАТА
СВИНЦА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ

Впервые проведены измерения интенсивности ГВГ в сегнетокерамике ЦТСЛ X/65/35 в зависимости от температуры и внешнего электрического поля. Наблюдается гистерезис интенсивности ГВГ от внешнего электрического поля. Температурные зависимости ГВГ коррелируют с данными по $\epsilon(T)$ и $\Delta n(T)$, однако при внешнем электрическом поле температура обращения $J_{2\omega}$ в нуль заметно сдвигается в сторону высоких температур. При комнатной температуре наибольшие значения электрически управляемого сигнала ГВГ наблюдались при $X = 8\% La$. Приведен ряд факторов, влияющих на ГВГ в материале ЦТСЛ X/65/35.

В в е д е н и е

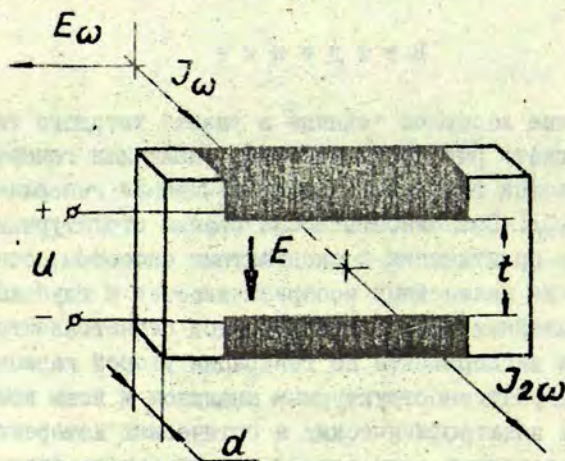
Применение лазерной техники в физике твердого тела позволило наблюдать ряд новых явлений, таких как генерация второй оптической гармоники, параметрическая генерация света и т.д. /1,2/. Возможность исследования структурных фазовых переходов практически бесконтактным способом, оперативное определение нелинейных восприимчивостей и глубокая взаимосвязь нелинейных эффектов с природой сегнетоэлектричества поставила эксперименты по генерации второй гармоники (ГВГ) рядом с рентгеноструктурным анализом и всем комплексом известных электрофизических и оптических измерений /3-5/.

ГВГ в прозрачной сегнетокерамике цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном (ЦТСЛ), как метод определения нецентросимметричной фазы, впервые применили Мишель и Сисиньяно/6/. Ими были обнаружены включения нецентросимметричной фазы в термически дполяризованных образцах керамики ЦТСЛ 8/65/35. Однако отсутствуют данные о поведении интенсивности ГВГ в прозрачной сегнетокерамике ЦТСЛ при изменении температуры и наложении внешнего электрического поля, что позволило бы уточнить природу фазовых переходов (ФП) в данном материале. Это и определяет актуальность на-

стоящей работы. Кроме того, эксперименты ГВГ в сегнетокерамике представляют чисто методический интерес ввиду перехода от метода микромонокристаллов /7/ к определению нелинейных оптических параметров кристаллических порошков /8-10/ и упорядоченных мелкодисперсных сред.

Методика эксперимента

Образцы керамики ЦТСЛ представляют собой плоскопараллельные пластинки толщиной $d = 300$ мкм со светопропусканием при $\lambda = 633$ нм около 40%. На образцах нанесены двухсторонние совмещенные серебряные электроды, образующие зазор шириной $t = 1$ мм (рис.1).



Р и с. 1. Упрощенная схема наблюдения ГВГ в сегнетокерамической пластинке.

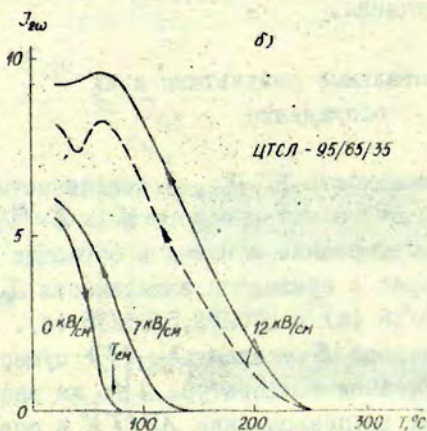
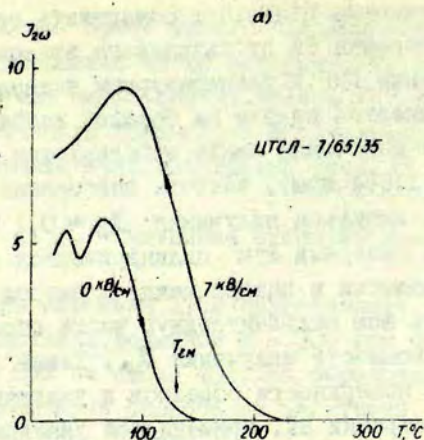
J_{ω} - интенсивность воздействующего излучения с $\lambda = 1,064$ мкм, $J_{2\omega}$ - интенсивность второй гармоники (ВГ), $\lambda = 0,532$ мкм, E_{ω} - направление колебаний лазерного излучения, U - электрическое напряжение, приложенное к электродам, t - зазор между электродами, d - толщина сегнетокерамической пластинки.

Экспериментальная установка позволяет обнаружить сигнал второй гармоники ВГ порядка 1% от кварцевого эталона (d_H) и обеспечивает измерение ГВГ в температурном интервале от 20 до 700 °С с возможностью подачи на образец напряжения до ± 4 кВ. В качестве источника света используется лазер на АИГ с неодимом ($\lambda = 1,064$ мкм), частота повторения импульсов 12,5 Гц. Мощность импульса излучения $J_{\omega} \sim 0,1$ МВт при длительности 8–15 нс. Лазерный луч цилиндрической линзой фокусируется в виде полоски в зазоре между электродами, что позволило использовать всю межэлектродную часть образца, в то же время уменьшая мощность излучения J_{ω} . Такой прием предотвращает горение поверхности образцов и увеличивает чувствительность регистрации ВГ. Применяется линейная поляризация лазерного излучения.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

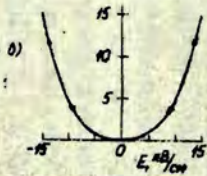
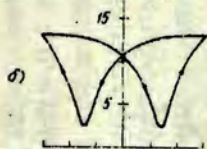
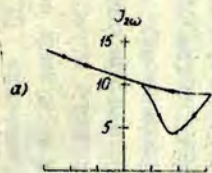
Исследуется интенсивность ВГ $J_{2\omega}$ в зависимости от температуры и приложенного электрического поля $E = U/t$ в керамике ЦТСЛ X/65/35. Содержание магнана в образцах X = 6; 7; 8; 9,5; 10 ат %. На рис.2 приведены зависимости $J_{2\omega}(T)$ для образцов ЦТСЛ 7/65/35 (а) и ЦТСЛ 9,5/65/35 (б). По мере увеличения внешнего поля E кривая $J_{2\omega}(T)$ существенно сдвигается в область высоких температур. В то же время другие характеристики, как двупреломление $\Delta n(T)$ и поляризация $P(t)$, имеют менее выраженную полевою зависимость /11/. Расположение максимума диэлектрической проницаемости ϵ ($f = 1$ кГц) на температурной шкале обозначено $T_{\epsilon M}$. Установлено, что $J_{2\omega}$ при $E = 0$ уменьшается до нуля в окрестности $T_{\epsilon M}$. Если поляризация лазерного излучения параллельна внешнему полю E , то имеет место уменьшение сигнала ГВГ.

При комнатной температуре наблюдается гистерезис $J_{2\omega}(E)$ во всех исследуемых образцах (рис.3), кроме ЦТСЛ 10/65/35, который находится в так называемом квазисегнетоэлектрическом состоянии /12/. По мере повышения температуры и приближения к ФН гистерезис постепенно уменьшается (рис.3, б, в).

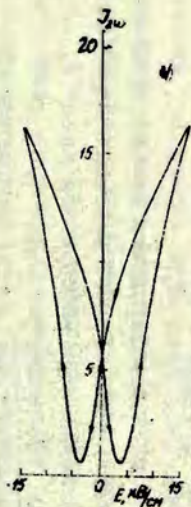


Р и с. 2. Температурные зависимости интенсивности ВГ (в единицах $J_{2\omega}$ кварцевого эталона (d_{11}) в образцах ЦТСЛ-7 (а) и ЦТСЛ-9,5 (б).

У кривых даны величины внешнего электрического поля E . Поляризация лазерного излучения перпендикулярна внешнему полю ($E \perp E_{\omega}$) - непрерывная кривая, в направлении поля ($E \parallel E_{\omega}$) - пунктир. Нагрев или охлаждение образца соответствует направлением стрелок на кривых.



ЦТСЛ-6/65/35



ЦТСЛ-8/65/35



ЦТСЛ-10/65/35

Р и с. 3. Зависимости $J_{2\omega}$ (в единицах $J_{2\omega}$ кварцевого эталона (α_{41})) от приложенного электрического поля E для образцов ЦТСЛ 6;8;10/65/35 при 20 °С (б, г, д), при 245 °С (в); для электрически поляризованного образца ЦТСЛ 6/65/35 при 20 °С (а).

Наибольшая величина электрически управляемой интенсивности ВГ при 20 °С имеет место для ЦТСЛ 8/65/35 (рис.3,г). В поляризованных образцах ЦТСЛ 6/65/35 наблюдается линейаризация кривой $J_{2\omega}(E)$ (рис.3,а).

Гистерезис $J_{2\omega}(E)$ аналогичен гистерезису дупреломления $\Delta\bar{n}(E)$ и деформации $S(E)$, что свидетельствует об общей природе этих эффектов. Следуя [14,15], связь между дупреломлением и деформацией можно выразить:

$$\Delta\bar{n}/S = - 2\Delta n/\delta = const, \quad (1)$$

где $\Delta\bar{n}$ - среднее дупреломление керамической пластинки, S - деформация пластинки перпендикулярно внешнему электрическому полю E , Δn - дупреломление в монокристаллическом зерне, δ - параметр искажения кристаллической решетки относительно кубической структуры.

Эксперименты по ГВГ в керамике ЦТСЛ X/65/35 позволяют аналогично утверждать, что:

$$J_{2\omega}/\Delta\bar{n} \approx const. \quad (2)$$

Известно, что в случае однородного кристалла максимум интенсивности ВГ будет достигнут при размерах кристалла, равных или кратных так называемой когерентной длине l_k [1]:

$$l_k = \frac{\lambda}{4(\delta n - \Delta n)}, \quad (3)$$

где λ - длина волны E_ω ($\lambda = 1,064$ мкм), δn - дисперсия $n_{2\omega} - n_\omega$, Δn - дупреломление.

Ограничимся лишь качественным рассмотрением явления ГВГ во всем объеме керамической пластинки, так как точный расчет $J_{2\omega}$ возможен только на основе конкретной модели, которая в данной работе не представлена. Для материалов типа ЦТСЛ установлено, что дисперсия $\delta n \approx 0,1$ [16] и максимальное значение дупреломления $\Delta n \approx 0,06$ [17]. Оценивая среднюю длину когерентного взаимодействия для монокристаллического зерна получаем $l_k \approx 2,5-5$ мкм. Имея в виду, что в исследуемых образцах размер зерна $\theta = 2-4$ мкм, эффективное значение ВГ в определенном числе зерен может быть максимально при соответствующей ориентации оптических осей кристаллитов относительно направления колебаний в луче лазера [18].

Выполнение соотношений (2), нерегулярные осцилляции на кривых $J_{2\omega}(T)$, наблюдаемые также в монокристаллах /7/, и линеаризация $J_{2\omega}(E)$ в случае электрически поляризованного образца подтверждает наличие доменных ориентационных процессов, которые в керамике носят несколько иной характер чем в монокристаллах /15/. Заметное увеличение эффективности ГВГ в керамике составов ЦТСЛ 9,5/65/35, и 10/65/35 под воздействием внешнего поля (рис.3), по-видимому, связано с индуцированными фазовыми переходами. К аналогичным заключениям пришли авторы работы /13/, анализируя результаты рентгенографических и электрооптических исследований керамики ЦТСЛ.

Выделим следующие факторы, влияющие на ГВГ в материале ЦТСЛ X/65/35, по нашему мнению наиболее соответствующие реальной структуре керамики:

- а) доменная структура зерен;
- б) степень ориентации оптических осей отдельных доменов вдоль направления внешнего электрического поля;
- в) величина длины когерентного взаимодействия l_k в зернах;
- г) внутренние напряжения, вызванные не 180-градусными доменными переориентациями (из-за эластооптического эффекта увеличивается Δn в зернах);
- д) структурные фазовые переходы в отдельных зернах под воздействием электрического поля, механического напряжения и температуры,

Для выявления доминирующих механизмов из перечисленных желательно провести более детальные эксперименты по ГВГ в прозрачной сегнетокерамике, особенно на тонких образцах ($d \approx 6$). Это позволит сопоставить параметры отдельных зерен и всего объема образца.

З а к л ю ч е н и е

Проведены измерения интенсивности ГВГ в сегнетокерамике ЦТСЛ X/65/35 в зависимости от температуры и внешнего электрического поля. Наблюдается гистерезис интенсивности

ВГ от внешнего электрического поля. Такое явление в сегнетоэлектрической фазе объясняется доменными ориентационными процессами. Полевая зависимость $J_{2\omega}(E)$ в параэлектрической фазе обусловлена увеличением концентрации зерен с индуцированным сегнетоэлектрическим состоянием. При комнатной температуре наибольшие значения электрически управляемой интенсивности ВГ наблюдаются при $X = 8\%$.

Ход кривых $J_{2\omega}(T)$ коррелирует с данными по $\epsilon(T)$ и $\Delta\bar{n}(T)$, однако при внешнем электрическом поле температура обращения $J_{2\omega}$ в нуль заметно сдвигается в сторону высоких температур, что указывает на чувствительность структуры материалов ЦТСМ X/65/35 к внешним воздействиям.

Описанные эксперименты по ВГ на материалах ЦТСМ (синтезированы в ЛГУ им.П.Стучки под руководством Добре А.Я.) проведены в Физико-химическом институте им.Л.Я.Карпова (Москва).

Авторы признательны Ю.Н.Веневцеву, В.Я.Фрицбергу за поддержку настоящих исследований, а также А.Э.Круминю и А.Р.Штернбергу за просмотр рукописи.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бломберген Н. Нелинейная оптика. М., 1966. 424 с.
2. Чернике Ф., Мидвинтер Дж. Прикладная нелинейная оптика. М., 1976. 261 с.
3. Vogt H. Study of Structural Phase Transitions by Techniques of Nonlinear Optics. - "Appl.Phys.", 1974, vol.5, p.85-96.
4. Vallade M. Simultaneous Measurements of the Second Harmonic Generation and of the Birefringence of KN_2PO_4 Near its Ferroelectric Transition Point. - "Phys.Rev. B", 1975, vol.12, No.9, p.3755-3765.
5. Шигорин В.Д., Шипуло Г.П. Определение ацентризма кристаллов с помощью лазера. - "Кристаллография", 1973, т.18, вып.3, с.557-559.
6. Michel C., Siegnano A. Observation of Field-Induced Microstructure in β Phase of 8/65/35 PLZT Electro-Optic Ceramics. - "Appl.Phys.Lett.", 1974, vol.24, No.11, p.559-562.

7. Стефанович С.Ю., Веневцев Ю.Н. Методика исследования генерации второй гармоники в микрокристаллах и ее применение к сегнетоэлектрикам $BaTiO_3$ и $KNbO_3$ - "Кристаллография", 1975, т.20, вып.4, с.775-782.

8. Kurtz S.K., Perry T.T. A Powder Technique for the Evolution of Nonlinear Optical Materials. - "J.Appl.Phys.", 1968, vol.39, No.4, p.3798-3813.

9. Филимонов А.А., Суворов В.С., Рез И.С. Исследование генерации второй гармоники излучения ОКГ в мелкодисперсных кристаллических средах. - "Э.эксперим. и теор.физ.", 1969, т.56, вып.5, с.1619-1523.

10. Добржанская Л.Г., Мейснер Л.Б. Об удвоении частоты лазерного излучения в высокодисперсных кристаллических средах. - "Кристаллография", 1976, т.21, вып.6, с.1210-1211.

11. Keve E.T., Arnis A.D. Studies of Phases, Phase Transitions and Properties of Some PLZT Ceramics. - "Ferroelectrics", 1973, vol.5, p.77-89.

12. Штернберг А.Р. Электрооптическая керамика. - "Учен. зап.Латв.ун-та", 1975, т.230, с.21-134.

13. Keve E.T., Bye K.L. Phase Identification and Domain Structure in PLZT Ceramics. - "J.Appl.Phys.", vol.46, No.2, p.810-818.

14. Uchida N., Ikeda J. Electrostriction in Perovskite-Type Ferroelectric Ceramics. - "Jap.J.Appl.Phys.", 1967, vol.6, No.9, p.1079-1087.

15. Land C.E., Thacher P.D., Haertling G.H. - "Appl.Sol. St.Science", 1974, vol.4, chapter "Electrooptic Ceramics", Academic Press, p.137-233.

16. Thacher P.D. Electro-Optic Coefficients of Pb-Containing Oxygen-Octahedra Ferroelectrics: Ceramic $(Pb,Ba)(Zr,Ti)O_3$. - "J.Appl.Phys.", 1970, vol.41, No.12, p.4790-4797.

17. Bye K.L. High Birefringence PLZT Materials for Low Voltage Displays. - "Ferroelectrics", 1976, vol.10, part I, p.29-35.

18. Miller R.C. Optical Harmonic Generation in Single Crystal $BaTiO_3$. - "Phys.Rev.", 1964, vol.134, No.5A, p.A1313-1319.

Статья поступила 20 апреля 1977 года

К.И.Брицки, И.Б.Трофимов, Н.В.Токарева, В.Г.Чесенко
Москва

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОГОВОГО ПРОДОЛЬНОГО ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ПАМЯТИ В КЕРАМИКЕ ЦТСЛ

Пороговый продольный электрооптический эффект памяти в сегнетокерамике состава ЦТСЛ 6-8/65/35 обусловлен изменением поперечной составляющей двупреломления при переполаризации материала. Керамику, обладающую пороговым эффектом, можно использовать для построения матричных устройств, а также для создания широкоапертурных оптических затворов и многоцветных устройств отображения.

Оптические методы обработки информации в последнее время получили весьма широкое распространение. Огромное внимание уделяется созданию таких устройств, как оптическая память, устройства отображения и управляемые транспаранты для голографической памяти. При взаимодействии с ЦЭВМ перечисленные устройства наиболее удобны в матричном исполнении.

Для создания устройств с матричной адресацией используются соответствующие рабочие среды, к которым предъявляются следующие общие требования /1/:

а) физическая и химическая стойкость среды при нормальных условиях температуры и влажности в течение, например, десяти лет;

б) возможность работы в комнатных условиях без применения криогенной техники;

в) возможность многократной перезаписи при сохранении основных рабочих характеристик.

Всем этим требованиям, как известно, удовлетворяет ставший в настоящее время очень популярным материал ЦТСЛ. Необходимо отметить, что в зависимости от химического состава и размера зерна сегнетоэлектрическая прозрачная керамика ЦТСЛ приобретает различные свойства. Поэтому для создания устройства с матричной структурой следует выбрать наиболее подходящий для этой цели состав ЦТСЛ и сопутствующий ему электрооптический эффект, которые должны отвечать наиболее полно решению поставленной задачи.

Совершенно очевидно, что для создания матричного опто-электронного устройства с большой разрешающей способностью целесообразнее использовать продольный электрооптический эффект, при котором направление распространения света параллельно вектору приложенного электрического поля. Такое устройство получается при нанесении на противоположные поверхности пластинки из керамики ЦТСЛ взаимно перпендикулярных прозрачных полосковых электродов. Но для того, чтобы устройство полностью обеспечивало возложенные на него функции, рабочая среда должна удовлетворять следующим требованиям:

- а) отсутствие кросс-эффекта (наличие пороговых характеристик);
- б) низкие управляющие напряжения;
- в) возможность параллельной записи и считывания;
- г) наличие внутренней памяти;
- д) высокая разрешающая способность;
- е) возможность работы в прямом или инверсном режиме.

Как следует из приведенных требований, наиболее приемлемой средой в системе материалов ЦТСЛ должна быть керамика с памятью. Типичными ее представителями являются материалы ЦТСЛ 6-8, 2/65/35, где первые цифры обозначают процентное содержание лантана.

Один из вариантов матричного устройства был представлен в работе Робертса /2/, который использовал для этих целей метод смещения деформацией в керамике ЦТСЛ 7/65/35. Робертс продемонстрировал, таким образом, продольный электрооптический эффект памяти. На рис. I представлена зависимость интенсивности пропускания от приложенного электрического напряжения. Как видно из рисунка, керамика ЦТСЛ 7/65/35 не обладает пороговой зависимостью $I(U)$. Поэтому построение многоэлементных матриц на основе этого материала из-за опасности возникновения кросс-эффекта нецелесообразно. Кроме того, создание предварительного механического напряжения в пластинке ЦТСЛ с помощью метода смещения деформацией вызывает определенные технологические трудности при изготовлении подобных устройств. Видимо, отчасти из-за

этого устройство Робертса не вышло за рамки лабораторного макета. Одним из авторов были ранее проведены исследования продольного электрооптического эффекта на материалах ЦТСЛ 6-8/65/35.

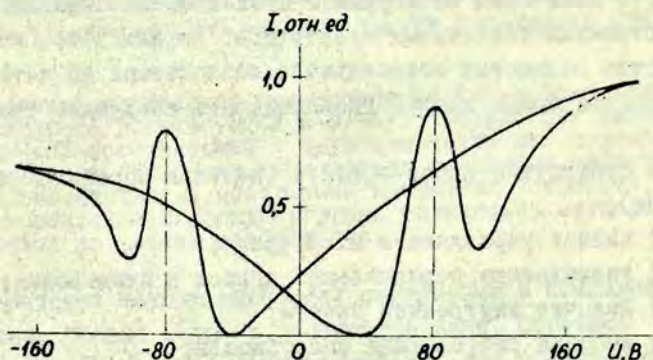


Рис. 1. Кривая изменения интенсивности светопропускания ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) предварительно деформированной керамической пластинки ЦТСЛ 7/65/35 от приложенного к ней переменного (60 Гц) напряжения /2/.

На рис. 2 представлены для сравнения две кривые изменения интенсивности пропускания в зависимости от приложенного электрического поля для образцов керамики двух составов ЦТСЛ 6/65/35 (рис. 2, а) и ЦТСЛ 8/65/35 (рис. 2, б).

Как видно из рис. 2, керамика ЦТСЛ 8/65/35, обладавшая пороговой характеристикой $I(E)$, наиболее удовлетворяет требованиям, предъявляемым к рабочей среде, применяемой в матричных устройствах для оптической обработки информации. Эффект, обнаруженный в керамике ЦТСЛ 8/65/35, был назван пороговым продольным электрооптическим эффектом памяти (ПЭОЭП). Он обусловлен изменением поперечной составляющей $\Delta \bar{n}_1$ при реполяризации керамики.

Несмотря на то, что керамика ЦТСЛ 8/65/35, как типичный сегнетоэлектрик, не имеет идеального порога переключения, наличие пороговой характеристики по оптическому отклику, создает серьезные предпосылки для применения этого материала в

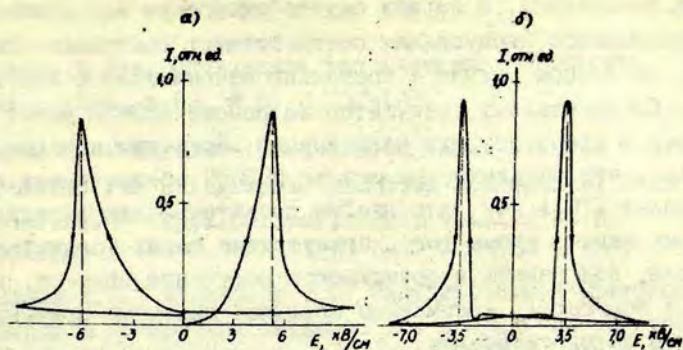


Рис. 2. Изменение интенсивности светопропускания от напряжения, приложенного к образцам керамики состава:
 а) ЦТСЛ 6/65/35; б) ЦТСЛ 8/65/35 ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$).

качестве рабочей среды для матричных оптоэлектронных устройств. Элементом матрицы в таком устройстве будет служить единственный световой клапан (рис. 3), представляющий собой ке-

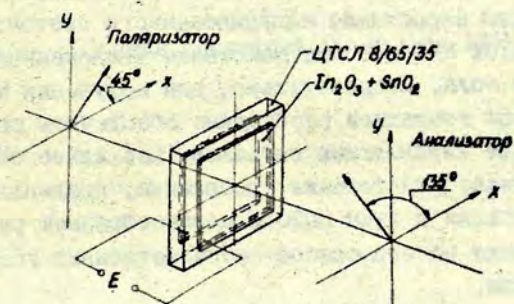


Рис. 3. Схема элементарного светового клапана.

рамическую полированную пластинку, на обе поверхности которой нанесены прозрачные электроды из пленки системы $In_2O_3 - SnO_2$. Как уже было отмечено в работе /3/, ПЭОЭП может успешно наблюдаться как в параллельных, так и в скре-

шенных поляроидах. В первом случае экстремум интенсивности индуцированного пропускания соответствует состоянию погасания, во втором случае - состоянию максимального просветления. Следовательно, модулятор на основе ПЭЭП может быть выполнен в любой из двух модификаций. Экспериментально было показано, что модулятор на основе ПЭЭП обеспечивает контраст более 100:1 /4/, что вполне достаточно для решения инженерных задач. Кроме того, присутствие таких положительных факторов, как память и возможность получения прямого и обратного контраста, несомненно послужат широкому применению ПЭЭП в оптоэлектронике.

Как отмечали в свое время Ленд и Тэчер /5/, сегнето-электрическая керамика с памятью обладает способностью фиксировать частичную степень поляризации и соответствующий ей уровень индуцированного светопропускания. Тем не менее на основе ПЭЭП осуществить модуляцию света по шкале серых тонов (для монохроматического потока света) или по цветной шкале (для белого света), используя свойство многостабильности керамики, не совсем легко. Это является своеобразным недостатком ПЭЭП и объясняется наличием весьма крутого переднего фронта нарастания индуцированного светопропускания керамики ЦТСЛ 8/ф5/35 под действием приложенного к ней электрического поля. Следовательно, для получения модуляции света с заданной градацией необходимо обеспечить прецизионное формирование управляющих сигналов. Последнее обстоятельство обуславливает ужесточение требований, предъявляемых к аппаратуре. В связи с этим ПЭЭП целесообразнее рекомендовать для создания на его основе оптоэлектронных устройств дискретного типа.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ти Чжань и Зук. Оптические запоминающие устройства. - ТИИФ, 1975, т.63, № 8, с.137-148.
2. Roberts H.N. Strain - Biased ELZT Input Devices (Page Composers) for Holographic Memories and Optical Data Processing. - "Appl.Optics", 1972, vol.11, No.2, p.397-404.
3. Трофимов И.Б., Харитонов В.С. Индуцированное светопропускание в прозрачной керамике при продольном электрооптическом эффекте. - В кн.: Новые пьезо- и сегнетоматериалы и их применение. М., МДНШ, 1975, с.16-18.
4. Брицын К.И. и др. Пороговый продольный спектрооптический эффект памяти в ЦТСЛ-керамике. - "Электронная техника. Сер. Материалы", 1977, вып.3, с.86-90.
5. Land C.E., Thacher P.D. Ferroelectric Ceramic Electrooptic Materials and Devices. - "Proc. IEEE", 1969, vol.57, No.5, p.751-768.

Статья поступила 20 апреля 1977 года

Э.Э.Клотиньш, А.Э.Круминь, А.Э.Брант, Ю.К.Вейнберге,
А.Я.Добре, А.Э.Капениекс, А.А.Кристин

Латвийский государственный университет им.П.Стучки

ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ СВЕТОЗАЩИТНЫХ ОЧКОВ НА ОСНОВЕ КЕРАМИКИ ЦТСЛ

Приводится краткое описание макета электрооптических светозащитных очков. Анализируются факторы, определяющие численные значения оптической плотности, быстродействия, спектральной характеристики, диаметра, угловой апертуры и воздействия факторов внешней среды.

Исследования в области химии и физики сегнетокерамики привели к возможности создания электрооптического светофильтра, светопропускание которого может устанавливаться при помощи управляющего электрического сигнала /1,2/. Среди применений электрооптического светофильтра одно из центральных мест занимают светозащитные очки, светопропускание которых устанавливается автоматически применительно к интенсивности света /3/. Помимо электрооптической сегнетокерамики цирконата-титаната свинца с лантаном (ЦТСЛ) основу фильтра с управляемым светопропусканием может составлять фотохромное стекло, микроканальный электронно-оптический преобразователь и жидкий кристалл. Однако электрооптический светофильтр имеет ряд преимуществ с точки зрения удовлетворения требованиям большой оптической плотности, быстродействия, устойчивости к воздействию температуры и механических нагрузок.

Первые работы по созданию электрооптических светозащитных очков в СССР были выполнены в Латвийском государственном университете им.П.Стучки /4/. Оказалось, что факторами, которые определяют возможность технической реализации светозащитных очков, является рассеяние света в керамике, ее быстродействие, прочность электродов на поверхности керамических пластин, чистота оптических поверхностей, качество поляризаторов и быстродействие приемника излучения.

В настоящем сообщении приводятся результаты технологических и конструкторских разработок по созданию макета электрооптических светозащитных очков, предназначенных для установления и определения основных показателей качества и рекомендаций, необходимых для разработки очков конкретного назначения.

Электрооптические светозащитные очки состоят из двух электрооптических светофильтров, приемника и устройства управления. Светофильтры и приемник излучения закреплены на оправе; устройство управления имеет самостоятельный кожух и с приемником излучения оно связано гибким кабелем.

Электрооптический светофильтр содержит два поляроида, между которыми установлена пластина из электрооптической сегнетокерамики ЦТСЛ с нанесенными на ее поверхности электродами. Светофильтр заключен в металлический тонкостенный кожух.

Приемник излучения содержит фотодиод и светофильтр такой плотности, чтобы при максимальной интенсивности света освещенность фотодиода не превышала допустимое значение.

Устройство управления содержит источник питания, связанный со светофильтрами, и электронный ключ, связанный с приемником излучения. В процессе работы очки находятся в двух состояниях - открытом и закрытом. В открытом состоянии источник питания соединен с электродами, а в закрытом состоянии электронный ключ уменьшает напряжение источника питания до нуля в момент, когда интенсивность света, попадающего в приемник излучения, превышает установленное значение.

Основными техническими характеристиками очков являются оптическая плотность в открытом и закрытом положениях, быстроедействие и спектральная характеристика. Ниже приводится сводная таблица технических характеристик разработанного нами макета очков, в которой для сравнения указаны значения характеристик аналогичных очков, разработанных в США, и характеристики, которые в настоящей стадии разработки прогнозируются.

Т а б л и ц а

Технические характеристики очков

Характеристика	Численное значение		
	ЛГУ	США	Технический прогноз
Оптическая плотность в открытом состоянии	1	0,7	0,5
Оптическая плотность в закрытом состоянии	3,5	4,5	5,5
Быстродействие, мкс	50	20-120	3
Спектральная характеристика, нм	400-700	-	-
Рабочий диаметр, мм	20	51	70
Угловая апертура, град	90		
Долговечность, число переключений	10^5	10^6	10^9
Интервал рабочих температур, °С	20 ± 10	-	-10-+50
Максимально допустимое ускорение, g	2	-	10
Максимально допустимая интенсивность света при длине волны 420 нм, Вт/см ²	1	-	-
Поле зрения по горизонтали и вертикали, град	54	74	
Потребляемая мощность, мВт	100	-	10

Ниже приводится расшифровка технических характеристик с указанием факторов, определяющих их численные значения.

Оптическая плотность в закрытом состоянии определяется плотностью двух поляроидов в скрещенном положении. Для йодных поляроидов типа ИНИ оптическая плотность не превышает 4, т.е. световой поток при прохождении через скрещенные поляроиды уменьшается в отношении $1:10^4$, что является малой величиной по сравнению с требованиями соответствующих правил по защите персонала от избыточного светового излучения. Решение проблемы повышения плотности заключается в применении нейтральных поляроидов на дихроичных красителях типа КНП, для которых оптическая плотность при скрещенных осях главного пропускания может достигать 6 /6/. Этого достаточно для защиты глаз при выполнении, например, сварочных работ.

Оптическая плотность очков в открытом состоянии определяется светопропусканием поляроидов при параллельном положении их плоскостей поляризации, поглощением света в пластине, рассеянием света на неоднородностях пластины и отражением от оптических поверхностей. Поляроиды, как и другие поляризационные приспособления, пропускают не более половины естественного света, поэтому оптическая плотность очков принципиально не может быть меньше 0,3. Используемые в настоящее время поляроиды пропускают не более 30% света, что увеличивает оптическую плотность очков до значения 0,5. Отражение на оптических поверхностях, а также наличие электродов на ее поверхности пластины приводит к дополнительному увеличению оптической плотности, которая в наших макетах достигает единицы. Имеются сведения, что просветление поверхностей и ряд других мер позволяют уменьшить оптическую плотность очков в открытом состоянии до 0,7, что соответствует светопропусканию 20%. Для сравнения можно указать, что нейтральные светофильтры для наблюдения объектов на фоне, отражающем солнечный свет, имеют светопропускание 10-50%. Становится ясным, что для применения очков потребуется надлежащее освещение.

Быстродействие очков определяется главным образом временем изменения внешнего электрического поля и процессами релаксации в пластине из электрооптической сегнетокерамики.

При выполнении настоящей работы быстродействие очков определялось двумя различными методами. По первому методу на светофильтр и фотодиод попадает импульсно-модулированный луч лазера. За светофильтром расположен фотоумножитель, сигнал от которого одновременно с сигналом индуктора лазерного луча наблюдается на экране осциллографа. Быстродействие приведенное в таблице, равно характерному времени спада сигнала фотоумножителя, отсчитанного от момента появления импульса света. Таким образом быстродействие, измеренное по первому методу, является характеристикой светозащитных очков в целом. Для измерения времени переходных процессов в самой пластине был применен второй метод, когда светофильтр работает как электрооптический модулятор луча лазера, направленного на фотоумножитель. При одновременном наблюдении формы прямоугольных импульсов от модулятора и импульсов, поступающих от фотоумножителя, удалось получить предварительные данные, показывавшие, что характерное время переходных процессов в светофильтре не превышает 5 мкс.

Быстродействие при уменьшении интенсивности света, когда оптическая плотность очков должна быть уменьшена, определяется мощностью источника питания. При этом время нарастания оптической плотности очков порядка времени возникновения зрительного опухения, т.е. 0,1-0,025 с, легко осуществляется при мощности источника питания 100 мВт.

Спектральная характеристика определяется в первую очередь степенью поляризации света поляроидами, которая имеет максимум в видимой области и уменьшается для волн ультрафиолетовой и инфракрасной области. Керамика, из которой изготовлена пластина, имеет край основного поглощения при длине 350-370 нм. Поэтому при выходе из рабочей области спектра поляроидов в сторону коротких волн светопропускание ограничивается поглощением в керамике. При выходе из рабочей области спектра в сторону инфракрасных волн, наоборот, степень поляризации поляроидов уменьшается, а светопропускание керамики остается неизменным вплоть до 8000 нм. В результате участок спектра выше 800 нм без принятия специальных мер оказывается в нерабочем состоянии.

Долговечность очков определяется главным образом качеством электродов и характеризуется числом переключений, т.е. числом переходов из открытого состояния в закрытое. В момент переключения плотность тока в электродах возрастает, что приводит к их локальному нагреву и постепенному разрушению. Долговечность очков с серебряными электродами проверена до $5 \cdot 10^5$ переключений. При этом заметных изменений оптической плотности не обнаружено.

Из климатических факторов наиболее важным является температура; по мере ее повышения увеличивается требуемое управляющее напряжение, а по мере снижения температуры уменьшается также оптическая плотность в закрытом состоянии. Характеристики очков с применяемым в настоящее время составом электрооптической сегнетокерамики могут быть гарантированы в интервале температур $20-100^{\circ}\text{C}$. Работоспособность очков восстанавливается после хранения при более низких или более высоких температурах. Поляриды типа КНП могут длительно работать при температуре $+100^{\circ}\text{C}$.

Допустимые механические воздействия определяются способом установки пластины между поляроидами; крепление должно обеспечить требуемую ударпрочность без создания механических напряжений в пластине. В разработанном нами макете упомянутые детали крепятся самостоятельно, что ограничивает максимально допустимое ускорение значением нескольких g . С применением прозрачного компаунда ударпрочность очков может быть увеличена.

Максимально допустимая интенсивность света ограничивается внутренним фотоэффектом в электрооптической сегнетокерамике. Установлено, что характерное время, с которым развиваются явления, связанные с внутренним фотоэффектом, равно примерно десяти мин. при интенсивности света порядка 1 Вт/см^2 и длине волны 420 нм . Поэтому есть основание считать, что для большинства применений светозащитных очков внутренний фотоэффект не будет приводить к заметным изменениям их характеристик.

Поле зрения в имеющихся настоящее время макетах очков составляет $54-74^{\circ}$ по горизонтали и вертикали, что достигается применением пластин соответственно диаметром 20 и 30

мм, расположенных на расстоянии 20 мм от глаза. Очки уменьшают поле зрения невооруженного глаза более чем в два раза, что обусловлено не только трудностями изготовления пластин надлежащих размеров, но главным образом конечным значением телесного угла, в пределах которого сохраняется максимальное значение поляризации света поляроидами. При превышении этого угла, например, путем увеличения диаметра пластины оптическая плотность очков в закрытом состоянии по краям поля зрения будет уменьшаться.

Результаты научных исследований в областях синтеза электрооптической сегнетокерамики, нанесения электродов специального типа и создания полимерных поляроидных пленок, интенсивно проводимых как в СССР, так и в США и Японии, позволяют предполагать, что электрооптические светофильтры найдут практическое применение там, где решающее значение имеют их основные преимущества - широкая спектральная область и быстроедействие.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Патент США, № 3666660 от 3.05.1972 г.
2. Патент США, № 3737211 от 5.06.1973 г.
3. Cutchen J.T., Harris J.O., Laguna G.R. PLZT Electro-optic Shutters: Applications. - "Appl.Optics", 1975, vol.14, No.8, p.1866 - 1873.
4. Штернберг А.Р. и др. Экспериментальные макеты светомодулирующих устройств на основе электрооптической сегнетокерамики. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.230, с.278-287.
5. Озолиньш М.П. Исследование процесса установления дупреломления и поляризации в прозрачной керамике ЦТСЛ в области квазисегнетоэлектрической фазы. - В наст. сборнике научных трудов, с.115-126.
6. Дадешидзе В.В., Джмухалзе Д.Ф., Цнобиладзе Н.А. Исследование температурной стабильности полимерных поляроидов. - В кн.: Аналитическое приборостроение. Материалы Всесоюзного научно-технического совещания. Тбилиси, 1975, с.405-413.

Статья поступила 19 августа 1977 года

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Предисловие	3
1. Штернберг А.Р. Современное состояние в технологии получения, в исследовании и применении электрооптической сегнетокерамики (обзор).....	5
2. Либертс Г.В., Виестурс А.А., Шитц Э.Э., Стипникс М.Я. Установка для автоматического измерения двупреломления.....	105
3. Озолинъш М.П. Исследование процесса установления двупреломления и поляризации в прозрачной керамике ЦТСЛ в области квазисегнетоэлектрической фазы.....	115
4. Фрицберг В.Я., Гаевскис А.П., Капениекс А.Э. Исследование реверсивной нелинейности в керамике ЦТСЛ.....	127
5. Штернберг А.Р., Фрицберг В.Я., Борман К.Я., Шебанов Л.А., Перро И.Т., Фрицберг П.А., Бирк Э.Х., Зирните А.В. Комплексное исследование особенностей структуры и фазовых переходов в ЦТСЛ состава X/65/35.....	138
6. Клотинъш Э.Э. Особенности фоторефракции, возникающей при перезарядке примесных состояний в фотопроводящем материале во внешнем электрическом поле.....	168
7. Ильин У.Ю., Круминъш А.Э., Дымза В.И. Температурная зависимость фоторефракции и фотопроводимости в прозрачной сегнетокерамике ЦТСЛ.....	181
8. Либертс Г.В., Стефанович С.Д. Генерация второй гармоники в керамике цирконат-титаната свинца, модифицированного лантаном.....	199

9. Брицин К.И., Трофимов И.Б.,
Товарова Н.В., Фесенко Е.Г.
Некоторые аспекты применения порогового продол-
ного электрооптического эффекта памяти в керами-
ке ЦТСЛ..... 208
10. Клотиньш Э.Э., Круминь А.Э.,
Брант А.Э., Вейнбергс Ю.К.,
Добре А.Я., Капениекс А.Э.,
Крстин А.А. Основные показатели ка-
чества электрооптических светозащитных очков
на основе керамики ЦТСЛ..... 214

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКАЯ СЕГНЕТОКЕРАМИКА
Республиканский межведомственный сборник
научных трудов

Редакторы: А.Рубулис, Т.Фадеева
Технический редактор А.Рожинский
Корректор В.Полмане

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 1977

Подписано к печати 18.XI.1977. ЯТ 043II. Зак. № 1618.
Бумага №1. Ф/о 60x84/16. I4,3. физ. печ. л.; 10,8 уч.-изд. л.
Тираж 600 экз. Цена I р. 08 к.

Отпечатано на ротапринте, Рига-50, ул. Вейденбаума, 5
Латвийский государственный университет им. П.Стучки

80186

Цена I р. 58 к.

44/5477

LATVIJAS UNIVERSITĀTES BIBLIOTĒKA



0509023288