

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
ЛАТВИЙСКОЙ ССР

ЛАТВИЙСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ПЕТРА СТУЧКИ

Научно-исследовательский институт физики твердого тела

На правах рукописи

ФРИЦБЕРГ ПАВЕЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО
ДАВЛЕНИЯ

01.04.07 - Физика твердого тела



Д и с с е р т а ц и я

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Рига 1980

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА I. ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ О ВЛИЯНИИ ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ТИПА ПЕРОВСКИТА	12
§ I.1. Влияние гидростатического давления на температурные зависимости диэлектрической проницаемости	14
§ I.2. Зависимость диэлектрической проницаемости от гидростатического давления при постоянных температурах	21
§ I.3. Влияние гидростатического давления на диэлектрические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов	25
Выводы	29
ГЛАВА II. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПЕРОВСКИТОВЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ В НЕПОЛЯРНОЙ ФАЗЕ	31
§ 2.1. Феноменологическое рассмотрение влияния высокого гидростатического давления на диэлектрическую проницаемость	31
§ 2.2. Классическая динамическая теория сегнетоэлектричества о влиянии гидростатического давления на диэлектрические свойства	42
Выводы	47
ГЛАВА III. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ	49

§ 3.1. Особенности технологии изготовления и требования к исходным характеристикам исследуемых объектов	49
§ 3.2. Измерительная установка для исследования зависимости диэлектрической проницаемости от гидростатического давления и температуры	53
§ 3.3. Проверка выполнения закона Кюри-Вейсса для сегнетоэлектрических твердых растворов при воздействии гидростатического давления	59
§ 3.4. Особенности определения параметров C^* и ρ^* закона типа Кюри-Вейсса для гидростатического давления	63
Выводы	65
ГЛАВА IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ ПРОСТЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА (Ba, Sr) TiO_3 , (Pb, Sr) TiO_3 , (Ba, Pb) TiO_3 , (Ba, Ca) TiO_3 , $Ba(Ti, Zr)O_3$, $Ba(Ti, Sn)O_3$	
§ 4.1. Сдвиг температуры фазового перехода под действием гидростатического давления ...	67
§ 4.2. Концентрационные и температурные зависимости параметров C^* и ρ^*	79
§ 4.3. Выявление концентрационных зависимостей некоторых параметров на основании рассмотрения термодинамической и динамической теорий сегнетоэлектричества	85
4.3.1. Коэффициент объемной электрострикции .	85
4.3.2. Определение изменения постоянной Кюри-Вейсса под действием гидростатического давления	88
4.3.3. Параметр Грюнайзена для мягкой моды колебаний при постоянной температуре для исследуемых систем сегнетоэлектрических твердых растворов	92

§ 4.4. Применение модели ангармонического осциллятора для описания диэлектрических свойств перовскитовых сегнетоэлектриков в парафазе в условиях высокого гидростатического давления	93
4.4.1. Зависимость $\varepsilon = C^*/(\rho - \rho^*)$ в модели ангармонического осциллятора	93
4.4.2. Температурные зависимости параметров модели ангармонического осциллятора ..	100
4.4.3. Связь эффективной поляризуемости и коэффициентов разложения потенциальной энергии ангармонического осциллятора с экспериментально определяемыми макропараметрами	108
4.4.4. Зависимости параметров модели ангармонического осциллятора от гидростатического давления в концентрационных рядах исследуемых сегнетоэлектрических твердых растворов	111
Выводы	118
ГЛАВА У. ОСОБЕННОСТИ РАЗМЫТИЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ДЛЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЙ	122
§ 5.1. Основные модели для описания размытых фазовых переходов в сегнетоэлектриках ..	122
§ 5.2. Исследование влияния гидростатического давления на диэлектрическую проницаемость в области размытого фазового перехода для магнониобата свинца, скандониобата свинца и сегнетоэлектрических твердых растворов системы цирконата-титаната свинца, легированной лантаном	128
§ 5.3. Зависимость от гидростатического давления дополнительного максимума $\varepsilon(T)$ для некоторых сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом	140
Выводы	147
РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	149
ЛИТЕРАТУРА	151

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Проблема целенаправленного поиска новых эффективных материалов, составляющих основу различного рода устройств и функциональных узлов современной радио- и оптоэлектроники, является особо актуальной на современном этапе стремительного развития электронной техники. Один из путей решения указанной задачи состоит в применении сегнетоэлектрических твердых растворов (СТР), что в свою очередь обуславливает необходимость дальнейшего развития физики этих веществ. Большое значение имеет как исследование новых составов, так и более тщательное изучение "классических" материалов с учетом возможностей современной техники физического эксперимента, в частности, возможности создания высоких гидростатических давлений (ГД).

Исследования изменения диэлектрических свойств под действием ГД в перовскитных СТР в настоящее время весьма малочисленны и односторонни, что задерживает развитие соответствующей микроскопической теории. Обычно исследователи ограничиваются только установлением величины сдвига температуры фазового перехода (ФП). Такое положение вызвано наличием больших методических трудностей, характерных для техники высоких давлений, но, в то же время, и недооценкой возросших экспериментальных возможностей этой техники.

В СТР со структурой перовскита ABO_3 легко осуществить изоморфное замещение катионов в широких пределах концентраций, что дает возможность установить постепенное изменение микроскопических и макроскопических характеристик вещества по мере изменения особенностей межатомных взаимодействий. В этой связи, следует

отметить, что высокое ГД также является мощным фактором, непосредственно изменяющим межатомные расстояния и характер фазовых переходов.

Поэтому комплексное исследование (подразумевается постепенное изменение состава с последующим изучением влияния ГД) диэлектрических свойств СТР представляет интерес в двух аспектах: с точки зрения изучения физических явлений и закономерностей, которым подчиняются зависимости параметров вещества при изменении состава и величины ГД, а также с точки зрения возможности прогнозирования новых эффектных материалов, предназначенных для работы в условиях повышенных давлений.

Исходя из сказанного, в качестве объектов исследования, рассматриваемых в диссертационной работе, выбраны: 1) поликристаллический титанат бария $BaTiO_3$, 2) твердые растворы на основе титанатов бария, свинца, стронция, кальция и цирконата, станната бария, 3) прозрачная сегнетокерамика цирконата-титаната свинца, легированная лантаном (состава ЦТСЛ X/65/35), 4) моно- и поликристаллические образцы сегнетоэлектриков сложного состава – магнониобат свинца $Pb Mg_{1/3} Nb_{2/3} O_3$ и скандониобат свинца $Pb Sc_{1/2} Nb_{1/2} O_3$.

Указанный выбор характеризуется тем, что: 1) представлены твердые растворы с замещением катионов как в решетке А, так и В, а также сегнетоэлектрики сложного состава; 2) отсутствуют (или имеются противоречивые) сведения о величине и поведении основных параметров для целого ряда вышеуказанных материалов; 3) возможна апробация методики эксперимента на объектах, обладающих важной особенностью – разной степенью размытия сегнетоэлектрических ФП.

Цель работы. Экспериментальное изучение закономерностей изменения диэлектрических свойств сегнетоэлектрических твердых растворов и соединений сложного состава со структурой перовскита в

условиях гидростатического давления с привлечением для теоретической интерпретации представлений термодинамики и модели ангармонического осциллятора.

Состояние вопроса и задачи исследования. К моменту постановки данной работы было известно следующее. При воздействии ГД на поликристаллические сегнетоэлектрики типа перовскита фазовый переход сдвигается в область более низких температур и сопровождается прогрессирующим размытием зависимостей $\epsilon(T)$. Выше некоторого критического давления p_c , при котором образец испытывает сегнетоэлектрический фазовый переход (при $T = const$), вид зависимости $\epsilon(p)$ в парафазе для отдельных сегнетоэлектриков может быть описан эмпирической зависимостью $\epsilon = C^*/(p - p^*)$, где C^* и p^* параметры, являющиеся функциями температуры. Экспериментальному исследованию диэлектрических свойств сегнетоэлектрической керамики под влиянием ГД было уделено мало внимания, особенно в плане систематического изучения совокупности свойств, наблюдаемых при последовательном изменении состава в системах СТР. Развитие теоретического анализа явлений, связанных с влиянием ГД на диэлектрические свойства задерживается тем, что нет достаточно разработанных микроскопических моделей, описывающих суть явления.

Следует отметить, что ряд растворов и соединений сложного состава характеризуется размытием зависимостей свойство-температура в области ФП при обычном давлении, однако причины размытия не имеют однозначного объяснения. У этих веществ ГД способствует размытию, в то время как на монокристаллах простых соединений обнаружена противоположная тенденция /1, 2/. Очевидно, целесообразно проведение исследований характера фазового перехода на возможно широком наборе сегнетоэлектриков под влиянием ГД с целью выяснения основного механизма, определяющего причины размытия ФП.

В этой связи был сформулирован круг основных задач, подлежа-

щих решению в настоящей работе:

1. Проверить степень выполнимости соотношения $\epsilon = C^*/(p-p^*)$ в параэлектрической фазе для широкого набора систем СТР; получить концентрационные и температурные зависимости параметров C^* и p^* .

2. Определить величину сдвига температуры фазового перехода под действием ГД в зависимости от соотношения компонентов в исследуемых СТР.

3. На основе полученного экспериментального материала выявить концентрационные зависимости ряда характерных параметров, фигурирующих в феноменологической и динамической теории сегнетоэлектричества.

4. Развить (модифицировать) модель ангармонического осциллятора /3/ с учетом действия ГД и сопоставить полученные выводы с экспериментальными данными; выявить концентрационные зависимости микроскопических параметров данной модели под действием ГД.

5. Рассмотреть вопрос о причинах дополнительного размытия области ФП под действием ГД на примере моно- и поликристаллических образцов сегнетоэлектриков сложного состава.

Решение сформулированных задач содержится в диссертационной работе.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Основные выводы даются в конце каждой главы. Содержание работы изложено на 150 страницах машинописного текста, в том числе 56 иллюстраций и 11 таблиц. Библиография включает 200 наименований.

В первой главе рассмотрены известные экспериментальные результаты действия высокого ГД на сегнетоэлектрический ФП и особенности диэлектрических свойств в парафазе в условиях ГД.

Вторая глава посвящена анализу термодинамической феноменологической теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира (ЛГД), развитой с уче-

том ГД. Приведены результаты динамической теории сегнетоэлектричества в случае повышенных ГД.

В третьей главе описываются методические вопросы: требования к качеству образцов; экспериментальная установка для исследования диэлектрической проницаемости и потерь в широкой области температур при повышенных ГД; особенности методики определения исследуемых диэлектрических свойств; рассматривается камера изостатического прессования образцов особой плотности и метод определения величины сдвига температуры ФП под действием ГД.

В четвертой главе описано применение развитой методики для исследования диэлектрических свойств по отношению к ряду систем СТР. Экспериментально получены концентрационные зависимости параметров $C^*(\chi, T)$, $\rho^*(\chi, T)$, $dT_c/d\rho(\chi)$, где χ – концентрация замещающей компоненты. Эти данные проанализированы на основе модифицированной модели АО, пригодной для описания диэлектрических свойств в парафазе сегнетоэлектриков со структурой перовскита в условиях повышенных ГД. Определяются изменения микропараметров модели под действием ГД в зависимости от соотношения компонентов в концентрационных рядах СТР. На основании термодинамической и динамической теорий сегнетоэлектричества, определены концентрационные зависимости коэффициента объемной электрострикции $Q_{11} + 2Q_{12}$, изменения постоянной Кюри–Вейсса под действием ГД $-dC_w/d\rho$ и параметра Грюнайзена для мягкой моды колебаний (ММК) в исследуемых СТР при постоянной температуре.

Пятая глава посвящена исследованию сегнетоэлектриков сложного состава под действием ГД в области размытого ФП. Анализируются различные модели, предложенные для объяснения причин размытия ФП, и их пригодность для описания наблюдаемых явлений.

В диссертационной работе содержатся следующие аспекты новизны и практической применимости результатов.

Научная новизна. Впервые проведено систематическое исследование концентрационных зависимостей величины сдвига температуры ФП и изменения диэлектрической проницаемости в парафазе при постоянной температуре для ряда СТР со структурой перовскита:

$(Ba, Sr)TiO_3$, $(Pb, Sr)TiO_3$, $(Ba, Pb)TiO_3$, $(Ba, Ca)TiO_3$, $Ba(Ti, Zr)O_3$, $Ba(Ti, Sn)O_3$. Экспериментальные данные проанализированы на основе модели ангармонического осциллятора (АО), развитой и модифицированной с учетом ГД. В результате получены соотношения, связывающие экспериментально определяемые макропараметры с микропараметрами модели и установлен характер изменения последних под действием ГД в концентрационных рядах исследуемых СТР.

Впервые исследован характер изменения размытого ФП под действием ГД для сегнетоэлектриков сложного состава: цирконата-титаната свинца, легированного лантаном (ЦТСЛ X/65/35), магнониобата свинца и скандониобата свинца. Приведены соображения, касающиеся необходимых условий появления так называемого дополнительного максимума на зависимостях $\varepsilon(T)$ при постоянном давлении, факторов, обуславливающих различие в интенсивности проявления дополнительного максимума, и причин, вызывающих размытие области ФП под действием ГД.

Практическая ценность. На основе полученных в работе результатов, возможен целенаправленный синтез новых эффективных материалов, необходимых для устройств, принцип работы которых основан на зависимости электрофизических свойств вещества от ГД. Количественные данные (концентрационные и температурные зависимости параметров C^* и ρ^* , величины сдвига температуры ФП под действием ГД - фазовые диаграммы $\rho-T$), полученные для широкого набора систем СТР, представляют интерес как справочные данные, например, для создания пьезоэлектрических преобразователей энергии. Проведенный теоретический анализ явлений, связанный с влиянием ГД на диэлект-

рические свойства СТР со структурой перовскита, на основе модели ангармонического осциллятора может способствовать дальнейшему развитию теории сегнетоэлектрических ФП с учетом ГД.

На защиту выносятся следующие положения, отражающие основное содержание диссертационной работы.

1. Для сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой типа перовскита $(Ba, Sr)TiO_3$, $(Pb, Sr)TiO_3$, $(Ba, Pb)TiO_3$, $(Ba, Ca)TiO_3$, $Ba(Ti, Zr)O_3$, $Ba(Ti, Sn)O_3$ проверена выполнимость соотношения $\varepsilon = C^*/(p-p^*)$ и показано, что последнему хорошо подчиняется зависимость диэлектрической проницаемости от ГД в области парафазы при постоянной температуре $T \gg T_c + 100K$. Это позволяет получить концентрационные зависимости параметров C^* и p .

2. Установлено, что описание изменений диэлектрических свойств под действием ГД в парафазе на достаточном удалении от фазового перехода возможна при помощи модифицированной модели ангармонического осциллятора, из которой следует соотношение $\varepsilon = C^*/(p-p^*)$ и температурные зависимости $C^*(T)$ и $p^*(T)$.

3. Установлено, что для монокристаллических сегнетоэлектриков сложного состава $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ и $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, а также поликристаллических твердых растворов системы ЦТСЛ, сдвиг области фазового перехода (включая дополнительную аномалию, которая появляется в определенных условиях при $T < T_M$) под действием ГД сопровождается прогрессирующим размытием температурной зависимости диэлектрической проницаемости.

Г Л А В А I

ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ О ВЛИЯНИИ ВЫСОКОГО
ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ТИПА ПЕРОВСКИТА

Настоящая глава содержит обзор экспериментального материала, относящегося к изучению влияния высокого гидростатического (ГД) давления, главным образом, на диэлектрические свойства сегнетоэлектриков (СЭ) типа перовскита, включая твердые растворы. Основное внимание уделяется влиянию ГД на параэлектрическую кубическую (P_K) фазу в исследуемых материалах, включая фазовый переход (ФП) в сегнетоэлектрическую тетрагональную (C_T) или ромбоэдрическую (C_{P3}) фазу.

Обзор экспериментального материала разделен на две части, каждая из которых соответствует постоянству одного из основных термодинамических величин: давлению p или температуре T . В отдельный параграф выделены исследования, посвященные сегнетоэлектрическим твердым растворам (СТР).

Рассмотрение влияния ГД на диэлектрические свойства СЭ начнем с некоторых сведений о структурных изменениях под действием ГД для типичных представителей перовскитных СЭ: титанатов бария и свинца. Установление взаимосвязи между СЭ переходами и анизотропией изменений в расстояниях между атомами вещества при его сжатии, позволяет наиболее четко представить соответствующие закономерности физических свойств вещества.

Титанаты бария и свинца при комнатной температуре имеют тетрагональную структуру с отношением осей $c/a = 1,010 /4/$ и $c/a = 1,063 /5/$, соответственно. Параметры решетки a и c тетрагональной фазы зависят от ГД. Повышение ГД вызывает соответствующее уменьшение тетрагональности решетки. Титанат свинца, обладающий

более резко выраженными сегнетоэлектрическими свойствами по сравнению с титанатом бария (характерна большая спонтанная поляризация, сильное искажение кристаллической решетки, большой скачок объема, более высокая температура перехода), преобладает также в величине изменения тетрагональности под действием ГД $c/a(p) = 1,063 - 1,65 \cdot 10^{-3}p$ для $PbTiO_3$ /6/; $c/a(p) = 1,010 - 0,26 \cdot 10^{-3}p$ для $BaTiO_3$ /7/, где p давление в кбар. Необходимо отметить, что столь значительные изменения тетрагональности для $PbTiO_3$ являются результатом значительного сокращения параметра $c(p) = 4,15 - 6,0 \cdot 10^{-3}p$. В то же время об изменении параметра a в литературе нет полного согласия: $a(p) = 3,90 + 0,85 \cdot 10^{-3}p$ /6/ и работа /8/ в которой получена противоположная тенденция изменения параметра a с повышением ГД.

Для $BaTiO_3$ под действием ГД уменьшаются оба параметра решетки, но c убывает в 3+4 раза быстрее, чем a /7/. Общий ход изменения параметров решетки для $BaTiO_3$ качественно совпадает с ходом изменения параметров решетки в твердых растворах $(Ba,Sr)TiO_3$ /9/ в зависимости от содержания $SrTiO_3$.

Температура ФП, в случае интересующих нас перовскитовых сегнетоэлектриков, определяет ширину температурного интервала устойчивости сегнетоэлектрического состояния и теснейшим образом связана с деформацией ячейки, которая определяет величину спонтанной поляризации P_s . Деформация ячейки внешними приложенными силами, очевидно, должна сопровождаться изменением соответствующих диэлектрических свойств. Проведение измерений спонтанной поляризации и температуры ФП под действием ГД для $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$. Поландовым и Самара /1, 2/ показали, что уменьшение тетрагональности решетки, т.е. уменьшение аксиальной спонтанной деформации ячейки решетки при ФП, сопровождается также уменьшением спонтанной поляризации и смещением температуры ФП в сторону низких температур.

§ I.I. Влияние гидростатического давления на температурные зависимости диэлектрической проницаемости

Типичная зависимость для диэлектрической проницаемости ϵ от температуры T при разных ГД представлена на рис. I.I для монокристаллического (а) и поликристаллического (б) титаната бария по данным /10/.

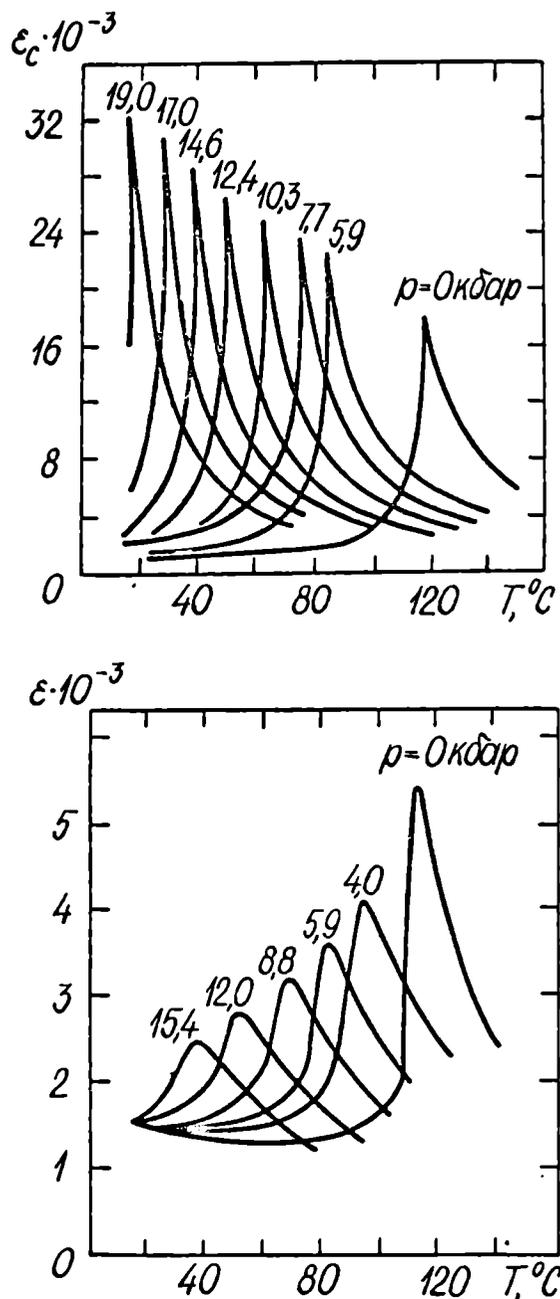


Рис. I.I. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры при разных давлениях для монокристаллического (а) и поликристаллического (б) $BaTiO_3$ по данным /10/. Для монокристалла измерения проводились вдоль оси c .

Как видно, влияние ГД на ФП проявляется: 1) в смещении температуры ФП в сторону более низких температур; 2) в изменении величины ϵ (особенно максимального значения диэлектрической проницаемости ϵ_M); при этом четко проявляется различие между поведением моно- и поликристаллических материалов под действием ГД. Снижение температуры ФП T_C с повышением ГД естественно ожидать для перовскитовых материалов (в соответствии с формулой Клапейрона-Клаузиуса) в связи с уменьшением удельного объема при тетрагонально-кубическом переходе. Уменьшение T_C подтверждается многочисленными экспериментальными результатами (см. табл. I.1).

Большинство авторов сообщают о линейном снижении температуры ФП с повышением ГД. Однако количественные данные имеют весьма большой разброс. Так, для монокристалла $BaTiO_3$ величина dT_C/dp колеблется в пределах $-4,1 \pm -6,3$ К.кбар⁻¹. Данные некоторых работ выходят даже из этого интервала значений (для монокристалла $BaTiO_3$ $dT_C/dp = -9,1$ К.кбар⁻¹ по /19/, для керамики $BaTiO_3$ $dT_C/dp = -3,6$ К.кбар⁻¹ /20/). Можно предположить, что столь широкий разброс данных о сдвиге ФП под ГД обусловлен различием технологии изготовления исследуемых образцов, вследствие чего возможно присутствие примесей и вариации в микроструктуре образцов. Эффект примесей не исследовался систематически. Некоторые работы в этом направлении проведены в /1, 19/ (численные значения приведены в таблице I.1), однако на основании этих малочисленных данных трудно сделать обобщающие заключения.

Необходимо обратить внимание на то, что все упомянутые работы проведены с использованием ГД в пределах до 15 кбар. Исключение составляет работа /1/, в которой исследования на титанатах бария и стронция проводились до 25 кбар, и /24/, где использовались давления до 50 кбар. Более высокие ГД приводят к нелинейной зависимости температуры ФП от ГД /25/ для $BaTiO_3$ (рис. I.2) в свя-

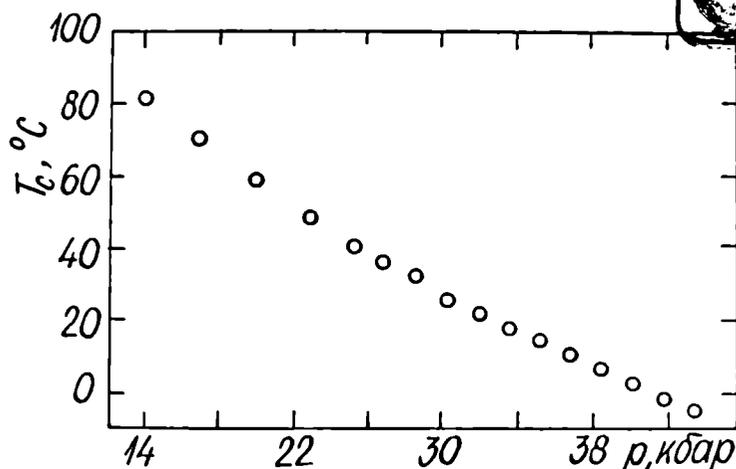
Таблица I.I.

Экспериментальные значения параметров^{а)} диэлектрических свойств сегнетоэлектриков $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ и $PbTiO_3$

Сегнето- электрик	$T_c^{(0)}$ К	$\frac{dT_c}{dp}$ $\frac{К}{кбар}$	$T_0^{(0)}$ К	$\frac{dT_0}{dp}$ $\frac{К}{кбар}$	$C_W^{(0)} \cdot 10^{-5}$ К	$\frac{dC_W}{dp} \cdot 10^{-3}$ $\frac{К}{кбар}$	Лите- ратура
$BaTiO_3$ моно	391	-5,50	374	-4,8	3,08	-3,80	/I/
	393	-4,95	/I/
	384	-4,83	375	...	1,40	...	/I/
	393 ^{ж)}	-4,10	374 ^{ж)}	-3,6	1,38	0	/II, I2/
	393	-4,30	377	-0,32 ^{ж)}	/I3/
	395 ^{ж)}	-5,20	385 ^{ж)}	-4,8	1,60	-1,60	/I4/
	...	-4,80	...	-3,8 ^{ж)}	...	-0,55 ^{ж)}	/2, I5/
	...	-5,74	/I6/
	400 ^{ж)}	-6,30	/I7, I8/
	393	-9,10	377	-8,3	/I9/
	...	-4,10	/20/
	+3,80 ^{ж)}	/2I/
	+1мол% $PbTiO_3$	387	-5,90	370	-5,4	1,34	-0,90
+0,5мол% F_2O_3	387	-5,00	372	-4,4	1,61	-1,30	/I/
+1% Fe	376	-5,30	325	-5,8	0,88	-1,85	/I9/
+2,5% Fe	322	-3,30	/I9/
+1% Co	363	-6,60	302	-8,3	1,31	-2,44	/I9/
$BaTiO_3$ поли	386	-5,10	376	-6,1	1,23	-2,00	/I/
	397 ^{ж)}	-4,50	378 ^{ж)}	-4,5	1,13	0	/II, I2/
	...	-3,60	/20/
$SrTiO_3$ моно	-	-	36	-14,0	0,83	+1,60	/I/
	30 ^{б)}	-16,0 ^{б)}	/22/
$PbTiO_3$ моно	765	-8,40 ^{в)}	722	-7,1 ^{в)}	4,40	-4,5 ^{в)}	/23/
		-6,30 ^{г)}		-4,8 ^{г)}		-9,1 ^{д)}	
$PbTiO_3$ поли	...	-6,7 ^{е)}	/23/
	+2мол% Nb_2O_5	...	-8,40 ^{з)}	/8/

а) $T_c^{(0)}$ - температура ФП при нормальном давлении; $C_W^{(0)}$ и $T_0^{(0)}$ - константа и температура Кюри-Вейсса при нормальном давлении; б) Данные получены при наложении электрического поля $E = 4,1$ кВ/см; в) Начальное изменение соответствующей производной; г) Данные при $p = 15$ кбар; д) Экспериментально полученное изменение dC_W/dp в районе ГД I5+24 кбар; е) При $p = 15$ кбар; з) Определено на основе рентгеновских данных. ж) Получено нами, используя данные указанной публикации.

зи с приближением к критической точке /26/, в которой линия ФП I рода смыкается с линией ФП II рода.



Latvijas
Universitātes
BIBLIOTĒKA

Рис.1.2. Зависимость температуры T_c тетрагонально-кубического ФП от ГД для монокристалла $BaTiO_3$ по данным /25/ (данные получены в режиме охлаждения; измерения проводились вдоль оси c).

Для $PbTiO_3$, для которого характерны более высокие значения объемной сжимаемости, нелинейная зависимость $T_c(p)$ наблюдается уже в пределах 25 кбар /23/. Начальное изменение dT_c/dp (т.е. при $p \rightarrow 0$) для $PbTiO_3$ (слабо легированного ураном $< 0,1$ мол% для уменьшения проводимости образцов) равна $-8,4$ К.кбар $^{-1}$ /23/, что подтверждается рентгеновскими данными работы /8/. При давлениях $p = 18$ кбар наблюдается $dT_c/dp = -6,3$ К.кбар $^{-1}$.

Таким образом, на основе представленных данных можно заключить, что зависимость $T_c(p)$ для монокристаллических $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$, в общем, нелинейна. Абсолютное значение производной $|dT_c/dp|$ уменьшается с повышением ГД. В области сравнительно небольших давлений ($p \leq 10 \div 20$ кбар в зависимости от сжимаемости образца) зависимость $T_c(p)$ может быть аппроксимирована прямой с точностью до экспериментальной погрешности. Начальные величины dT_c/dp на основе усредненных литературных данных равны: $-5,1$ и $-8,4$ К.кбар $^{-1}$ для монокристаллов $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$, соответственно. Для поликристаллических материалов эта величина несколько меньше. Для $BaTiO_3$: $-4,8$ К.кбар $^{-1}$ на основе данных /1, II, I2/.

1717 - D

характерна величина $-6,7 \text{ К.кбар}^{-1}$ при $p = 15 \text{ кбар}$ /23/. Можно предположить, что начальная величина сдвига ФП под воздействием ГД для поликристаллического материала $PbTiO_3$ должна быть несколько больше ($\sim -8,0 \div -8,4 \text{ К.кбар}^{-1}$).

Авторы /22/ исследовали влияние давления на поведение максимума диэлектрической проницаемости титаната стронция, индуцированного приложением постоянного поля $E = 4,1 \text{ кВ.см}^{-1}$. Полученное высокое значение величины сдвига температуры, соответствующей максимальному значению ϵ_M , равной -16 К.кбар^{-1} в /27/ связано с возрастающей ролью квантовых эффектов в области низких температур ($T < 80 \text{ К}$). Высокие значения $dT_c/dp = -11,3 \text{ К.кбар}^{-1}$ характерны также для керамики $CdTiO_3$ /28/ при низких температурах.

Очевидно, изменением рода ФП (сдвигом в сторону ФП II рода) обусловлено возрастание ϵ_M для монокристаллических $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$. Об этом свидетельствует также уменьшение разности $\Delta T = T_c(p) - T_0(p)$ /1, II, 2, 19, 23/. Для $BaTiO_3$ разница в dT_c/dp и dT_0/dp достигает $0,7 \text{ К.кбар}^{-1}$ /1/.

Пренебрегая зависимостью постоянной Кюри-Вейсса от ГД в известном законе Кюри-Вейсса

$$\epsilon = \frac{C_W}{T - T_0} \quad , \quad (\text{I.I})$$

изменение максимального значения ϵ_M под ГД можно связать с изменением разности $(T_c - T_0)$ в виде $\epsilon_M = C_W / (T_c - T_0)$. Уменьшение разности $(T_c - T_0)$ вызывает увеличение ϵ_M для монокристаллов типа титаната бария.

Полученные немногочисленные данные для поликристаллических образцов свидетельствуют о преобладании $|dT_0/dp|$ над величиной $|dT_c/dp|$ (см. табл. I.I для поликристаллического $BaTiO_3$, табл. I.3 для твердого раствора $(Ba_{0.95}, Ca_{0.05})TiO_3$, и для целого ряда СТР $Pb(Ti_{1-x}, Zr_x)O_3$, тем самым формально объясняющее несомненно на-

блюдаемое размытие зависимостей $\epsilon(T)$ при повышении ГД. Однако, во-первых, надо учесть, что в керамике в связи с внешним прилагаемым ГД наверняка реализуются локальные напряжения, благодаря хаотичной ориентации индивидуальных кристаллитов. Во-вторых, вследствие размытия зависимостей $\epsilon(T)$ не ясно, какую именно температуру выбрать в качестве точки ФП. Такой точки фактически не существует (особенно при повышенных ГД), ибо мы имеем целую область размытого ФП. Соответственно, определение dT_c/dp по максимальному значению диэлектрической проницаемости, которое оправдано в случае монокристаллов, в случае керамических материалов затруднительно. Решение данного вопроса, по-видимому, требует привлечения рентгеноструктурных исследований СТР под действием ГД и температуры. В-третьих, температурная область, из которой путем экстраполяции определяется величина T_0 для поликристаллических материалов обычно является слишком узкой, обуславливая неоднозначные данные. Таким образом, приведенные доводы свидетельствуют о неубедительности представленных результатов, из которых следует, что $|dT_0/dp| > |dT_c/dp|$ в поликристаллических материалах. По нашему мнению, можно считать, что для СТР типа перовскита величины dT_c/dp и dT_0/dp примерно равны в пределах экспериментальной погрешности.

На основе термодинамической теории (см. § 2.1) не представляется возможным простое объяснение диэлектрических свойств керамики, в частности, размытие ФП в условиях ГД. Рассмотрение некоторых моделей, положенных в основу объяснения причины размытия, содержится в главе У. Здесь только остановимся на одном результате работы /23/, в котором определялась зависимость $\epsilon_a(\rho)$ для монокристалла $BaTiO_3$. Если ϵ_a при $T = T_c$ уменьшается, то наблюдаемое уменьшение ϵ_M для поликристаллических материалов частично можно отнести за счет хаотичной ориентации кристаллитов, которая обус-

ловливает усредненную величину ϵ . Действительно, эксперимент показал, что при $T < T_c$ $\epsilon_a(p)$ уменьшается (рис. I.3). Напомним, что по рентгеновским данным /7, 8/ с повышением ГД уменьшаются оба параметра решетки a и c . Полученный экспериментальный факт лишь частично объясняет причину уменьшения ϵ_M с ГД для керамики СЭ, поскольку по представленным данным нельзя судить об изменении значений ϵ_a при $T = T_c$. Ясно, что ϵ_a при ФП растет. Уменьшается ли величина относительного роста ϵ_a с повышением ГД в области ФП и может ли это понижение компенсировать соответствующий рост ϵ_c при той же температуре? На наш взгляд, представленные данные не позволяют с достаточной уверенностью отнести причины уменьшения ϵ_M в поликристаллических материалах только за счет эффекта усреднения ϵ .

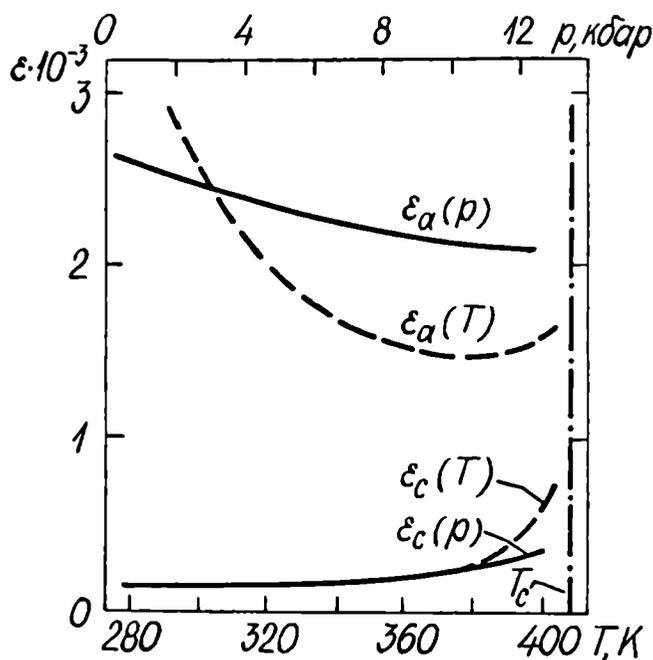


Рис. I.3. Зависимости диэлектрической проницаемости от температуры и гидростатического давления в тетрагональной фазе для титаната бария, полученные при измерении вдоль оси a (ϵ_a) и c (ϵ_c) по данным /23/.

В параэлектрической кубической фазе диэлектрическая проницаемость подчиняется закону Кюри-Вейсса (I.1), но с разными C_M и T_0 при каждом ГД. Полученные данные свидетельствуют об уменьшении постоянной Кюри-Вейсса C_M с повышением ГД для титанатов бария и

свинца (см. табл. I. I). Уменьшение dC_W/dp составляет примерно 0,2+1,2 % на кбар для $BaTiO_3$ и 2% на кбар для $PbTiO_3$. По-другому ведет себя $SrTiO_3$, для которого по данным /1/ установлен положительный знак $dC_W/dp \approx +1,6 \cdot 10^3$ К.кбар⁻¹ (2%/кбар).

При оценке изменения постоянной $C_W(p)$ настораживает весьма большой разброс данных уже при нормальном давлении. Вполне вероятно, что такой разброс данных связан с использованием слишком узкого температурного интервала $\Delta T = T - T_c$ для определения C_W . Корректное определение C_W требует широкого температурного интервала ($\Delta T > 100$ град) /29/, что, однако, влечет за собой необходимость использования высокочастотной техники (СВЧ), вследствие возрастания с температурой электропроводности вещества. Попытка осуществления высокочастотного ввода в камеру высокого давления описана в работе /30/, однако решение этой задачи в условиях высокого ГД связано с немалыми техническими трудностями. Поэтому можно предположить, что экстремально высокие значения постоянной Кюри-Вейсса для $BaTiO_3$ ($3,08 \cdot 10^5$ К /1/) и $PbTiO_3$ ($4,4 \cdot 10^5$ К /23/) являются результатом не только индивидуальных свойств образцов, но ошибочно завышены вследствие использования не вполне корректной методики.

Очевидно, в последовательностях составов $BaTiO_3 - SrTiO_3$ /1/ и $PbTiO_3 - SrTiO_3$ /1, 23/ происходит изменение знака производной dC_W/dp . На вопрос, при каких концентрациях титаната стронция происходит изменение знака, ответ дается в главе IV на основании наших исследований.

§ 1.2. Зависимость диэлектрической проницаемости от гидростатического давления при постоянных температурах

Давление p является термодинамическим параметром, наравне с температурой T , определяющим состояние вещества. Поэтому уменьше-

ние T_c с ростом ГД в рассматриваемых нами веществах указывает на возможность индуцирования ФП из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние посредством ГД при $T = const (< T_c^{(0)})$. Исследование этого явления (см., например, /1/) показало, что существует зависимость $\epsilon(\rho)$ по виду подобная зависимости $\epsilon(T)$ (рис. 1.4). Приведенные данные взяты из работы /1/ для монокристалла

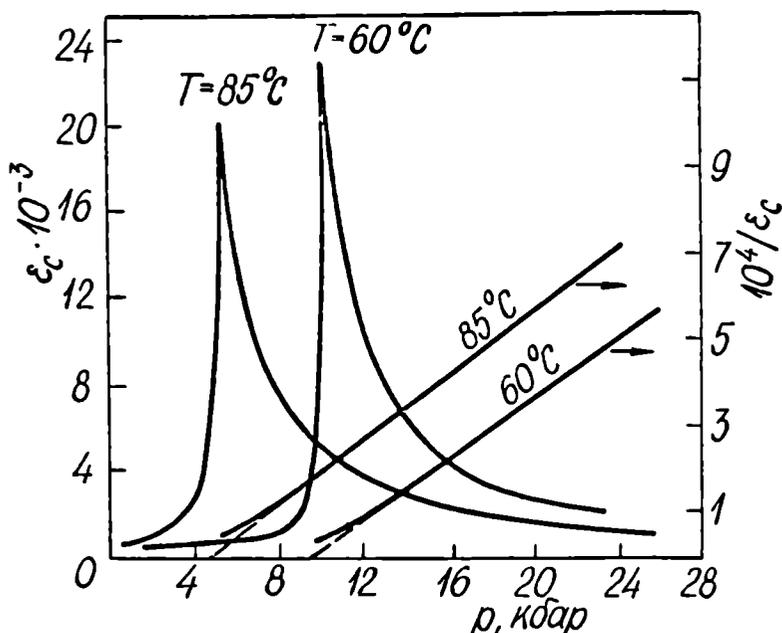


Рис. 1.4. Изотермы зависимости диэлектрической проницаемости от ГД для монокристалла $BaTiO_3$ по данным /1/. Измерения проводились вдоль оси c .

титаната бария при двух температурах. Аналогичные данные представлены для $PbTiO_3$ в работе /23/. Здесь максимальному значению диэлектрической проницаемости соответствует критическое давление ρ_c , зависящее от температуры, которая в опыте держится постоянной. Из данных (см. табл. 1.2), представленных в /1/ и /23/ следует, что величина сдвига давления ρ_c с ростом температуры составляет $-0,20$ и $-0,17$ кбар·К⁻¹ для титанатов бария и свинца, соответственно. К сожалению, это единственные имеющиеся экспериментальные данные. С понижением T (ростом давления ρ_c) растет максимальное значение диэлектрической проницаемости ϵ_M (рис. 1.4). Для поликристаллических СЭ подобных данных в литературе нет. Наши экспериментальные данные (см., например, гл. 3, рис. 3.8) свидетельствуют о том, что

Таблица I.2.

Экспериментальные значения критического давления p_c , параметров C^* и p^* выражения $\varepsilon = C^*/(p-p^*)$ при температуре T и соответствующие производные по температуре для сегнетоэлектриков $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ и $SrTiO_3$

Сегнето- электрик	T К	p_c кбар	$\frac{dp_c}{dT}$ $\frac{\text{кбар}}{\text{К}}$	p^* кбар	$\frac{dp^*}{dT}$ $\frac{\text{кбар}}{\text{К}}$	C^* 10^{-4} кбар	$\frac{dC^*}{dT}$ 10^{-3} $\frac{\text{кбар}}{\text{К}}$	Литера- тура
$BaTiO_3$ МОНО	296	19,6	...	18,0	...	2,77	...	/I/
	333 ^{a)}	10,4	...	9,6	...	2,90	...	/I/
	358 ^{a)}	5,5	-0,20 ^{ж)}	4,9	-0,19 ^{ж)}	2,75	-0,06 ^{ж)}	/I/
	398 ⁺ 430	3,85	0	/3I/
	423	-11,2 ^{ж)}	...	3,20 ^{ж)}	...	/II, I2/
	295	18,4	...	3,58	...	/I4/
$BaTiO_3$ ПОЛИ	423	-9,12 ^{ж)}	...	2,28 ^{ж)}	...	/II, I2/
$SrTiO_3$ МОНО	296	-	-	40,3	...	1,20	...	/I/
	203 ⁺ 419	1,25	0	/3I/
	298	40,0	...	1,26	...	/24/
	20 ⁺ 80	1,29	...	/22/
	-0,0016	/32/
$SrTiO_3$ ПОЛИ	298	1,11	...	/33/
$PbTiO_3$ МОНО + <0,1 мол% U	620 ^{a)}	19,0 ^{ж)}	...	16,5	...	4,58	...	/23/
	640 ^{a)}	15,5 ^{ж)}	-0,17 ^{ж)}	12,8	-0,18 ^{ж)}	4,55	-0,015 ^{ж)}	/23/

ж) Представленные данные получены нами, используя графический или другой материал данной публикации;

а) Данные для одного и того же образца.

ФП с повышением давления p_c (понижением T) размывается для СТР перовскитного типа.

При гидростатических давлениях $p > p_c$ диэлектрическая проницаемость монотонно уменьшается, подчиняясь эмпирическому соотношению /1, 10, 23/, аналогичному закону Кюри-Вейсса

$$\varepsilon = \frac{C^*}{p - p^*}, \quad (1.2)$$

где C^* и p^* — параметры, соответствующие постоянным C_W и T_0 в обычном законе Кюри-Вейсса и в данном случае являющиеся функциями температуры. С повышением температуры значения параметров C^* и p^* уменьшаются /1, 10, 23/.

Полученные для монокристалла $BaTiO_3$ значения параметра C^* находятся в пределах $(2,75 \div 3,85) \cdot 10^4$ кбар (для поликристаллического $BaTiO_3$ получено значение $C^* = 2,28 \cdot 10^4$ кбар /11/), однако такой разброс нельзя отнести только за счет температурной зависимости $C^*(T)$, которая весьма слабо выражена и по данным /1/ для $BaTiO_3$ составляет примерно $-0,2\%/K$. В то же время для $PbTiO_3$ $dC^*/dT \approx -0,03\%/K$ /23/, а для $SrTiO_3$ $dC^*/dT \approx -0,01\%/K$ /32/. Как в случае определения постоянных C_W и T_0 , так и здесь необходимо заметить, что заметную роль играет методика определения параметра C^* . Как видно по рис. I.4, зависимость $\varepsilon^{-1}(p)$ с приближением к ФП отклоняется от соотношения (1.2), тем самым предопределяя другие значения для параметров C^* и p^* , если ограничиваться областью ГД, примыкающей к ФП.

Величина dp^*/dT определялась для титанатов бария и свинца. Сдвиг p^* с температурой мало отличается от сдвига p_c и составляет примерно $0,18 \div 0,19$ кбар. K^{-1} для обоих материалов. Имея в виду увеличение ε_M с ростом ГД для монокристаллических материалов (рис. I.4), можно предположить, что $|dp_c/dT|$ несколько больше $|dp^*/dT|$.

§ 1.3. Влияние гидростатического давления на диэлектрические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов

Поведение СТР под влиянием ГД сравнительно мало исследовано (см. табл. I.3). В основном имеются данные о величине сдвига температуры ФП T_c с повышением ГД. У всех исследованных поликристаллических образцов систем $(Ba, Sr)TiO_3$, $(Pb, Sr)TiO_3$, $Ba(Ti, Zr)O_3$, $Ba(Ti, Sn)O_3$, $Pb(Ti, Zr)O_3$ с ростом ГД температура максимума диэлектрической проницаемости понижается (для СТР $Pb(Ti, Zr)O_3$ переход $C_{рЭ} \leftrightarrow П_K$, для остальных систем ФП $C_T \leftrightarrow П_K$), и увеличение ГД сопровождается размытием ФП, так же как у поликристаллического титаната бария (см. рис. I.1.6). Размытие особенно значительно в случае последних трех систем СТР.

По имеющимся скудным данным нет возможности представить обзор концентрационных зависимостей интересующих нас параметров C^* и ρ^* . Единственные доступные данные о параметре C^* для некоторых СТР системы $(Ba, Sr)TiO_3$ содержатся в работах /22, 33/. C^* равен $1,82 \cdot 10^4$ кбар и $1,67 \cdot 10^4$ кбар для $(Ba_{0.05}, Sr_{0.95})TiO_3$ и $(Ba_{0.60}, Sr_{0.40})TiO_3$, соответственно. Доступной является зависимость $dT_c/dp(x)$ в системах СТР $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$ и $(Pb_{1-x}, Sr_x)TiO_3$ ($x \geq 0,90$), полученная в /37/ и /38/. По представленным данным видно, что величина $|dT_c/dp|$ резко возрастает в области концентраций $SrTiO_3$ больше 90 мол.%. В работе /44/ такое поведение рассматривается как результат отклонения зависимости диэлектрической проницаемости от закона Кюри-Вейсса из-за усиления квантовых эффектов при низких температурах /27, 45/.

Данные /40/, указывающие на увеличение постоянной Кюри-Вейсса под действием ГД в системе $Ba(Ti, Sn)O_3$ нам представляются мало убедительными. По нашему мнению, этот результат традиционной ошибки многих исследователей: использование слишком малого темпе-

Таблица I.3.

Параметры диэлектрических свойств твердых растворов

СТР	$T_c^{(0)}$	$\frac{dT_c}{dp}$	$T_0^{(0)}$	$\frac{dT_0}{dp}$	$C_w^{(0)}$	$\frac{dC_w}{dp}$	Лите- рату- ра	
	К	$\frac{К}{кбар}$	К	$\frac{К}{кбар}$	10^{-5} К	10^{-3} $\frac{К}{кбар}$		
(Ba 0,80, Sr 0,20)TiO ₃	330	-4,0	/34/	
	0,75, 0,25	328	-4,4	/35/	
	0,75, 0,25	308	-6,2	/36/	
	0,60, 0,40	290 ^{а)}	-5,5 ^{а)}	0,91	...	/33/
	0,10, 0,90	72,8	-6,8	/37/
	0,08, 0,92	63,3	-7,6	/37/
	0,05, 0,95	41,0	-7,3	/22/
	0,04, 0,96	38,3	-9,6	/37/
	0,03, 0,97	32,4	-13,0	/37/
	0,02, 0,98	25,9	-14,5	/37/
(Pb 0,10, Sr 0,90)TiO ₃	117	-4,6	/38/	
	0,08, 0,92	92,5	-5,2	/38/	
	0,06, 0,94	77,0	-7,6	/38/	
	0,04, 0,96	75,0	-8,2	/38/	
	0,02, 0,98	26,0	-16,6	/38/	
(Ba 0,95, Ca 0,05)TiO ₃	386	-4,7	371	-5,7	1,50	-0,3	/1/	
	Ba(Ti 0,90, Sn 0,10)O ₃	315 ^{ж)}	-3,0	/39/	
Ba(Ti 0,90, Sn 0,10)O ₃	0,90, 0,10	321 ^{ж)}	-2,5	1,61	+0,93	/40/
	0,88, 0,12	303 ^{ж)}	-2,38	/40/
	0,84, 0,16	268 ^{ж)}	-2,25	1,76	+3,30	/40/
	Ba(Ti 0,95, Zr 0,05)O ₃	0,95, 0,05	378 ^{ж)}	-3,8
0,90, 0,10		363 ^{ж)}	-3,8	/42/
Pb(Zr 0,98, Ti 0,02)O ₃	0,98, 0,02	501	-8,0	452	-4,0	1,16	0	/43/
	0,96, 0,04	505	-8,0	472	-11,0	1,68	0	/43/
	0,94, 0,06	503	-4,0	477	-11,0	1,91	-9,0	/43/
	0,92, 0,08	505	-4,0	482	-12,5	2,03	-15,0	/43/
	0,90, 0,10	507	-8,0	487	-12,5	2,55	-24,0	/43/
	0,88, 0,12	517	-8,0	498	-15,0	2,87	-25,0	/43/
	0,86, 0,14	523	-8,0	503	-15,0	3,16	-20,0	/43/
	0,80, 0,20	533	-7,4	512	-8,0	2,55	-18,0	/43/
	0,70, 0,30	553	-6,5	540	-6,4	3,00	-6,3	/43/
	0,60, 0,40	581	-4,9	559	-5,0	4,13	-10,2	/43/

а) По данным /23/; ж) По материалам указанных публикаций.

ратурного интервала $\Delta T = T - T_c$ в области размытого фазового перехода (в данной работе только $30 \div 50$ град). Об этом свидетельствуют также полученные величины постоянной C_W при атмосферном давлении: в ≈ 2 раза превышающие результаты измерений /29/ (в последней работе температурный интервал определения C_W достигал $200 \div 300$ градусов в парафазе).

Целый ряд работ /43, 46+59/ посвящен исследованию системы СТР $Pb(Ti, Zr)O_3$. Особое место в этих исследованиях занимают работы И.Н.Поландова с сотрудниками /43, 46+52/, в которых определена фазовая диаграмма p - T - X упомянутой системы с содержанием титаната свинца до 50 мол.%. Результаты работ данного направления подтверждены в /53/ на модифицированных ниобием, лантаном, барием составах той же системы. Схематическая фазовая диаграмма p - T для составов системы $Pb(Zr_{1-x}, Ti_x)O_3$ с малым содержанием Ti показана на рис. I.5. Соответствующие фазовые границы и зависимости ди-

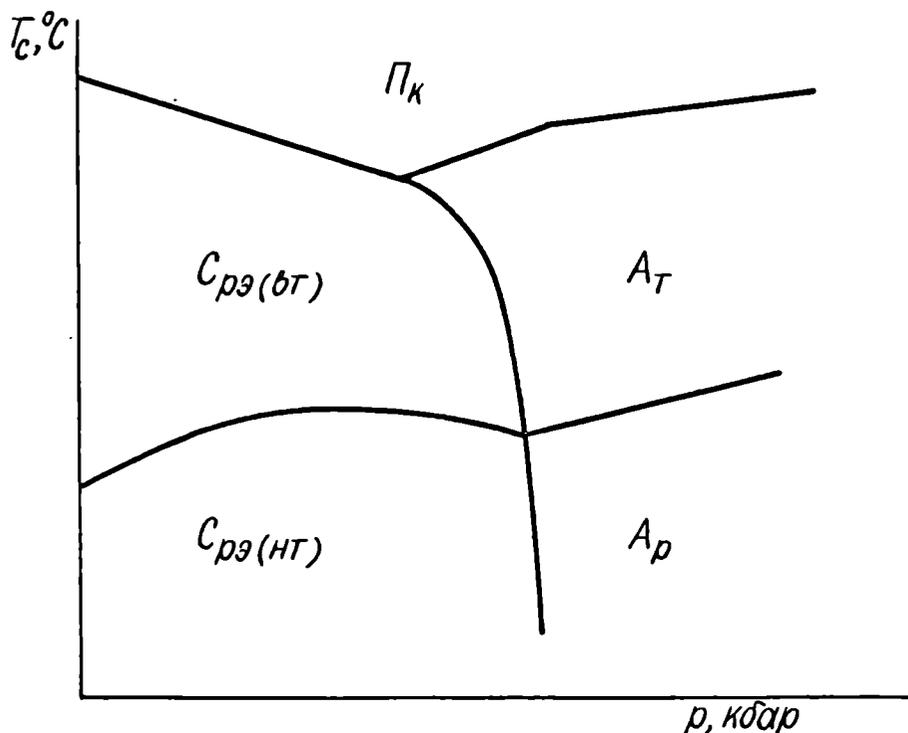


Рис. I.5. Схематическая фазовая диаграмма для составов системы СТР $Pb(Zr_{1-x}, Ti_x)O_3$ с малым содержанием Ti ($x < 0,15$). Π_k , A_T , A_p , $C_{рэ}(вт)$, $C_{рэ}(нт)$ — соответствующие фазы.

электрических параметров от ГД приведены в работах /43, 48, 49, 51, 52/. Из широкого объема исследований нами выделены в табл. I.3 параметры диэлектрических свойств ромбоэдрического-кубического фазового перехода (см. рис. I.5), проведенного при частоте измерительного поля равной 1 кГц. Отметим, что для данной системы установлено уменьшение постоянной ϵ_w при росте ГД для большинства образцов при $C_{рЭ} \leftarrow \Pi_K$ переходе.

Данные, полученные в /46, 47, 50/ в квазигидростатических условиях подтверждают результаты, свидетельствующие о понижении давления p_c с повышением температуры измерения и размытии максимального значения ϵ_m для СТР $Pb(Zr, Ti)O_3$. Для $Pb(Zr_{0.80}, Ti_{0.20})O_3$ $dp_c/dT = -0,085$ кбар. K^{-1} , а для $Pb(Zr_{0.70}, Ti_{0.30})O_3$ получено значение $dp_c/dT = -0,078$ кбар. K^{-1} .

Несомненный интерес представляют исследования под ГД твердого раствора $Pb(Zr_{0.65}, Ti_{0.35})O_3$ ввиду того, что модифицирование этого состава лантаном и специальная методика изготовления образцов (горячее прессование) позволяет получить прозрачный материал /60/, использование которого перспективно в оптоэлектронных устройствах. Под влиянием ГД эта система твердых растворов с размытым ФП $Pb_{1-x}La_x(Zr_{0.65}, Ti_{0.35})_{1-x/4}O_3$ (ЦТСЛ X/65/35) до нас не была исследована. Единственные результаты с привлечением ГД, которые получены на растворе $Pb(Zr_{0.65}, Ti_{0.35})O_3$, сообщаются в работе /58/. Температура ромбоэдрического-кубического фазового перехода под воздействием ГД сдвигается в сторону низких температур и величина сдвига равна $-4,64$ К.кбар $^{-1}$.

Причины размытия ФП при атмосферном давлении в веществах ЦТСЛ X/65/35, а также в некоторых сегнетоэлектриках сложного состава (например, $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$) не имеют однозначного объяснения /61/. Особый интерес в этом плане представляет исследование при высоких ГД монокристаллов соединений сложного состава

$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ и $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$.

ВЫВОДЫ

1. С повышением ГД в сегнетоэлектриках со структурой перовскита уменьшается аксиальная спонтанная деформация при сегнетоэлектрическом тетрагонально-кубическом фазовом переходе, тем самым определяя изменение диэлектрических свойств под действием ГД.

2. Температура ФП ($C_T \leftrightarrow P_K$, $C_{PЭ} \leftrightarrow P_K$) в веществах со структурой перовскита под действием ГД сдвигается в сторону более низких температур для всех исследованных сегнетоэлектриков. Сдвиг области ФП сопровождается возрастанием максимального значения ϵ_M для монокристаллов "простого" состава и размытием зависимостей для всех поликристаллических материалов, в том числе твердых растворов разных систем.

3. Диэлектрическая проницаемость в параэлектрической фазе у перовскитов подчиняется закону Кюри-Вейсса с постоянными C_W и T_0 , которые уменьшаются с повышением ГД. Уменьшение $C_W(p)$ составляет $0,2 \pm 2$ %/кбар для различных материалов. Исключением является титанат стронция, для которого наблюдалось увеличение постоянной C_W с ГД (2 %/кбар). Температура фазового перехода T_C также понижается с давлением. Для монокристаллов $|dT_0/dp| < |dT_C/dp|$, однако разность этих величин не превышает $15 \pm 20\%$. При повышении ГД ФП I рода постепенно приобретает черты ФП II рода.

4. Проведенный анализ экспериментальных результатов и методических аспектов работ, приведенных в литературе, дает возможность предполагать, что $|dT_0/dp| \approx |dT_C/dp|$ в пределах экспериментальной ошибки для поликристаллических сегнетоэлектриков в области относительно небольших давлений.

5. ФП из сегнетоэлектрического состояния в парафазу может быть индуцирован воздействием ГД. В парафазе диэлектрическая про-

$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ и $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$.

ВЫВОДЫ

1. С повышением ГД в сегнетоэлектриках со структурой перовскита уменьшается аксиальная спонтанная деформация при сегнетоэлектрическом тетрагонально-кубическом фазовом переходе, тем самым определяя изменение диэлектрических свойств под действием ГД.

2. Температура ФП ($C_T \leftrightarrow P_K$, $C_{рЭ} \leftrightarrow P_K$) в веществах со структурой перовскита под действием ГД сдвигается в сторону более низких температур для всех исследованных сегнетоэлектриков. Сдвиг области ФП сопровождается возрастанием максимального значения ϵ_M для монокристаллов "простого" состава и размытием зависимостей для всех поликристаллических материалов, в том числе твердых растворов разных систем.

3. Диэлектрическая проницаемость в параэлектрической фазе у перовскитов подчиняется закону Кюри-Вейсса с постоянными C_W и T_0 , которые уменьшаются с повышением ГД. Уменьшение $C_W(p)$ составляет $0,2 \pm 2$ %/кбар для различных материалов. Исключением является титанат стронция, для которого наблюдалось увеличение постоянной C_W с ГД (2 %/кбар). Температура фазового перехода T_C также понижается с давлением. Для монокристаллов $|dT_0/dp| < |dT_C/dp|$, однако разность этих величин не превышает 15 ± 20 %. При повышении ГД ФП I рода постепенно приобретает черты ФП II рода.

4. Проведенный анализ экспериментальных результатов и методических аспектов работ, приведенных в литературе, дает возможность предполагать, что $|dT_0/dp| \approx |dT_C/dp|$ в пределах экспериментальной ошибки для поликристаллических сегнетоэлектриков в области относительно небольших давлений.

5. ФП из сегнетоэлектрического состояния в парафазу может быть индуцирован воздействием ГД. В парафазе диэлектрическая про-

нищаемость некоторых сегнетоэлектриков подчиняется закону, аналогичному закону Кюри-Вейсса $\epsilon = C^*/(p-p^*)$, где C^* и p^* являются функциями температуры. С повышением T , параметры C^* и p^* уменьшаются. Отсутствуют экспериментальные данные концентрационных и температурных зависимостей параметров C^* и p^* для всех упомянутых систем твердых растворов.

6. Имеющиеся отдельные данные о сдвиге температуры ФП под влиянием ГД в СТР не дают возможности построить непрерывные концентрационные зависимости $dT_c/dp(x)$ во всей области растворимости.

7. Отсутствуют систематические исследования постоянной Кюри-Вейсса под действием ГД для СТР со структурой перовскита на основании надежной методики, что объясняется сложностью эксперимента.

8. Отсутствуют данные о влиянии ГД на характер ФП в сегнетоэлектриках сложного состава (типичные представители: $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ и СТР состава ЦТСЛ X/65/35).

Г Л А В А II

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО
ДАВЛЕНИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПЕРОВСКИТО-
ВЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ В НЕПОЛЯРНОЙ ФАЗЕ§ 2.1. Феноменологическое рассмотрение влияния высокого
гидростатического давления на диэлектрическую
проницаемость

В настоящее время общепринятой основой для феноменологического рассмотрения проблемы сегнетоэлектрического фазового перехода, и вместе с тем зависимости диэлектрической проницаемости от температуры и гидростатического давления $\epsilon(T, p)$ в области ФП является термодинамическая теория Ландау-Гинзбурга-Девоншира (ЛГД) /61+66/. При этом оперируют термодинамическими функциями свободной энергии Гельмгольца F (свободной энергией) или свободной энергией Гиббса Φ (термодинамическим потенциалом), которые обычно представляются в виде полиномов - разложений по степеням параметров, описывающих состояние системы (обычно электрической поляризации и механической деформации).

В термодинамической теории сегнетоэлектрических ФП принимается, что разложения в ряд по степеням характерных параметров быстро конвергирует. На основании малого отличия параэлектрического (ПЭ) от сегнетоэлектрического (СЭ) состояния (обычно подразумевается малое искажение решетки) принимается, что теория описывает обе фазы. Достигнутые результаты безусловно свидетельствуют о более или менее удачном приближении и в целом ряде случаев теория ЛГД находится в достаточно хорошем согласии с экспериментом, чем, собственно, и обусловлено ее широкое применение для феноме-

нологического рассмотрения сегнетоэлектриков вблизи ФП.

Для исследования влияния ГД ограничимся рассмотрением только параэлектрической фазы. Следуя Девонширу /67/, выберем в качестве независимых переменных деформацию τ и поляризацию P . Для простоты предположим, что свободная энергия неполяризованного недеформированного кристалла равна нулю и будем рассматривать деформации относительно этого состояния кристалла в отсутствие внешних механических напряжений. Выражение для свободной энергии, приведенное в /67/, имеет вид¹⁾:

$$F(\tau, P, T) = \frac{1}{2} C_{11}^P (x^2 + y^2 + z^2) + C_{12}^P (yz + zx + xy) + q_{11} z P^2 + q_{12} (x + y) P^2 + F(0, P, T), \quad (2.1)$$

где

$$F(0, P, T) = \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6 \quad (2.2)$$

является свободной энергией недеформированного кристалла²⁾; P - электрическая поляризация, представляющая в общем виде сумму спонтанной и индуцированной внешнем электрическим полем поляризации; x, y, z - компоненты тензора деформаций τ ; C_{ij} , q_{ij} - компоненты тензоров упругой жесткости и электрострикционных постоянных;

1) В выражении (2.1) сделаны следующие упрощения: а) в сегнетоэлектрическом кристалле поляризация в соответствующей фазе направлена вдоль выделенного кристаллографического направления z ; при ориентации оси z в этом направлении мы имеем $P_x = P_y = 0$ и $P_z = P$; б) в связи с тем, что основное внимание в настоящей работе уделяется гидростатическому давлению, можно опустить также члены, содержащие деформации сдвига $x_y = y_z = 0$, а компоненты тензора деформации x_x, y_y, z_z обозначены, соответственно, через x, y, z .

2) В $F(\tau, P, T)$ коэффициенты α, β, γ следовало бы снабдить индексами τ в соответствии с тем, что они берутся при постоянной деформации, в то время как в термодинамическом потенциале Φ эти коэффициенты берутся при постоянном механическом напряжении в кристалле.

α, β, γ - коэффициенты разложения свободной энергии и в общем случае зависящие от температуры, особенно α .

В эксперименте, несомненно, легче менять механические напряжения \mathcal{G} , поэтому необходимо перейти от свободной энергии, представленной в виде разложения по степеням и произведениям механической деформации τ и поляризации P к свободной энергии Гиббса - термодинамическому потенциалу, записанного в терминах механического напряжения \mathcal{G} и поляризации P . Переход с помощью трансформации Лежандра

$$\Phi(\mathcal{G}, P) = F(\tau, P) + \mathcal{G} \tau$$

осуществлен Форсбергом [68]^{I)}. Здесь \mathcal{G} и τ -тензоры механического напряжения и деформации, соответственно. В случае гидростатического давления мы имеем следующие компоненты тензора механического напряжения:

$$\left. \begin{aligned} X_x &= Y_y = Z_z = p, \\ X_y &= Y_z = Z_x = 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.3)$$

После соответствующих преобразований, разложение $\Phi(p, P, T)$ приобретает вид

$$\Phi(p, P, T) = \Lambda p^2 + \frac{1}{2} \Omega p P^2 + \Phi(0, P, T) \quad (2.4)$$

Здесь Λ и Ω функции констант упругой жесткости и электрострикционных постоянных c_{ij} и q_{ij} , соответственно; $\Phi(0, P, T)$ определяется выражением (2.2).

I) До тех пор, пока изменение объема (т.е. размеров системы) под действием ГД не играет роли, различия между Φ и F несущественны и $\Phi(0, P, T) \approx F(0, P, T)$. При действии внешних сил необходимо строго различать, какая именно функция имеется в виду, и, следовательно, напряжение или деформацию надо считать постоянными при определении условия равновесия системы.

Группируя члены с P^2 , получаем для ПЭ фазы ($P = 0$) выражение для диэлектрической проницаемости:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial P^2} = \frac{4\pi}{\epsilon} = \alpha_p = \alpha + \Omega P \quad (2.5)$$

В частности, в /68/ показано, что для $BaTiO_3$

$$\Omega = - \frac{2(c_{11} - c_{12})q_{12} + (c_{11} + c_{12})q_{11}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} \quad (2.6)$$

При наличии в кристалле механических напряжений, обусловленных внешними силами, более эффективным оказывается рассмотрение свободной энергии Гиббса ϕ . Для термодинамической теории электромеханических свойств титаната бария этот подход был развит в работах /69 ÷ 72/. Некоторые особенности развития этого подхода для титаната бария в условиях высокого ГД имеются в работах /73, 74/. Исходя из разложения термодинамического потенциала $\phi(G, P, T)$ соблюдая условия (2.3) и совмещая ось z с направлением поляризации, получим /74/:

$$\phi(p, P, T) = -3\left(\frac{1}{2}s_{11} - s_{12}\right)p^2 + (Q_{11} + 2Q_{12})pP^2 + \phi(0, P, T), \quad (2.7)$$

где s_{ij} — константы упругой податливости, Q_{ij} — коэффициенты электрострикции^{I)}, $\phi(0, P, T)$ также определяется выражением (2.2).

Для кубической параэлектрической фазы кристалл диэлектрически изотропен, поэтому:

I) Напомним, что, пренебрегая членами высших порядков, из разложения свободной энергии следует /63/:

$$- \frac{\partial F(\tau, P)}{\partial \chi_{ij}} = \chi_{ij} = -c_{ijkl}^P + q_{ijkl} P_k P_l,$$

$$\frac{\partial \phi(G, P)}{\partial \chi_{ij}} = \chi_{ij} = -s_{ijkl}^P + Q_{ijkl} P_k P_l.$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial p^2} = \frac{4\pi}{\varepsilon} = \alpha_p = \alpha + 2(Q_{11} + 2Q_{12})p \quad (2.8)$$

Сопоставляя выражения (2.6) и (2.8) получим:

$$\Omega = 2(Q_{11} + 2Q_{12}) = - \frac{2(c_{11} - c_{12})\varphi_{12} + (c_{11} + c_{12})\varphi_{11}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} \quad (2.9)$$

Выразим температурную зависимость диэлектрической проницаемости (в выражениях (2.5) или (2.8)) через $\alpha(T)$, согласно закону Кюри-Вейсса:

$$\left(\frac{4\pi}{\varepsilon} \right)_{T > T_c} = 4\pi \left(\frac{T - T_0^{(0)}}{C_W^{(0)}} \right) + \Omega p. \quad (2.10)$$

Здесь $C_W^{(0)}$ и $T_0^{(0)}$ постоянная и температура Кюри-Вейсса при атмосферном давлении. Отсюда получаем:

$$\left(\frac{4\pi}{\varepsilon} \right)_{T > T_c} = \alpha_p = 4\pi \left(\frac{T - T_0}{C_W^{(0)}} \right), \quad (2.11)$$

где

$$T_0 = T_0^{(0)} + Kp, \quad (2.12)$$

$$K = - \frac{1}{4\pi} C_W^{(0)} \Omega, \quad (2.13)$$

т.е. закон Кюри-Вейсса выполняется при повышенных ГД, но с различной T_0 при каждом давлении (см. выр. (2.12)).

Таким образом, выражение (2.10) предсказывает линейное изменение $4\pi/\varepsilon$ с ГД. Ожидается линейный сдвиг температуры Кюри-Вейсса T_0 под действием ГД, поскольку в данном рассмотрении величины Ω и $C_W^{(0)}$ или их произведение $C_W^{(0)} \cdot \Omega$ (см. (2.13)) независимы от ГД. Подставляя в (2.13) величину Ω , согласно (2.9), термодинамическое рассмотрение для centrosymmetric неполярной фазы приводит к выражению /66, 74, 75/:

$$\frac{dT_0}{dp} = - \frac{Q_{11} + 2Q_{12}}{2\pi} \cdot C_W^{(0)}, \quad (2.14)$$

где $Q_{11} + 2Q_{12}$ - не что иное, как коэффициент объемной электрострикции. Если, следуя Смоленскому и др. /61/, умножить числитель и знаменатель правой части на $T_c^{(0)}$ и $P_s^{(0)}$ (которые соответствуют точке перехода I рода при нормальном давлении) и воспользоваться выражением для скрытой теплоты

$$L = -\frac{2\pi}{C_W^{(0)}} T_c^{(0)} (P_s^{(0)})^2,$$

то легко получить известное уравнение Клапейрона-Клаузиуса¹⁾

$$\frac{dT_c}{dp} = T_c^{(0)} \frac{\Delta V}{L}, \quad (2.15)$$

где ΔV - изменение объема при ФП. Формулы (2.14) и (2.15) показывают, что если при возникновении спонтанной поляризации объем ячейки сегнетоэлектрика увеличивается, то с ростом ГД температура ФП понижается. Понижение температуры ФП в свою очередь приводит к уменьшению спонтанной поляризации /1, 2/ и тетрагональности искажения элементарной ячейки /7, 8/.

В таблице 2.1 представлены результаты о сдвиге температуры ФП под действием ГД для некоторых сегнетоэлектриков со структурой перовскита, рассчитанные по формулам (2.14) и (2.15); приведены также экспериментальные данные. Как видно из таблицы 2.1, в ряде случаев получено хорошее совпадение рассчитанных величин и экспериментальных данных.

Разброс расчетных данных для $PbTiO_3$ полностью надо отнести за счет различия скрытой теплоты (по данным авторов /5, 77, 78/), очевидно, связанной с недостаточно строгим определением температурной области, в которой проводились измерения.

Используя данные /80/ и /82/ для постоянной $C_W^{(0)}$ и величины объемной электрострикции, можем построить ожидаемую концентрационную зависимость $dT_0/dp(x)$ для СТР $(Ba, Sr)TiO_3$ и $(Pb, Sr)TiO_3$

¹⁾ В случае ФП I рода близких к ФП II рода, замена T_0 на T_c существенно не отражается на полученных результатах.

Таблица 2.1.

Сравнение расчетных и экспериментальных величин сдвига температуры T_c под действием ГД для титанатов бария, свинца и некоторых СТР системы $(Ba, Sr)TiO_3$

Сегнетоэлектрик	$\frac{dT_c}{dp} = T_c^{(0)} \frac{\Delta V}{L}$				$\frac{dT_0}{dp} = - \frac{Q_{11} + 2Q_{12}}{2\pi} C_W^{(0)}$				$\left(\frac{dT_c}{dp}\right)_{\text{эксп.}}$
	$T_c^{(0)}$ К	ΔV $\frac{\text{см}^3}{\text{мол}}$	L $\frac{\text{кал}}{\text{мол}}$	$\frac{dT_c}{dp}$ $\frac{\text{К}}{\text{коар}}$	$C_W^{(0)} \cdot 10^{-5}$ К	$Q_{11} \cdot 10^{12}$ ед. СГСЭ	$Q_{12} \cdot 10^{12}$ ед. СГСЭ	$\frac{dT_0}{dp}$ $\frac{\text{К}}{\text{коар}}$	
$BaTiO_3$	395	-0,0374 ^{/76/} -0,0304 ^{а)}	50 ^{/76/}	-7,05 -5,73	1,15 ^{/80/}	1,23 ^{/63/} 1,26 ^{/79/}	-0,56 ^{/63/} -0,47 ^{/79/}	-2,0 -5,86	-4,1 ± -6,3
$PbTiO_3$	763	-0,162 ^{/5/}	1150 ^{/5/} 1550 ^{/77/} 492 ^{/78/}	-2,57 -1,90 -6,00	1,54 ^{/80/}	0,88 ^{б)}	-0,26 ^{б)}	-8,82	-8,4 ^{/23/}
$(Ba_{0,75}, Sr_{0,25})TiO_3$	328	-0,0099 ^{в)}	13 ^{/81/}	-5,96	1,02 ^{/80/}	0,62 ^{/82/}	-0,11 ^{/82/}	-6,13	-4,4 ^{/35/} -6,2 ^{/36/}
$(Ba_{2,60}, Sr_{2,40})TiO_3$	290	-0,0059 ^{в)}	7 ^{/81/}	-5,84	0,92 ^{/80/}	0,64 ^{/82/}	-0,04 ^{/82/}	-6,23	-5,5 ^{/22/}

а) Согласно данным /9/ $\Delta V = 0,047 \text{ \AA}^3$ для $BaTiO_3$;

б) на основе данных /83, 84/;

в) по дилатометрическим измерениям работы /85/.

(рис.2.1). Отметим, что ошибка определения электрострикционных коэффициентов в работе /82/ составляла $10 \pm 12\%$. Тем не менее в районе больших концентраций $SrTiO_3$ появляется весьма резкое повышение $|dT_0/dp|$, качественно совпадающее с результатами непосредственного измерения $|dT_C/dp|$ /37, 38/. К сожалению, отсутствие данных о величине скрытой теплоты L в рядах СТР не дают возможности прогнозировать $dT_C/dp(x)$ по выражению (2.15).

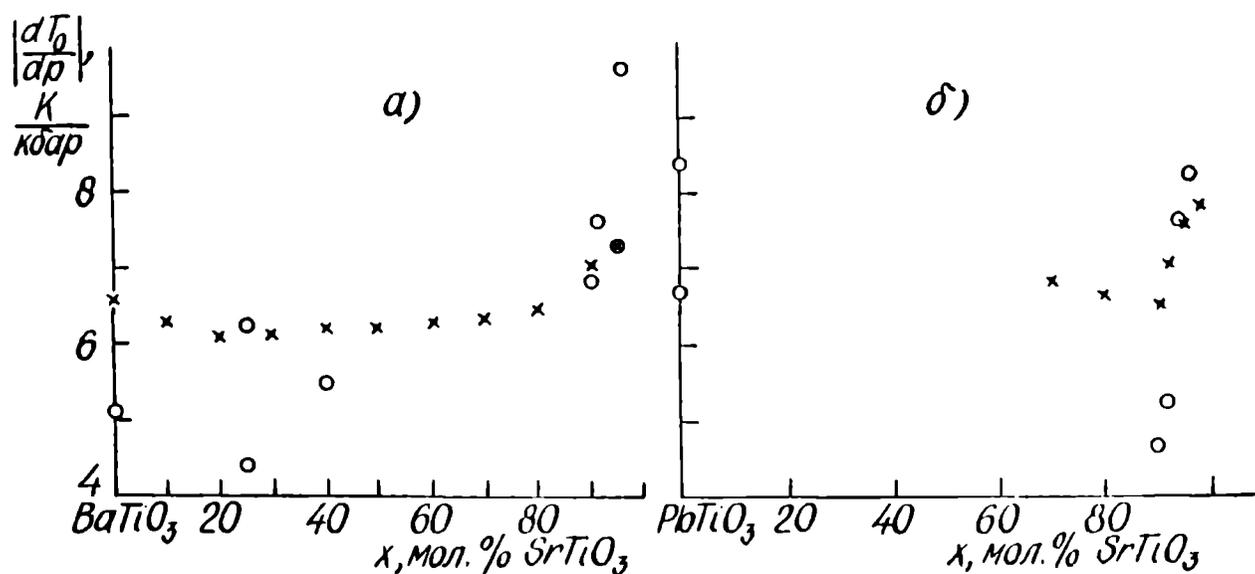


Рис.2.1. Зависимость $dT_0/dp(x)$ для СТР систем $(Ba, Sr)TiO_3$ (а) и $(Pb, Sr)TiO_3$ (б). (o) - экспериментальные данные (см. табл.1.3); (x) - рассчитанные значения по (2.14).

В ряде случаев (см.табл.1.1, 1.3) эксперимент свидетельствует об уменьшении постоянной C_W с повышением ГД. В работе /74/ показано, что такое уменьшение постоянной Кюри-Вейсса может быть объяснено предположением о слабой температурной зависимости коэффициентов объемной электрострикции $Q_{11} + 2Q_{12}$. Используя выражение (2.8) для диэлектрической проницаемости, получим:

$$\frac{4\pi}{\epsilon} = \alpha_p = \frac{4\pi}{C_W^{(0)}} (T - T_0^{(0)}) + 2\rho (Q_{11} + 2Q_{12})^{(0)} (1 + sT) \quad (2.16)$$

Здесь $(Q_{11} + 2Q_{12})^{(0)}$ - значение объемной электрострикции при начальной температуре отсчета; s - температурный коэффициент; α - представлено в форме обычной температурной зависимости. Преобразуя

(2.16) в форму закона Кюри-Вейсса (1.1), получим для C_W и T_0 выражения

$$C_W(p) = \frac{4\pi C_W^{(0)}}{4\pi + 2ps (Q_{11} + 2Q_{12})^{(0)} C_W^{(0)}}, \quad (2.17)$$

$$T_0(p) = \frac{4\pi T_0^{(0)} - 2p(Q_{11} + 2Q_{12})^{(0)} C_W^{(0)}}{4\pi + 2ps (Q_{11} + 2Q_{12})^{(0)} C_W^{(0)}} \quad (2.18)$$

Используя данные /1/ можно получить для температурного коэффициента объемной электрострикции значение $S \simeq +1,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для титаната бария. Эта температурная зависимость слишком слаба, чтобы определить ее по прямым измерениям электрострикционных постоянных, ошибка определения которых составляет величину порядка 10%, однако она дает простое объяснение наблюдаемому изменению постоянной C_W под ГД. Если $S \neq 0$, то при $p \neq 0$ следует $C_W < C_W^{(0)}$.

Как показано в /1/, у ряда СЭ зависимость диэлектрической проницаемости от ГД при постоянной температуре в парафазе подчиняется зависимости, аналогичной закону Кюри-Вейсса (см. выр. (1.2), рис. 1.4, табл. 1.2). Зависимость типа (1.2) можно получить из выражения (2.10), введя параметры:

$$C^* = \frac{4\pi}{\Omega} \quad (2.19)$$

и

$$p^* = -\frac{\alpha}{\Omega} \quad (2.20)$$

В частном случае, используя левую сторону выражения (2.9), а для α закон Кюри-Вейсса недеформированного кристалла, получаем /22/

$$C^* = \frac{2\pi}{Q_{11} + 2Q_{12}}, \quad (2.21)$$

$$p^* = -\frac{2\pi(T - T_0^{(0)})}{(Q_{11} + 2Q_{12})C_W^{(0)}} \quad (2.22)$$

На рис.2.2, 2.3 отражены концентрационные зависимости C^* и ρ^* для СТР систем $(Ba,Sr)TiO_3$ и $(Pb,Sr)TiO_3$, рассчитанные по формулам (2.21) и (2.22), используя данные /80, 82/. Электрострикционные постоянные определялись в парафазе при различных температурах для разных образцов /82/, однако вследствие слабой зависимости Q_{11} и Q_{12} от температуры можно считать, что в рис.2.2 и 2.3 качественно правильно отражены концентрационные зависимости $C^*(x)$ и $\rho^*(x)$. При расчете ρ^* бралась температура $T = 473$ К.

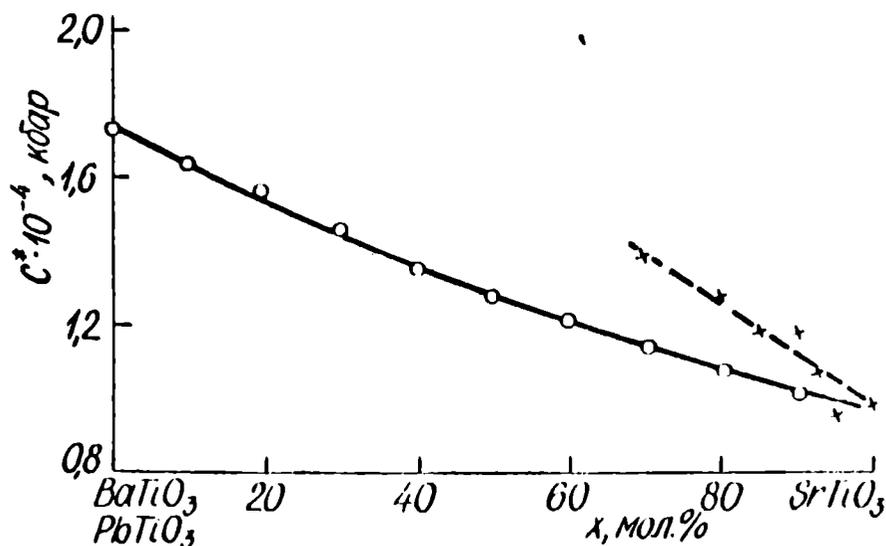


Рис.2.2. Концентрационная зависимость $C^*(x)$, рассчитанная по (2.21). (●) - $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$; (x) - $(Pb_{1-x}, Sr_x)TiO_3$. $Q_{11} + 2Q_{12}$ определялись при $T = T_0^{(0)} + 30 + 50$ К /82/.

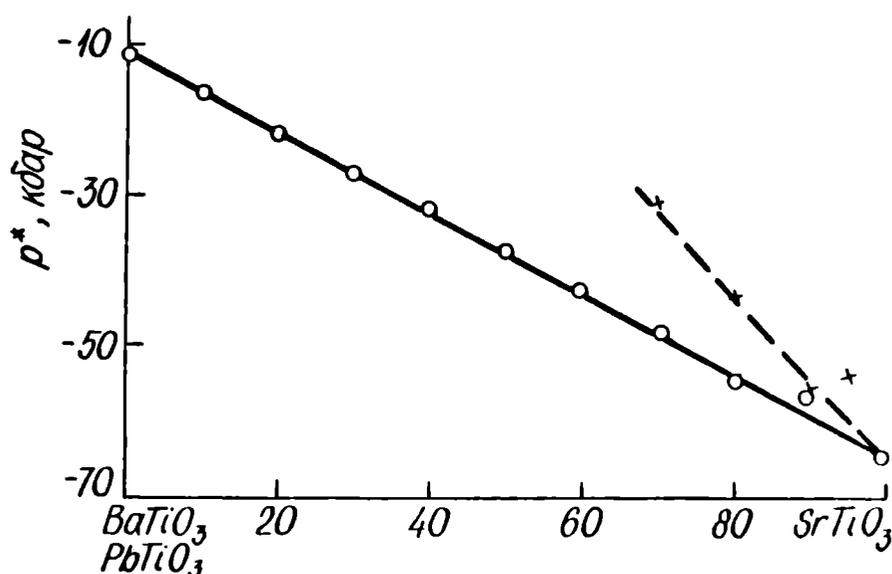


Рис.2.3. Концентрационная зависимость $\rho^*(x)$, рассчитанная по (2.22), при $T = 473$ К; (●) - $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$; (x) - $(Pb_{1-x}, Sr_x)TiO_3$. $Q_{11} + 2Q_{12}$ определялись при $T = T_0^{(0)} + 30 + 50$ К /82/.

От соотношений (2.21) и (2.22) посредством (2.13) легко перейти к выражениям для параметров C^* и ρ^* , впервые полученным Хенбартом /22/, несколько иным путем – представляя коэффициент α в разложении термодинамического потенциала как функцию ГД и температуры:

$$C^* = - \frac{C_W^{(0)}}{K}, \quad (2.24)$$

$$\rho^* = \frac{T - T_0^{(0)}}{K}, \quad (2.25)$$

где $K = dT_0/dp$, согласно (2.12). Итак, в первом приближении, не учитывая температурную зависимость коэффициентов $Q_{11} + 2Q_{12}$ или пренебрегая зависимостью $C_W(p)$, примененная термодинамическая теория приводит к результату, в котором параметр C^* не зависит от температуры ((2.21) и (2.24)), а ρ^* является линейной функцией T ((2.22) и (2.25)).

Термодинамический подход дальнейшего развития получил в работе /86/, где для построения термодинамического потенциала коэффициент α авторами представлен в виде:

$$\alpha(T, p, \chi) = \alpha'_0(p, \chi)(T - T_{01}) + \Delta\alpha(p, \chi), \quad (2.26)$$

где $\alpha'_0(p, \chi)$ и $\Delta\alpha(p, \chi)$ отражают зависимость константы Кюри-Вейсса и температуры ФП (равной T_{01} в случае ФП II рода), соответственно, от ГД и концентрации примеси, отражая физические свойства кристаллов. $\alpha'_0(p, \chi)$ и $\Delta\alpha(p, \chi)$ являются, в свою очередь, разложениями в ряд по p и χ :

$$\alpha'_0(p, \chi) = \alpha'_{01} (1 + \kappa_1 \chi + \kappa_2 \chi^2 + \kappa_3 p + \kappa_4 p^2 + \kappa_5 p \chi + \kappa_6 p \chi^2), \quad (2.27)$$

$$\Delta\alpha(p, \chi) = \alpha_1 \chi + \alpha_2 \chi^2 + \alpha_3 p + \alpha_4 p^2 + \alpha_5 p \chi. \quad (2.28)$$

Данный подход, являясь несомненно весьма общим, приводит к

большому числу подгоночных параметров. Поэтому в каждом конкретном случае целесообразно упрощение данных выражений и замена подгоночных коэффициентов соответствующими экспериментально определяемыми макропараметрами.

§ 2.2. Классическая динамическая теория сегнетоэлектричества о влиянии гидростатического давления на диэлектрические свойства

Общие условия стабильности кристаллической решетки в динамической теории твердых тел впервые были сформулированы Борном и Хуаном /87/. Основное условие стабильности решетки требует реальности и конечного значения частот всех нормальных колебательных мод. Потеря динамической устойчивости кристалла достигается, если частота одной из мод уменьшается и приближается к нулю, вследствие чего атомы или ионы, смещенные в процессе колебания, "замораживаются" в новых равновесных положениях, согласно симметрии этой мягкой моды.

Связь между стабильностью решетки и поведением нормальных мод стала объектом пристального внимания в последние годы, и особенно, в связи с изучением сегнетоэлектрических кристаллов /61+65/. В настоящее время имеется достаточно экспериментальных подтверждений того, что фазовые переходы, которые появляются во многих сегнетоэлектриках типа смещения, связаны с размягчением соответствующей длинноволновой оптической колебательной моды.

Почти все ранние теоретические и экспериментальные работы в области динамической теории сегнетоэлектричества были нацелены на детализированное понимание фазового перехода, индуцированного температурой. Концепция мягкой моды значительно шире. Полное или частичное исчезновение частоты мягкой моды при фазовом переходе явля-

ется результатом компенсации противоположно действующих сил, и эта компенсация может быть вызвана действием температуры, давления, изменением состава и иными внутренними или внешними факторами.

В случае сегнетоэлектриков типа перовскита наиболее существенны предельные длинноволновые поперечные оптические нормальные колебания в центре зоны Бриллюэна (т.е. при $\vec{k} \rightarrow 0$, где \vec{k} - волновой вектор) или, короче, оптически активные колебания. Именно эти колебания ответственны за дипольный электрический момент в полярной фазе и создают основной вклад в инфракрасную поляризацию и диэлектрическую проницаемость (для сегнетоэлектриков типа $BaTiO_3$ в неполярной фазе таким является нормальное колебание Γ_{15} , которое, в основном, представляет собой противофазные смещения титана и кислородного октаэдра).

Не прибегая к детальному обсуждению классической динамической теории сегнетоэлектриков, которая достаточно хорошо и полно изложена во многих монографиях, обзорах и учебниках /61+65/, рассмотрим лишь некоторые вопросы, связанные с настоящей работой.

Кокреном /88/ для поперечной оптической моды колебаний в модели двухатомных кубических кристаллов определена силовая постоянная в гармоническом приближении в виде:

$$\bar{M}(\omega_{T0}^{\Gamma})^2 = R'_0 - \frac{4\pi(\epsilon_{\infty} + 2)(Z'e)^2}{9V}, \quad (2.29)$$

где индекс Γ указывает на гармоничность приближения, \bar{M} - приведенная масса ионов, ϵ_{∞} - диэлектрическая проницаемость, которая определяется поляризуемостью электронных оболочек отрицательных ионов, V - объем элементарной ячейки, R'_0 - приведенная силовая постоянная близкодействующих сил, $Z'e$ - эффективный заряд ионов. Второй член в правой стороне выражения представляет вклад далекодействующих дипольных сил.

Выражение (2.29) отражает фундаментально важный факт для

ионных кристаллов вообще и перовскитовых СЭ, в частности (наличие перенормировки частот оптических активных колебаний электрическим взаимодействием ионов). Это явление имеет самое непосредственное отношение к сегнетоэлектрическим ФП. Если учесть, что наличие $(\omega_{T0}^r) \rightarrow 0$ соответствует условию неустойчивости решетки, то очевидно, что наличие ФП в этих кристаллах определяется тонким балансом близкодействующих возвращающих сил и дальнедействующих смещающих сил.

В рамках гармонического приближения нет взаимодействия между фононами и все фононные частоты, включая ω_{T0}^r , являются независимыми от температуры. Однако концепция мягкой моды все же была развита, чтобы объяснить температурно-индуцированный СЭ переход. Первопричина явления заложена в ангармоничности движения структурных элементов реальных кристаллов.

Теория /89/ в первом приближении позволяет выразить частоту поперечной оптически активной моды в виде /90/:

$$\omega_{T0}^2 = (\omega_{T0}^r)^2 + \Delta^A, \quad ,$$

где ω_{T0} — действительно измеряемая частота колебаний, а Δ^A — сдвиг частоты вследствие ангармонизма колебаний. Δ^A меняется линейно с температурой в весьма широкой области и отклоняется от линейности при высоких и низких температурах. Таким образом, в теории мягкой моды постулируется, что $(\omega_{T0}^r)^2 < 0$, вследствие перекompенсации близкодействующих сил (характеризуемых R'_0) кулоновскими силами и решетка неустойчива в гармоническом приближении. Учет ангармонического характера движения вызывает перенормировку частот оптических активных нормальных колебаний и делает ω_{T0} реальным, следовательно, стабилизирует решетку.

Однако, как показано в /88, 91/ интересные свойства мягкой моды связаны не только с ангармонизмом колебаний, но и с низкими значениями $(\omega_{T0}^r)^2$. Более того, есть доказательства /92, 93/, что

величину dT_c/dp , в конечном счете, определяют изменения во взаимодействии сил в гармоническом приближении. Поскольку силовые постоянные зависят от давления, то под действием ГД меняется и ω_{T0}^r .

В теории динамики решетки наблюдаемая зависимость Кюри-Вейсса статической диэлектрической проницаемости в высокотемпературной параэлектрической фазе (I.I) связывается с размягчением сегнетоэлектрической моды ω_{T0} , согласно выражению

$$\omega_{T0}^2 = H(T - T_0) \quad (2.30)$$

Эти два выражения связаны через обобщенное соотношение Лиддана-Сакса-Теллера

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_\infty} = \prod_i \frac{(\omega_{LO})_i^2}{(\omega_{TO})_i^2} \quad (2.31)$$

В /88/ указано, что необходимо, чтобы частота одной моды стреми-лась к нулю при $T \rightarrow T_0$. В настоящее время это подтверждается во многих перовскитов, включая *SrTiO₃*/91, 94/, *KTaO₃*/94, 95, 96/, *PbTiO₃*/95/, *BaTiO₃*/97/. Выражение (2.31) можно переписать

$$\omega_{T0}^2(T) \cdot \epsilon(T) = \epsilon_\infty \left[\prod_i (\omega_{LO})_i^2 / \prod_i' (\omega_{TO})_i^2 \right] = G, \quad (2.32)$$

где \prod_i' является произведением всех поперечных оптических колебаний за исключением ω_{T0} , G - постоянная ($=HC_M$). Выражение (2.32) выполняется удовлетворительно в широком температурном интервале /94, 95, 97/.

Из соотношения Лиддана-Сакса-Теллера следует, что поскольку ϵ^{-1} в параэлектрической фазе линейно возрастает с давлением согласно эмпирическому выражению $\epsilon^{-1} = (p - p^*)/c^*$, то квадрат частоты мягкой моды также линейно возрастает с повышением ГД при $p > p_c$

$$\omega_{T0}^2 = \mathcal{F}(p - p^*), \quad (2.33)$$

где \mathcal{F} и p^* постоянные при данной температуре. Дальнейшее повыше-

ние ГД может привести к повышению близкодействующих сил в такой мере, что $\omega_{\tau 0}$ становится реальным и конечным при всех температурах (кристалл стабилен; СЭ фаза исчезает /91, 98, 99/).

Указанное повышение "жесткости" с ростом ГД, приводящее к росту $\omega_{\tau 0}$, можно объяснить следующим образом /90, 100/. Эффективная силовая постоянная возвращающей силы, пропорциональная $\omega_{\tau 0}^2$, зависит от разности между близкодействующими возвращающими силами, характеризующимися силовой постоянной R'_0 в выражении (2.29), и далекодействующими кулоновскими силами, играющими ведущую роль в переходе. Оба эти вклада возрастают с ростом ГД (с уменьшением постоянной решетки r), но близкодействующая сила растет быстрее ($\sim r^{-n}$, где $n \approx 10$), чем кулоновская ($\sim r^{-3}$), что и приводит к возрастанию $\omega_{\tau 0}$.

Указанная модель проверялась для случая фазового перехода $BaTiO_3$ при 290 К методами комбинационного и бриллюэновского рассеяний /101/. Если ГД уменьшает диэлектрическую проницаемость и увеличивает частоту мягкой моды, согласно

$$\left(\frac{\partial \ln \omega_{\tau 0}}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial p} \right)_T, \quad (2.34)$$

(где (2.34) получено дифференцируя (2.32) по давлению при постоянном G), то в бриллюэновском спектре это должно проявиться в увеличении частоты акустической моды ω_a , которая связана с мягкой модой пьезоэлектрическим взаимодействием, и уменьшении затухания Γ_a /102/. Оба эти эффекта действительно наблюдались в /101/.

С учетом (1.2) и (2.34), получим для зависимости $\omega_{\tau 0}$ от ГД выражение

$$\left(\frac{\partial \ln \omega_{\tau 0}}{\partial p} \right)_T = \frac{\epsilon}{2C^*} \quad (2.35)$$

Отсюда для мягкой моды можно получить параметр Грюнайзена $\rho_{\tau 0}$, легко определяемого экспериментально /32/:

$$\rho_{T_0} = - \left(\frac{\partial \ln \omega_{T_0}}{\partial \ln V} \right)_T = \frac{\epsilon}{2\alpha C^*}, \quad (2.36)$$

где $\alpha = -(\partial \ln V / \partial p)_T$ - объемная сжимаемость. Величины α и C^* являются слабыми функциями температуры в парафазе: для $SrTiO_3$ $\partial \ln \alpha / \partial T = +1,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ и $\partial \ln C^* / \partial T = -1,3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ по данным /32/, т.е. произведение αC^* можно считать практически не зависящим от T . Таким образом, температурная зависимость ρ_{T_0} фактически отражает зависимость диэлектрической проницаемости от температуры. Воспользовавшись законом Кюри-Вейсса для ϵ в ПЭ фазе, получим

$$\rho_{T_0} = \frac{C_W}{2\alpha C^*} \left(\frac{1}{T - T_0} \right) \approx \frac{\text{const}}{T - T_0}, \quad (2.37)$$

т.е. $\rho_{T_0} \rightarrow \infty$, при $T \rightarrow T_0$.

Как видно, тонкий баланс близко- и дальнедействующих сил в области ФП определяет большие изменения в частоте мягкой моды при небольших изменениях объема и, соответственно, приводит к большим изменениям значения параметра Грюнайзена.

Постоянная Кюри-Вейсса в динамической теории СЭ дается выражением /88/:

$$C_W = \frac{\nu P_S^2}{\nu H}, \quad (2.38)$$

где ν определяется выражением $\nu = \sum_i m_i u_i$, где m_i - масса и u_i - смещение i -того иона при кубическо-тетрагональном переходе. Однако оценка производной dC_W/dp для перовскитных СЭ затруднительна, поскольку неизвестно изменение величины ν под действием ГД.

ВЫВОДЫ

I. В первом приближении термодинамическое рассмотрение приводит к линейной зависимости температуры Кюри-Вейсса $T_0(p)$ (см. выр.

(2.14)) и к выражениям для параметров $C^* = const$ и $\rho \sim (T - T_0^{(0)})$ (выр. (2.21) и (2.22)).

2. Следуя построению термодинамического потенциала путем представления коэффициента α функцией ГД и T , в линейном приближении Хегенбартом получены для параметров C^* и ρ^* выражения (2.24) и (2.35), отображающие также (см. п. I) линейную зависимость от температуры параметра ρ^* и постоянство C^* , если пренебрегать зависимостью $C_W(\rho)$. Развитие данного подхода в работе /86/ приводит к универсальным (учитывается также концентрация примеси) выражениям для рассматриваемых параметров. Однако большое число подгоночных параметров не дает возможность выявить наглядно основные закономерности изменения параметров C^* и ρ^* .

3. Классическая динамическая теория (§ 2.2) дает общие представления о влиянии ГД на диэлектрические свойства СЭ кристаллов, в частности, на температурные сдвиги ФП. Показано, что на основе сравнительно легко получаемых экспериментальных данных можно определить параметр Грюнайзена для мягкой моды колебаний (выр. (2.36)).

Г Л А В А III

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ§ 3.1. Особенности технологии изготовления и требования
к исходным характеристикам исследуемых объектов

Экспериментальная проверка теоретических выводов осуществлялась на следующих системах сегнетоэлектрических твердых растворов: $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$, $(Pb_{1-x}, Sr_x)TiO_3$, $(Ba_{1-x}, Ca_x)TiO_3$, $(Ba_{1-x}, Pb_x)TiO_3$, $Ba(Ti_{1-x}, Zr_x)O_3$ и $Ba(Ti_{1-x}, Sn_x)O_3$. Эти системы выбраны с таким расчетом, чтобы были представлены твердые растворы как с четким, так и с размытым фазовым переходом, как с замещением катионов в подрешетке А, так и в В.

В настоящей работе исследовались поликристаллические сегнетоэлектрики, изготовленные в отделе синтеза НИИ ФТТ Латвийского государственного университета в соответствии с обычной двухстадийной керамической технологией/103, 104, 105/. Образцы изготавливались в форме дисков с диаметром 5 мм и толщиной около $0,3 \pm 0,5$ мм. Электроды наносились методом вжигания серебряной пасты.

Преследуя цель выявления концентрационных и температурных зависимостей диэлектрических свойств вещества при действии высокого ГД, к керамическим образцам предъявляется ряд требований, из которых основными являются: устранение присутствия посторонних фаз, воздушных пор и аморфных включений; обеспечение заданного среднего размера кристаллитов и достаточно плотной их упаковки. При выполнении этих требований керамический образец отличается от монокристалла в основном лишь тем, что будет макроскопически изотроп-

ным. Известно /103/, что при правильно поставленной обычной двухстадийной технологии полученная керамика со средним размером 5-20 мкм имеет хорошо воспроизводимые свойства, ее плотность составляет около 95% от теоретической.

Для контроля изготовленных образцов проводились следующие операции: проверка открытой пористости и влагопоглощения, определение плотности методом гидростатического взвешивания, определение величины пористости, измерения температурных зависимостей ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ при нормальном давлении на частоте 10 кГц и определение соответствующих величин ϵ_M , температуры фазового перехода, постоянной Кюри-Вейсса. В отдельных случаях проводился также рентгеновский фазовый анализ и исследование макроструктуры керамики (зернистость, соотношение кристаллической, аморфной и газовой фаз). Совокупность этих данных дополнена в некоторых случаях результатами других физических исследований на тех же образцах (например, дилатометрическим измерением). Такой подход позволял отобрать для измерений образцы с максимальной однородностью (5±25 мкм), достаточно четким фазовым переходом, минимальной пористостью (не более 0,1) и плотностью не менее 95% от теоретической.

Оптически прозрачная сегнетокерамика системы ЦТСЛ X/65/35, поликристаллические образцы соединения скандо-ниобата свинца изготовлены методом горячего прессования /105/ для более полного устранения объемной пористости, ведущей к оптическим потерям керамики. Использовали сырье, полученное по методу смешения окисей. Типичный режим горячего прессования: давление 200±300 кгс/см², температура 1170±1230°С, выдержка не менее 2 часов. Внутренние напряжения в образцах (после механической обработки) снимались отжигом при 800°С в течение 0,5 часа, т.е. материал был приведен в исходное термически деполяризованное (ТД) состояние.

Для создания особо плотной прозрачной керамики ЦТСЛ в неко-

торых случаях применялся метод изостатического горячего прессования /106/ на созданной нами камере спекания (рис.3.1). Исходный материал, синтезированный дважды по обычной керамической технологии в виде мелкодисперсного порошка с размером зерен 0,1-1 мкм, прессовался в таблетки I (усилие пресса 1 Т/см²; диаметр таблеток до 50 мм; просушка при 100°C продолжительностью 24 часа). Таблетки закладывались в камеру спекания б на подставку 3. Медленный начальный подъем температуры с помощью нагревательного элемента 4 (материал ОХ23Ю5ТА, ϕ 6 мм) сопровождается откачкой воздуха из камеры спекания через вентиль, создавая разрежение примерно 0,1 мм рт.ст. После достижения температуры синтеза $T \sim 1150 \div 1250^\circ\text{C}$ (в зависимости от состава керамики ЦТСЛ) и выдержки образца в течение 0,5 часа при этой температуре в вакуумных условиях (см. диаграмму рис.3.2), в камеру спекания подается кислород под макси-

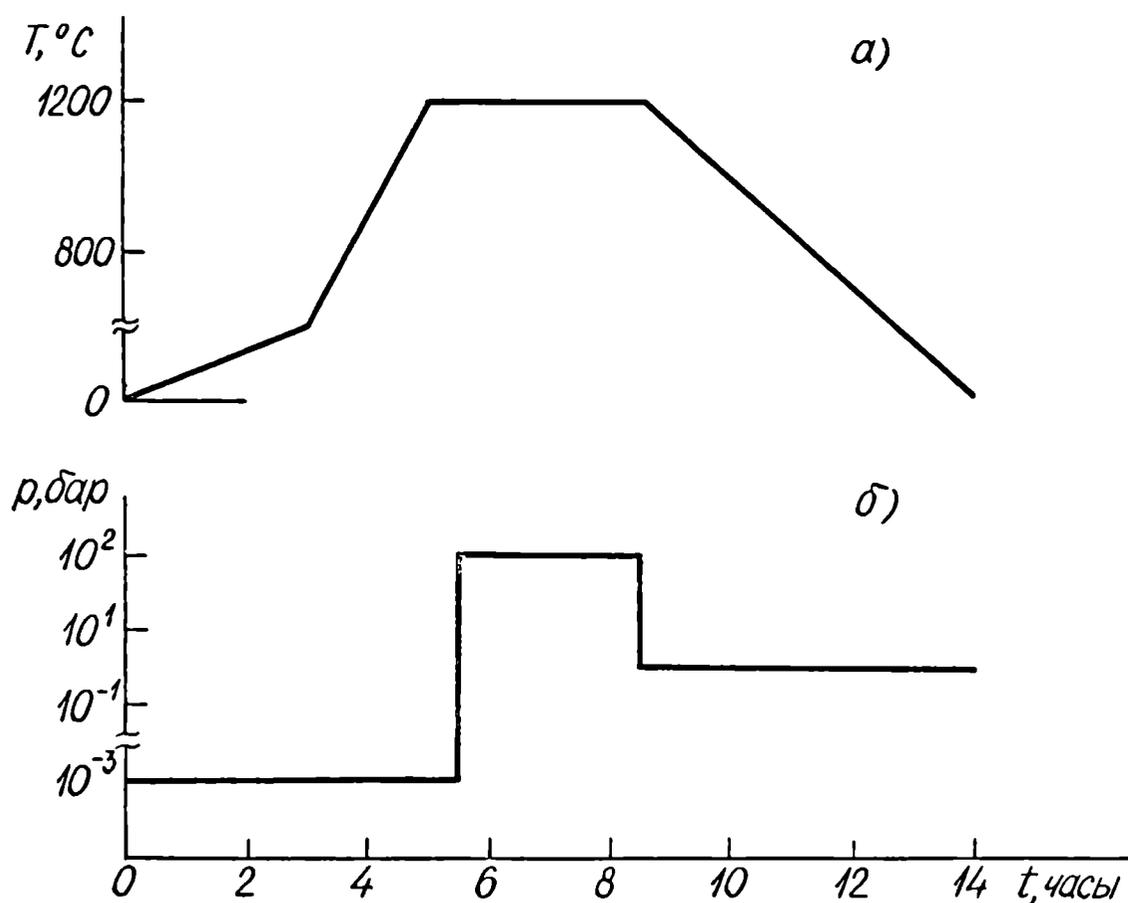


Рис.3.2. Кривые изменения температуры (а) и газового давления (б) от времени обжига в камере изостатического прессования.

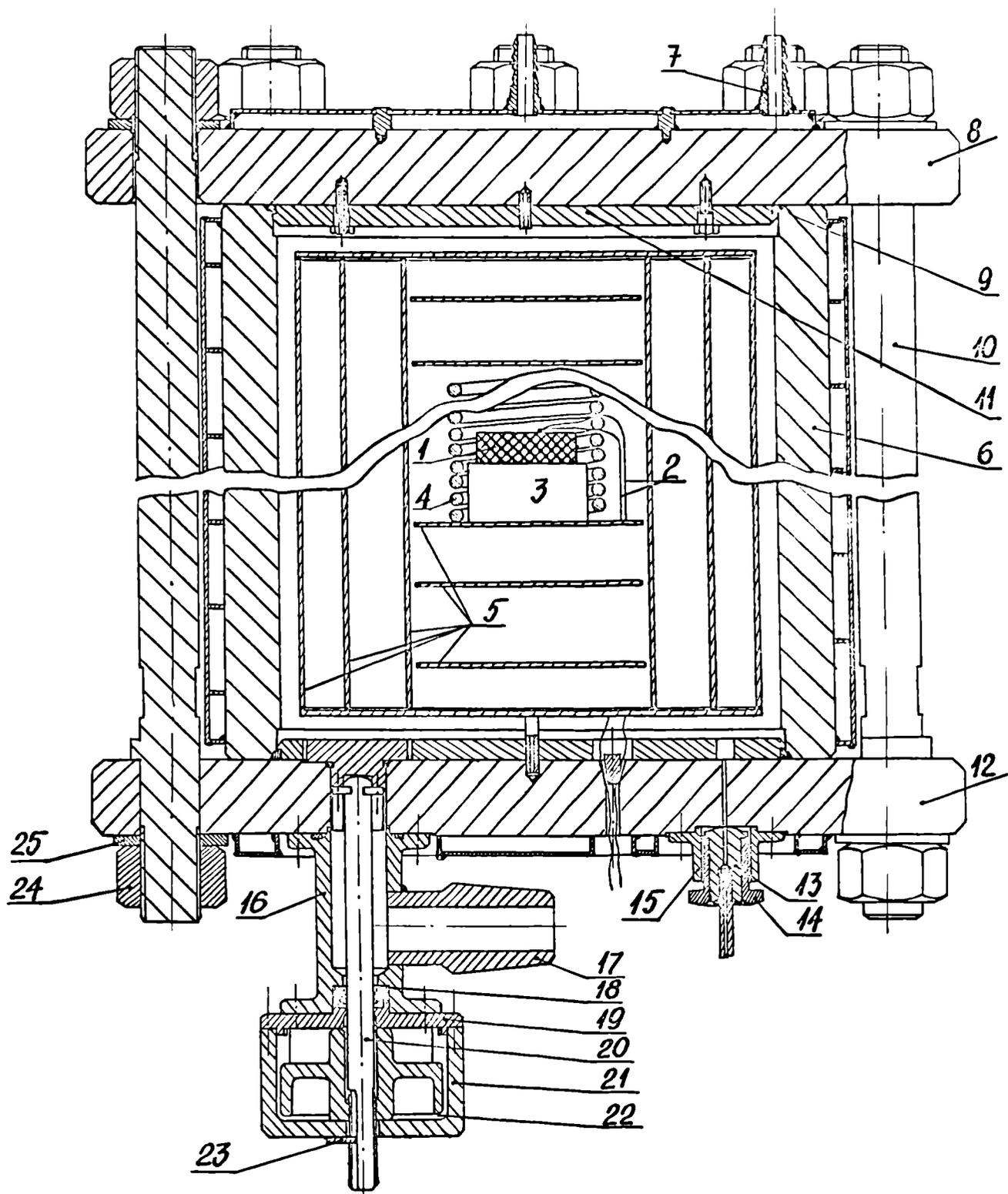


Рис.3.1. Камера изостатического прессования прозрачной сегнетокерамики. Основные узлы: 1 - образец; 2 - термопара; 3 - корундовая подставка; 4 - нагревательный элемент; 5 - тепловые экраны; 6 - корпус камеры; 7÷12 - детали камеры ГД; 13÷15 - штуцер газового компрессора; 16+23 - детали вентиля вакуумной откачки.

мальным давлением $p \sim 100$ бар для более полного уплотнения и спекания зерен образца.

После соответствующей выдержки образца в условиях всестороннего давления и при температуре синтеза давление снималось и образец медленно охлаждался до комнатной температуры. Светопропускание полученной керамики достигало 70% на толщину образца 1 мм.

Из-за случайного характера влияния различных технологических факторов на физические свойства исследуемых образцов и для получения достоверной информации о их количественных характеристиках, использовался также статистический набор получаемых экспериментальных данных с последующим усреднением. В этой связи для каждого состава и концентрации СТГ были исследованы 2÷3 качественных образца различных технологических партий изготовления. Приведенные ниже результаты представляют собой усредненные значения параметров диэлектрических свойств в условиях ГД. Из-за влияния технологических факторов в целом наблюдался следующий разброс определяемых величин $\Delta C^*/C^* \approx 5\div 8\%$, $\Delta p^*/p \approx 5\div 7\%$, $\Delta(dT_c/dp) \approx 0,5\div 0,8$ К.кбар⁻¹.

§ 3.2. Измерительная установка для исследования зависимости диэлектрической проницаемости от гидростатического давления и температуры

Нами использовалась экспериментальная установка, блок-схема которой представлена на рис.3.3. Комплекс приборов, служащих для получения и измерения величины ГД (блок 5), создан на базе установки высокого давления УВД-15000 (рис.3.4), которая дает возможность создать ГД до 15 кбар и измерять его манганиновым манометром сопротивления (100 Ом) с точностью ± 15 бар. Основным узлом установки является мультипликатор 6 (рис.3.4) с помощью которого

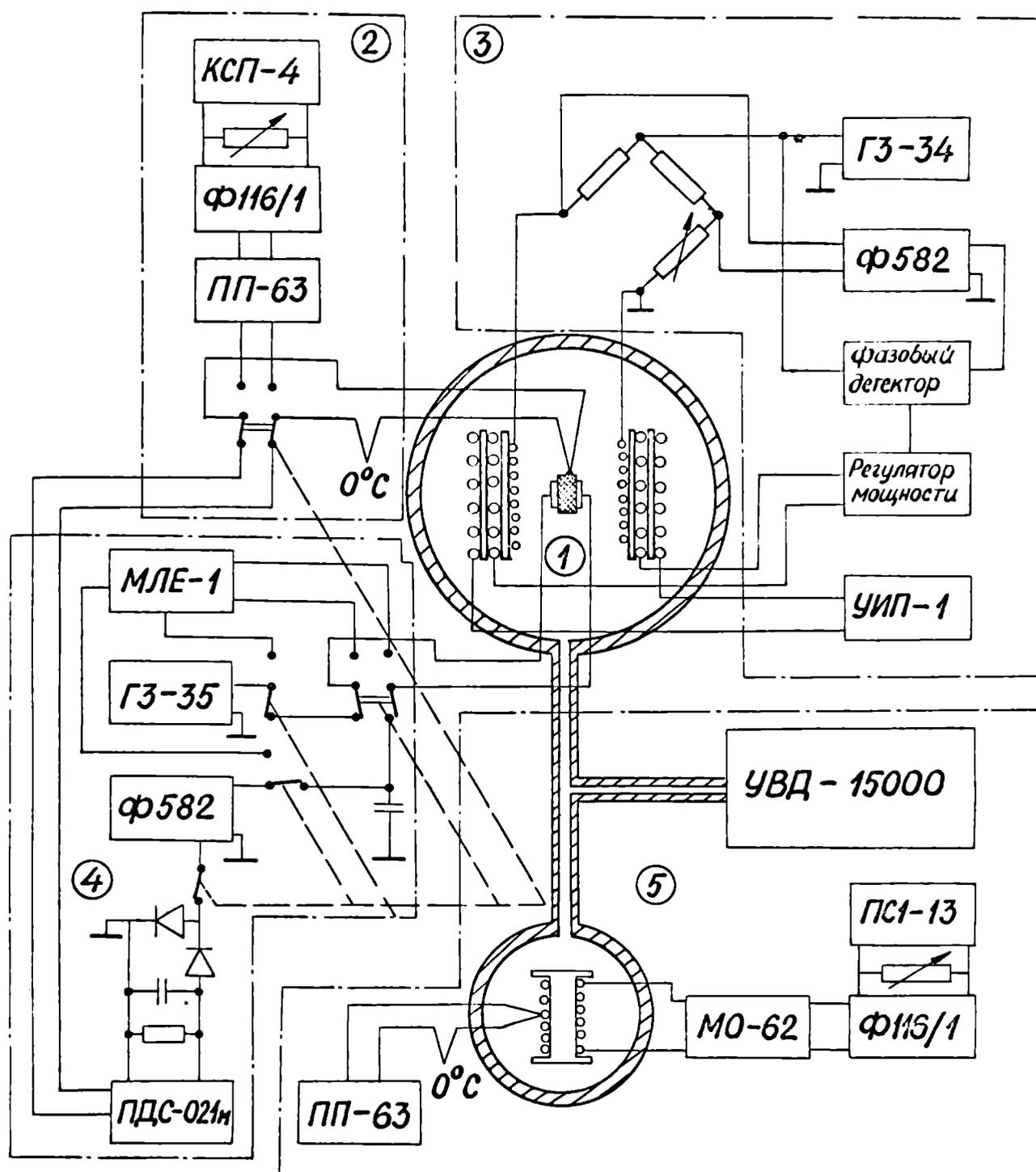


Рис.3.3. Блоксхема измерительной установки для исследования диэлектрической проницаемости под влиянием ГД и температуры. 1 – рабочая камера ГД; 2 – блок для измерения температуры образца; 3 – терморегулирующее устройство; 4 – блок для измерения ϵ в слабом электрическом поле в статическом или динамическом температурном режимах; 5 – установка для создания высокого ГД.

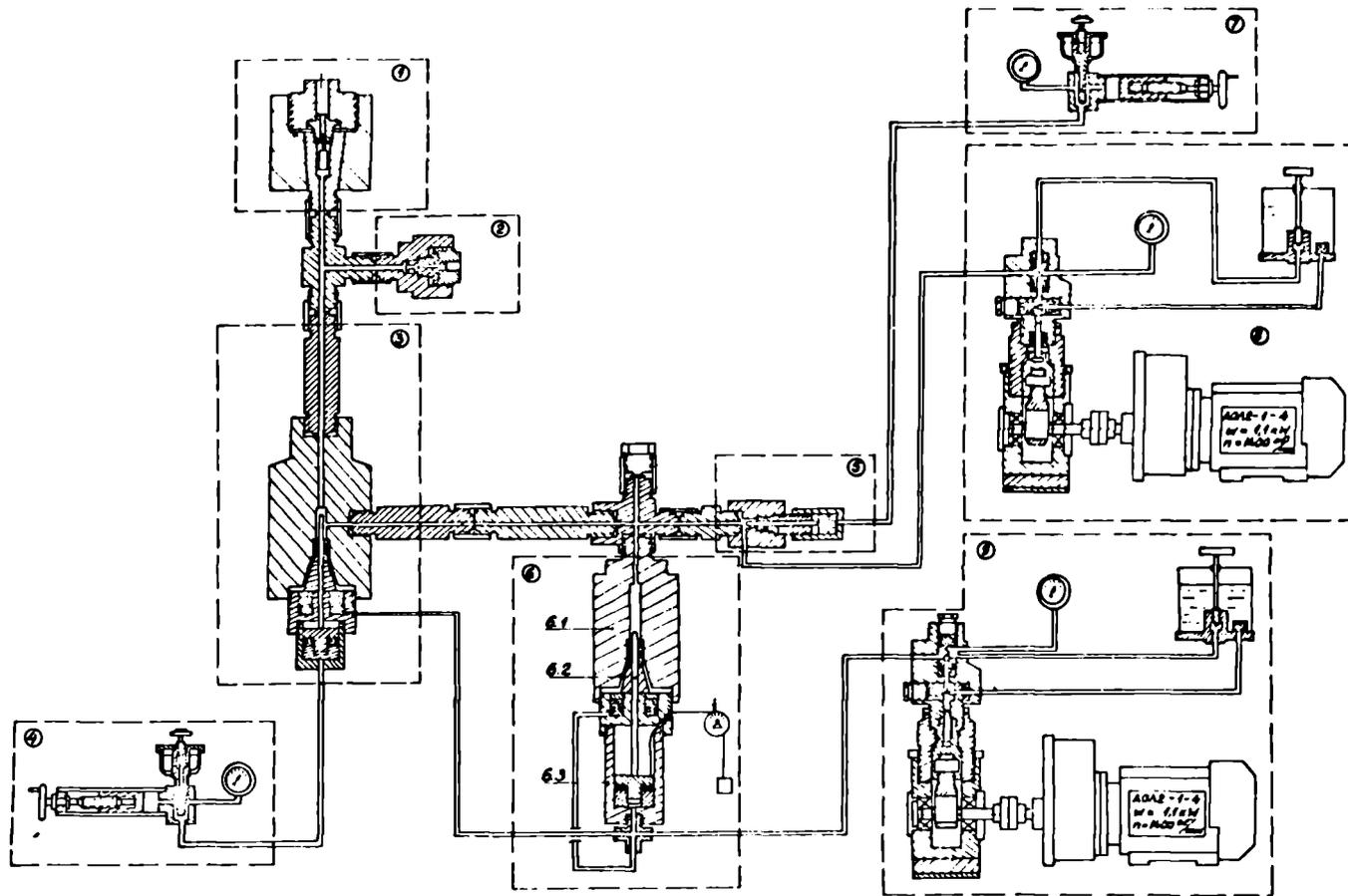


Рис.3.4. Принципиальная схема установки высокого давления. 1 - рабочая камера ГД; 2 - камера манганинового манометра сопротивления; 3 и 5 - гидравлические вентили; 4 и 7 - ручные прессы; 6 - мультипликатор; 6.1 и 6.3 - цилиндры высокого и низкого давления; 6.2 - шток; 8 - насос предварительного давления; 9 - насос низкого давления.

предварительное давление, созданное насосом 8 (порядка 1-3 кбар), доводится до необходимой величины посредством штока 6.2, на который подается давление с насоса 9. Высокое давление таким образом заполняет рабочую камеру 1, камеру манганинового манометра сопротивления 2, гидравлический вентиль 3 и цилиндр высокого давления мультипликатора 6.1. Для плавного изменения давления в пределах 200 бар в окрестности любого давления, полученного при помощи УДВ-15000, к нижнему цилиндру мультипликатора подключен ручной пресс (на рис.3.4 не показан). Сопротивление манганинового манометра (блок 5 на рис.3.3) измеряется мостом постоянного тока МО-62. Нулевым индикатором служит микровольт-микроамперметр Ф116/1, связанный с автоматическим самопишущим потенциометром ПСИ-13, контролирующим стабильность давления в процессе эксперимента. Точность измерения сопротивления $\pm 0,001$ Ом. Манганиновый манометр сопротивления расположен в отдельной камере (рис.3.4), чтобы исключить воздействие температуры. При необходимости камеру манганинового манометра возможно термостатировать. Для контроля температуры датчика ГД в непосредственной близости от манганиновой катушки установлена хромель-алюмелевая термопара. Таким образом, манганиновый манометр можно применять для измерения давления и при температурах выше комнатных, если ввести поправку на влияние температуры, используя данные /107/. Манганиновый манометр был изготовлен и градуирован в Всесоюзном научно-исследовательском институте физико-технических и радиотехнических измерений (ВНИИФТРИ).

При данной градуировке давление рассчитывается по зависимости:

$$p = m \left(\frac{\Delta R}{R_0} \right) + n \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2, \quad (3.1)$$

где p - давление в барах; m и n - константы, которые находят по методу наименьших квадратов по результатам градуировки каждой ка-

тушки; R_0 – сопротивление манганинового манометра при атмосферном давлении; ΔR – приращение сопротивления манометра при изменении давления на величину Δp . Для используемого нами манометра: $n = 400400$; $n = 63000$; $R_0 = 98,066 \text{ Ом}$. Погрешность этого уравнения при давлениях до трех кбар не превышает 1% /108/.

Рабочая камера высокого давления I и камера манганинового манометра 2 (рис.3.4) изготовлены из стали 45 ХНМФА и закалены до твердости НРС 46-48. В основу конструкций камер легли данные работы /109/. Держатель образцов для измерения диэлектрических свойств изображен на рис.3.5. Образец зажат между контактом I4 и основанием держателя образца II, изготовленного из латуни. На

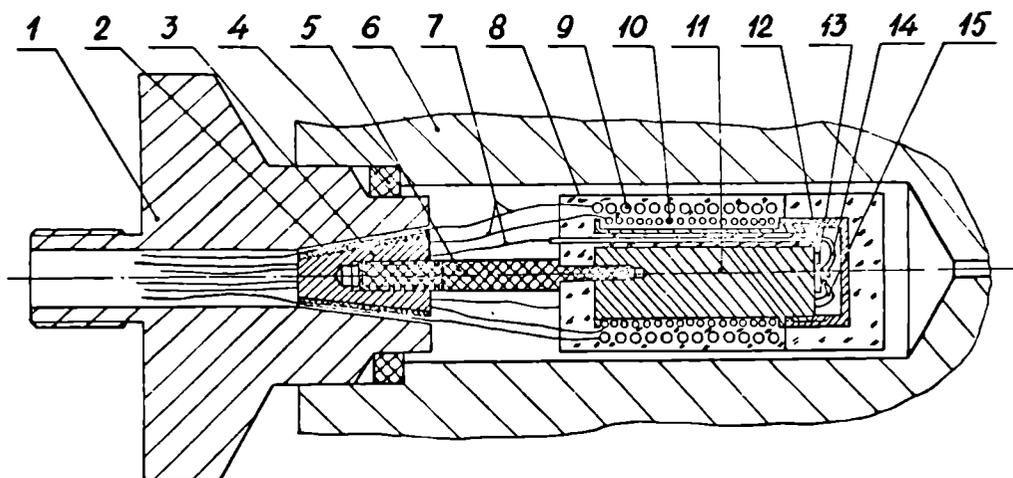


Рис.3.5. Держатель образцов. I – затвор-электроввод; 2 – изолирующая прокладка; 3 – уплотняющий конус; 4 – уплотнение; 5 – стержень; 6 – корпус камеры ГД; 7 – провода; 8 – тепло- и электроизоляция; 9 – нагревательный элемент; 10 – термометр сопротивления; II – основание; 12 – колпачек; 13 – образец; 14 – контакт; 15 – термопара.

изолированный слюдой корпус держателя намотан регулирующий термометр сопротивления 10 (никель диаметром 0,1 мм и сопротивлением $R = 50 \text{ Ом}$); после повторной изоляции слюдой намотана нагревательная обмотка 9 (нихром – диаметр 0,1 мм; $R = 450 \text{ Ом}$), связанная с терморегулирующим блоком. Кроме того, имеется вспомогательная нагревательная обмотка (на рис.3.5. не показана), выполненная из

нихрома (ϕ 0,1 мм; $R = 500 \text{ Ом}$). Выводы измерительных проводов 7, уложенные в пазы конусной уплотняющей прокладки 2 из катленита, проводятся через затвор I и уплотняются при запрессовке конуса 3 в корпус затвора по методике /II0/. Изменение емкости электровыводов в зависимости от ГД составляет менее 1% во всем интервале давлений и при расчете диэлектрической проницаемости не учитывалось.

В качестве рабочей жидкости при комнатной температуре и выше использовалось кремнийорганическая жидкость ПЭС-В2 (силиконовое масло). Масло такого типа при комнатной температуре не затвердевает вплоть до 15 кбар, таким образом не нарушая условия гидростатичности в процессе эксперимента /III/. Для повышения гидростатичности в условиях пониженных температур, мы пользовались методикой, предложенной в /II2/.

Емкость образца определяется мостом переменного тока МЛЕ-I; в качестве нуль-индикатора используется прибор Ф582 (блок 4 на рис.3.3). Питание измерительной схемы обеспечивается генератором сигналов ГЗ-35 на частоте 10 кГц. Напряжение на образце не превышает $2 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$. Точность измерения емкости до 1%. Кроме того, имеется возможность записать кривые $\epsilon(T)$ при фиксированных ГД на двухкоординатном самопишущем потенциометре ПДС-02Im; это позволяет исследовать также временные зависимости изменения диэлектрической проницаемости при наложении и сбросе ГД.

Температура в интервале $-100 \div +350^\circ\text{C}$ стабилизируется с точностью $\pm 0,2^\circ\text{C}$ терморегулирующим устройством (блок 3 на рис.3.3), описание которого дано в работе /II3/. Максимальная электрическая мощность регулирующего нагревателя - 75 Вт, вспомогательного - 150 Вт.

Температура образца регистрируется хромель-алюмелевой термопарой, находящейся в непосредственной близости от образца, с точ-

ностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Зависимостью термо-э.д.с. хромель-алюмелевой термопары от ГД в интервале применяемых давлений и температур можно пренебречь /II4/. Термо-э.д.с. измеряется потенциометром ПП-63 (блок 2 на рис.3.3); в качестве нуль-индикатора применяется микровольт-микроамперметр ФП6/1, связанный с автоматическим самопишущим потенциометром КСП-4 для контроля установления температуры.

Температурные зависимости $\varepsilon(T)$ при различных ГД снимались в режиме охлаждения, стабилизируя температуру при каждом измерении не менее 2÷3 минуты. ГД на образец прикладывалось в параэлектрической фазе. Имели место отдельные отступления от такого режима эксперимента, обусловленные необходимостью выявления дополнительного максимума, который появляется на зависимостях $\varepsilon(T)$ для некоторых СЭ сложного состава, если проводить нагрев образца после предварительной поляризации в электрическом поле. В таких случаях зависимости $\varepsilon(T)$ при различных ГД снимались с постоянной скоростью нагрева 4 К в минуту.

§ 3.3. Проверка выполнения закона Кюри-Вейсса для СТР при воздействии гидростатического давления

В работе /29/ было показано, что существенное значение для уверенного определения параметров закона Кюри-Вейсса имеет правильный выбор ширины температурного интервала $\Delta T = T - T_0$, в котором измеряется зависимость $\varepsilon(T)$. Обычно величины C_N , T_0 находятся по результатам измерений $\varepsilon(T)$ при постоянном давлении в области температур, непосредственно примыкающей к фазовому переходу. Однако именно в этой области в результате размытия ФП часто наблюдаются отклонения от закона Кюри-Вейсса. Так, при исследовании поликристаллических сегнетоэлектриков ряда $(Ba, Sr)TiO_3$ ширина области ФП достигает $10\div 20^\circ\text{C}$ при нормальном давлении. В условиях ГД

степень размытия ФП для СТР типа перовскита существенно увеличивается (см., например /40, 42/, рис. I.1). Следовательно, для строгого определения параметров закона Кюри-Вейсса в условиях гидростатического давления обязательно проведение измерений в широком диапазоне температур на достаточном удалении от области ФП, т.е. в области существования истинной парафазы. Однако решение этой задачи связано с большими техническими трудностями, так как возрастание с температурой электропроводности вещества влечет за собой необходимость использования высокочастотной техники.

В настоящем параграфе развивается возможность определения величины сдвига температуры Кюри-Вейсса под действием ГД по изменению диэлектрической проницаемости в парафазе при постоянной температуре $T > T_0^{(0)}$. Описан правильный выбор температурного интервала и области ГД, где не нарушаются основные закономерности, определяемые действием обобщенного закона Кюри-Вейсса, в котором предполагается независимость постоянных C_W и ϵ_L от величины ГД, т.е. $C_W = C_W^{(0)}$ и $\epsilon_L = \epsilon_L^{(0)}$.

При нормальном давлении обобщенный закон Кюри-Вейсса записывается в форме:

$$\epsilon = \epsilon_L^{(0)} + \frac{C_W^{(0)}}{T - T_0^{(0)}} \quad (3.2)$$

Здесь $\epsilon_L^{(0)}$ - константа, не зависящая также от температуры. Среднее значение $\epsilon_L^{(0)}$ для исследуемых составов по данным работы /29/ составляет 35 ± 15 . При воздействии на образец ГД в условиях $T = const$ диэлектрическая проницаемость и температура Кюри-Вейсса соответственно снижаются ($\epsilon_p < \epsilon$; $T_0 < T_0^{(0)}$):

$$\epsilon_p = \epsilon_L^{(0)} + \frac{C_W^{(0)}}{T - T_0} \quad (3.3)$$

Из выражений (3.2) и (3.3) при некоторой $T > T_0^{(0)}$, исключая постоянную $C_W^{(0)} = const$, получаем:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_p}{\varepsilon - \varepsilon_L^{(0)}} (T - T_0) = T_0^{(0)} - T_0 \quad (3.4)$$

Путем несложных преобразований далее получаем:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_p}{\varepsilon_p - \varepsilon_L^{(0)}} (T - T_0^{(0)}) = T_0^{(0)} - T_0, \quad (3.5)$$

Правая часть выражения представляет собой сдвиг температуры Кюри-Вейсса, величина которого зависит от давления, но не должна зависеть от температуры, при которой определяется ε и ε_p , коль скоро правомерно основное выражение (3.2) и сделанные нами допущения $C_W, \varepsilon_L = const$. В области температур, где закон Кюри-Вейсса не выполняется, правая часть выражения (3.5), естественно, не имеет четкого физического смысла.

На рис.3.6 представлена зависимость левой части выражения (3.5) от разности температуры $(T - T_0^{(0)})$ для образца СТР $(Ba_{0.35}, Sr_{0.65})TiO_3$ при разных ГД. Для температуры $T_0^{(0)}$ мы использовали данные работы /80/. Из представленного графика видно: 1) с ростом ГД и прогрессирующим увеличением размытия ФП, как следствие (отражено на данном рис.3.6) появляется отклонение от закона Кюри-Вейсса, достигая для данного образца интервала 35÷40 градусов при давлениях порядка 1,5 кбар; 2) сделанные допущения о неизменности постоянной Кюри-Вейсса в пределах ошибок справедливы лишь в области сравнительно небольших ГД (1÷1,5 кбар в зависимости от состава).

Используя выражение (3.5), можно определить начальный сдвиг температуры Кюри-Вейсса под действием сравнительно небольших ГД для интересующих нас образцов систем СТР, зная только изменение диэлектрической проницаемости под действием ГД в области парафазы на достаточном удалении от $T_0^{(0)}$. Для иллюстрации данной методики представим результат нашей работы /115/ - концентрационную зависимость dT_0/dp для системы СТР $(Ba, Sr)TiO_3$ (рис.3.7). Как видно,

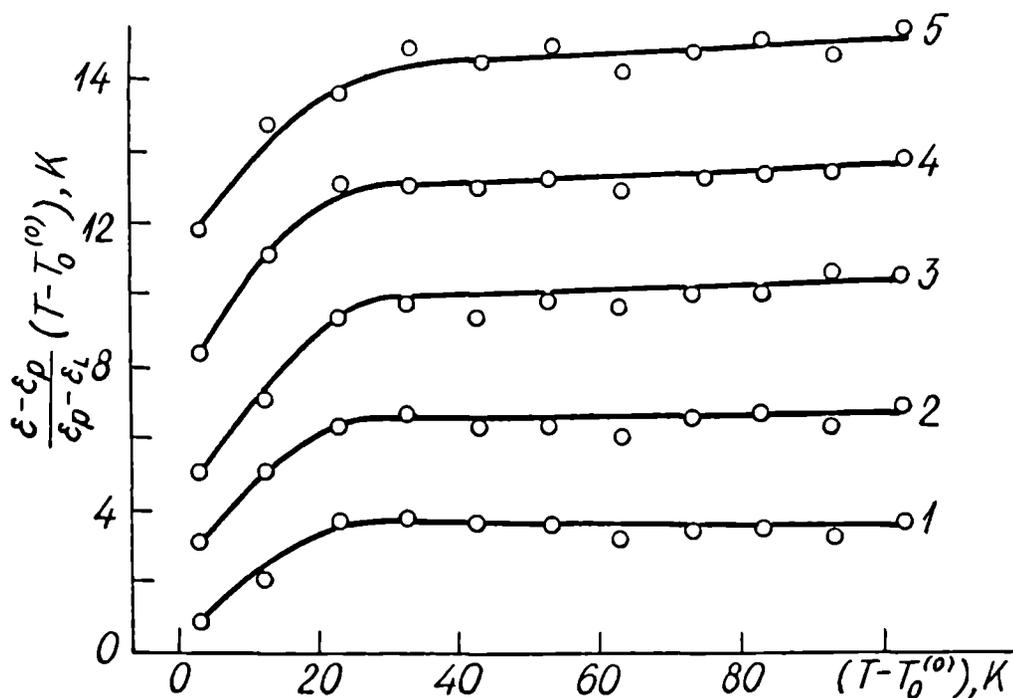


Рис.3.6. Зависимость левой части выражения (3.5) от разности температур $(T - T_0^{(0)})$ для СТР $(Ba_{0.35}, Sr_{0.65})TiO_3$ при различных ГД: 1 - 0,5; 2 - 1,0; 3 - 1,5; 4 - 2,0; 5 - 2,5 кбар.

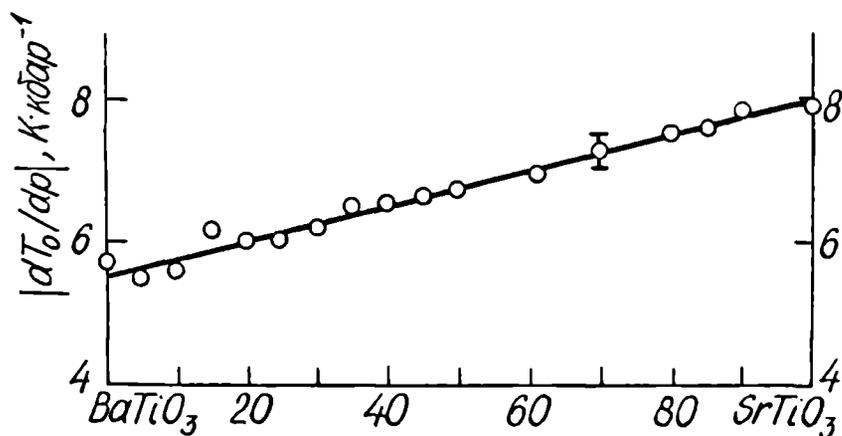


Рис.3.7. Зависимость $|dT_0/dp|$ от процентного содержания титаната стронция в твердом растворе $(Ba, Sr)TiO_3$.

в рамках нашей методики $SrTiO_3$ и твердые растворы с содержанием титаната стронция более 90 мол.% ведут себя подобно обычными сегнетоэлектриками ряда $(Ba, Sr)TiO_3$, не отражая роль квантовых эффектов при низких температурах, зафиксированных в работах /22, 37, 38/.

§ 3.4. Особенности определения параметров закона типа Кюри-Вейсса для гидростатического давления

Далее коснемся некоторых особенностей методики определения параметров C^* и ρ^* . Очевидно, что для уверенного определения этих параметров необходим по возможности широкий диапазон ГД. Это требование, главным образом, вызвано тем обстоятельством, что вблизи давления, индуцирующего сегнетоэлектрический фазовый переход - ρ_c , на зависимостях $\varepsilon^{-1}(\rho)$ наблюдается отступление от соотношения (I.2). Область давлений $(\rho - \rho_c)$, в которой (I.2) не выполняется, достигает $4 \div 6$ кбар для монокристаллического $BaTiO_3$ /I0/. Для СТР этот интервал может быть еще больше, например, для СТР $(Ba_{0.8}, Sr_{0.2})TiO_3$ нами наблюдалось отступление от (I.2) в пределах $7 \div 9$ кбар (рис.3.8.б).

Отметим, что в /I/ пренебрежением этого обстоятельства объясняются расхождения в значениях величин C^* и ρ^* при одинаковой температуре, которые были получены разными авторами.

По нашему мнению, не располагая установкой ГД, генерирующей давление порядка $30 \div 50$ кбар (как в нашем случае), четкое определение параметров C^* и ρ при определенной температуре возможно только, если проводить измерения при температурах $T > T_0^{(0)} + \Delta T$, где ΔT не менее $70 \div 100$ градусов. На рис.3.8.б показано, что для СТР $(Ba_{0.8}, Sr_{0.2})TiO_3$ обратная диэлектрическая проницаемость ε^{-1} является линейной зависимостью давления ρ в области ГД $0 \div 10$ кбар, измеряя при температурах выше 140°C ($\Delta T \geq 72$ град).

При определении концентрационных зависимостей параметров C^* и ρ^* для целой системы СТР большое значение имеет выбор температуры измерения, ибо в далекой парафазе сильно уменьшается зависимость диэлектрической проницаемости от ГД, при повышенных температурах увеличивается электропроводность и, следовательно, увели-

чивается возможность экспериментальных ошибок. Для того, чтобы, с одной стороны, охватить по возможности широкий диапазон твердых растворов исследуемых систем СТР, а с другой, — учитывая возможности экспериментальной установки (использование мостовых методов измерения не правомерно при потерях, достигающих 40÷50%), нами для вышеупомянутых систем классических твердых растворов была выбрана температура измерения диэлектрических свойств под влиянием ГД, равная $T = 473$ К. При таком выборе температуры исследований диэлектрические потери для всех образцов данных систем не превышали 10–15%, а также в пределах ошибки не наблюдалось отступление зависимостей $\epsilon^{-1}(p)$ от соотношения (I.2).

В некоторых случаях для оценки величин изменений параметров

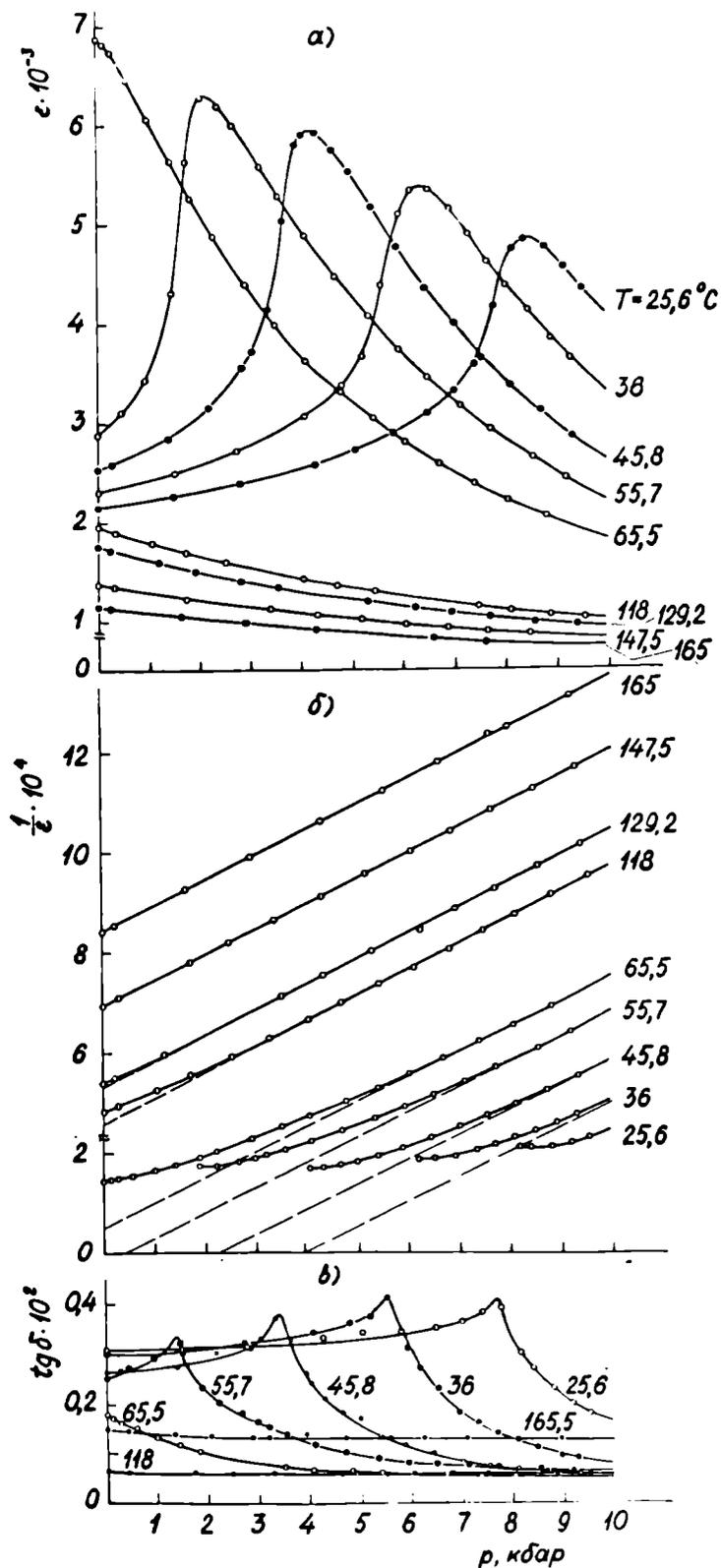


Рис.3.8. Зависимости $\epsilon(p)$, $\epsilon^{-1}(p)$ и $\text{tg} \delta(p)$ при разных температурах для СТР $(\text{Ba}_{0,8}, \text{Sr}_{0,2})\text{TiO}_3$.

C^* и p^* от температуры (dC^*/dT и dp^*/dT , соответственно) зависимость $\varepsilon(p)$ снималась при разных температурах. Как правило, температура, при которой проводились измерения была выше температуры Кюри-Вейсса примерно на 70 ± 100 градусов.

ВЫВОДЫ

1. Образцам сегнетоэлектрических твердых растворов исследуемых нами систем $(Ba, Sr)TiO_3$, $(Pb, Sr)TiO_3$, $(Ba, Ca)TiO_3$, $(Pb, Ba)TiO_3$, $Ba(Ti, Zr)O_3$ и $Ba(Ti, Sn)O_3$, изготовленным в соответствии с обычной двухстадийной керамической технологией предъявляется ряд жестких требований. Оптически прозрачная сегнетокерамика системы ЦТСЛ X/65/35 и поликристаллические образцы соединений $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ и $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ изготовлены методом горячего прессования. Для создания особо плотной прозрачной керамики ЦТСЛ в отдельных случаях использовался метод изостатического горячего прессования на сконструированной нами камере спекания.

2. Измерительный комплекс для исследования зависимости диэлектрической проницаемости от гидростатического давления и температуры создана нами на базе установки высокого давления УВД-15000. Основные параметры измерительной установки: предел ГД - 0 ± 15 кбар; точность измерения ГД ± 15 бар; интервал термостабилизации $-100 \div +350^\circ C$ с точностью $\pm 0,2^\circ C$; точность измерения емкости не хуже 1%. Рабочий объем камеры ГД - 50 см^3 .

3. На примере системы твердых растворов $(Ba, Sr)TiO_3$ показано, что зависимость постоянной Кюри-Вейсса $C_W(p)$ проявляется уже при сравнительно малых ГД. Для области ГД, в которой C_W можно считать постоянной, предложен способ определения начального сдвига температуры Кюри-Вейсса T_0 под действием ГД, по изменению диэлектрической проницаемости в парафазе при постоянной температуре

$T > T_0^{(0)} + \Delta T$, где ΔT зависит от степени размытия ФП.

4. Установлено, что четкое определение параметров C^* и ρ^* при ограниченном диапазоне ГД ($p \leq 15$ кбар) возможно, если проводить измерения при $T > T_0^{(0)} + \Delta T$, где ΔT не менее $70 \div 100$ град. Для измерения концентрационных зависимостей параметров C^* и ρ^* исследуемых "простых" СТР нами была выбрана температура измерения $T = 473$ К.

Г Л А В А IV

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ДИ-
ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО
ДАВЛЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ ПРОСТЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА $(Ba, Sr)TiO_3$,
 $(Pb, Sr)TiO_3$, $(Ba, Ca)TiO_3$, $(Ba, Pb)TiO_3$, $Ba(Ti, Zr)O_3$ и
 $Ba(Ti, Sn)O_3$

§ 4.1. Сдвиг температуры фазового перехода под действием
гидростатического давления

Величины сдвига температуры ФП под действием ГД для поли-
кристаллических образцов исследуемых систем определялась по мак-
симальному значению диэлектрической проницаемости (т.е. в темпе-
ратурной точке, где $d\epsilon/dT = 0$). Типичные кривые зависимости ди-
электрической проницаемости от температуры при различных прило-
женных ГД для некоторых образцов систем $(Ba, Sr)TiO_3$, $(Pb, Sr)TiO_3$,
 $(Ba, Ca)TiO_3$, $(Ba, Pb)TiO_3$, $Ba(Ti, Zr)O_3$ и $Ba(Ti, Sn)O_3$ представлены
на рис.4.1-3.

Фазовые переходы в СТР с замещением катионов в подрешетке В
отличаются более выраженной степенью размытия (рис.4.3), что за-
трудняет четкое определение величины сдвига ФП.

В области использованных нами ГД ($p \leq 12$ кбар) температура
ФП линейно сдвигается с повышением ГД в сторону низких температур
(см., например $T_C(p)$ для ряда образцов СТР исследуемых систем на
рис.4.4 и 4.5). Нелинейная зависимость температуры ФП $T_C(p)$, сле-
дующая из литературного обзора (§ I.1) и прогнозируемая вырази-
ем (4.29) (см. § 4.4), как уже ожидалось, не проявляется ввиду ма-
лого интервала прилагаемых ГД.

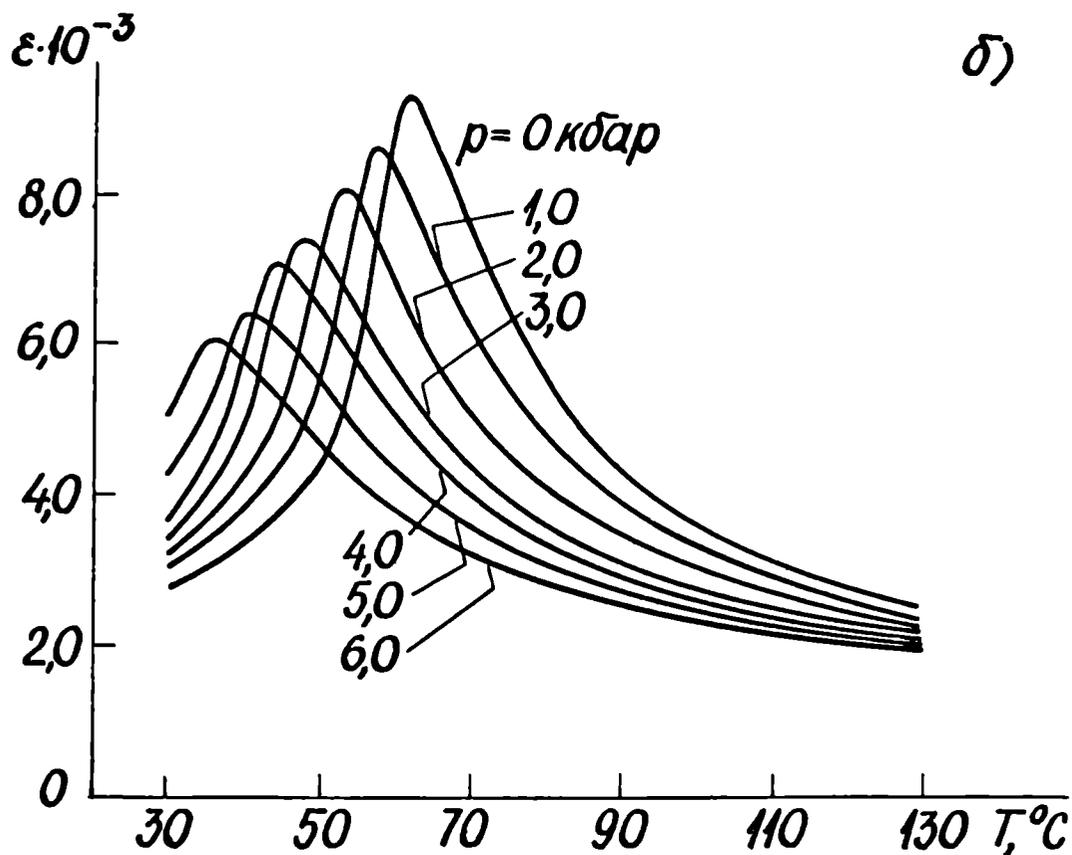
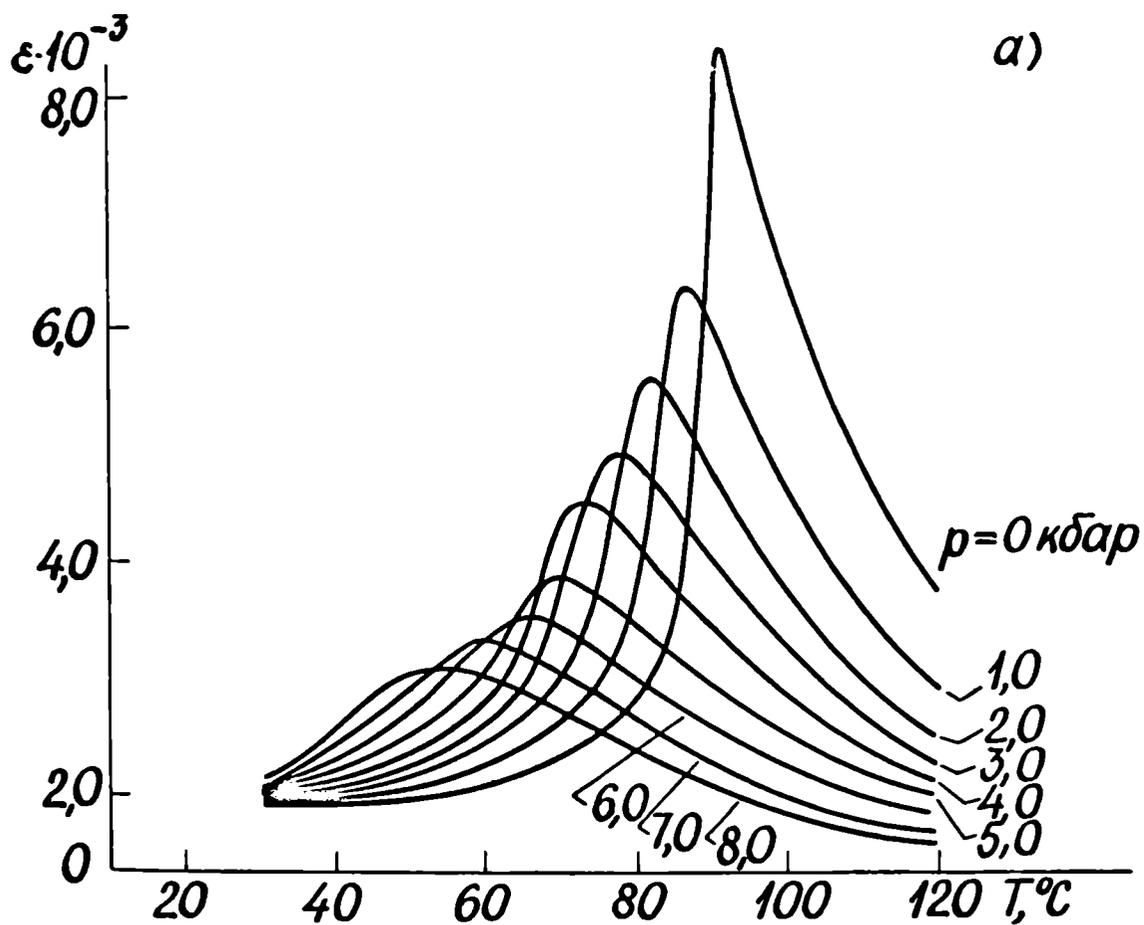


Рис.4.1. Зависимости $\varepsilon(T)$ при различных ГД для СТР $(Ba_{0.9}, Sr_{0.1})TiO_3$ (а) и $(Pb_{0.4}, Sr_{0.6})TiO_3$ (б).

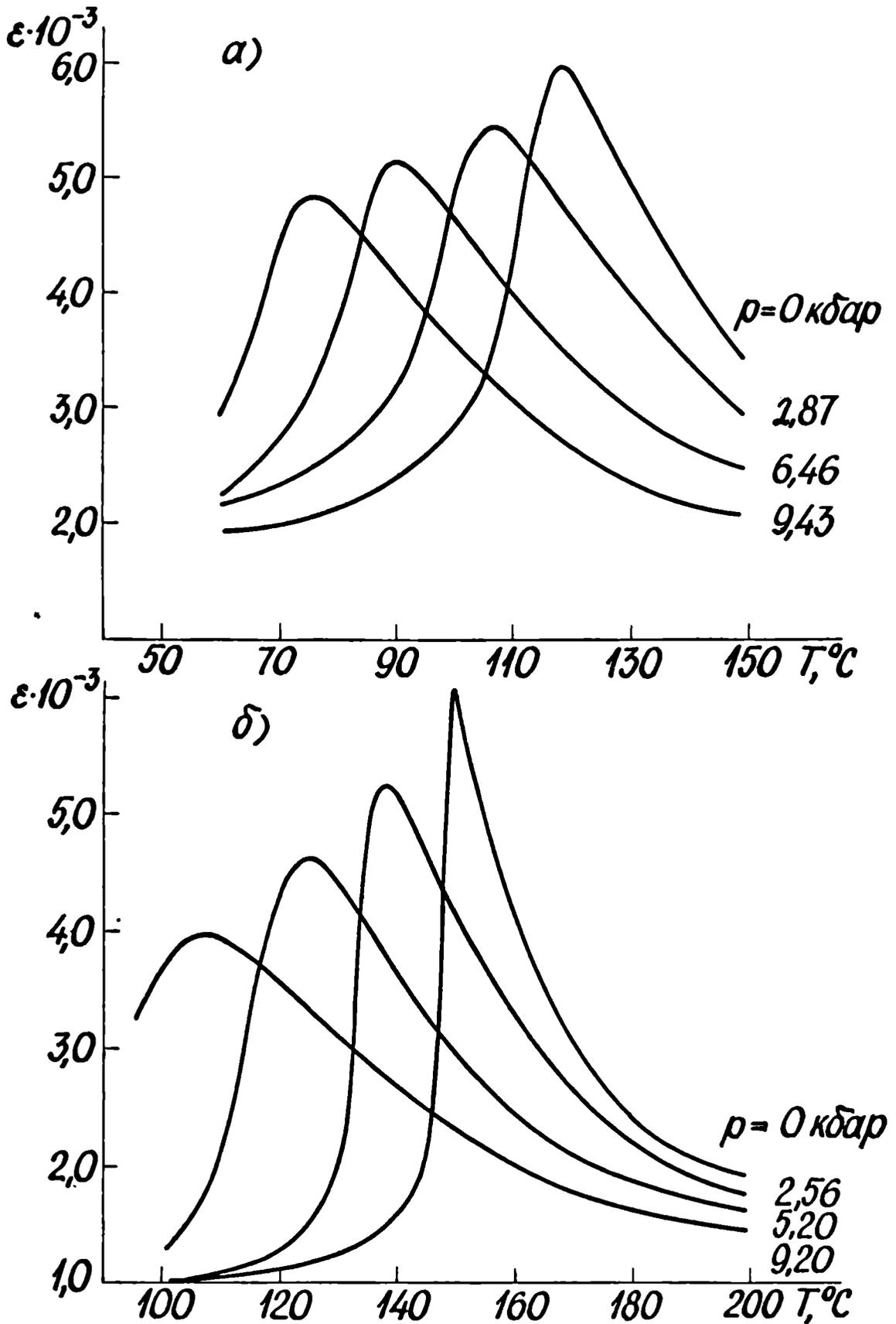


Рис.4.2. Зависимости $\epsilon(T)$ при различных ГД для СТР $(\text{Ba}_{0.95}, \text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$ (а) и $(\text{Ba}_{0.95}, \text{Pb}_{0.05})\text{TiO}_3$ (б).

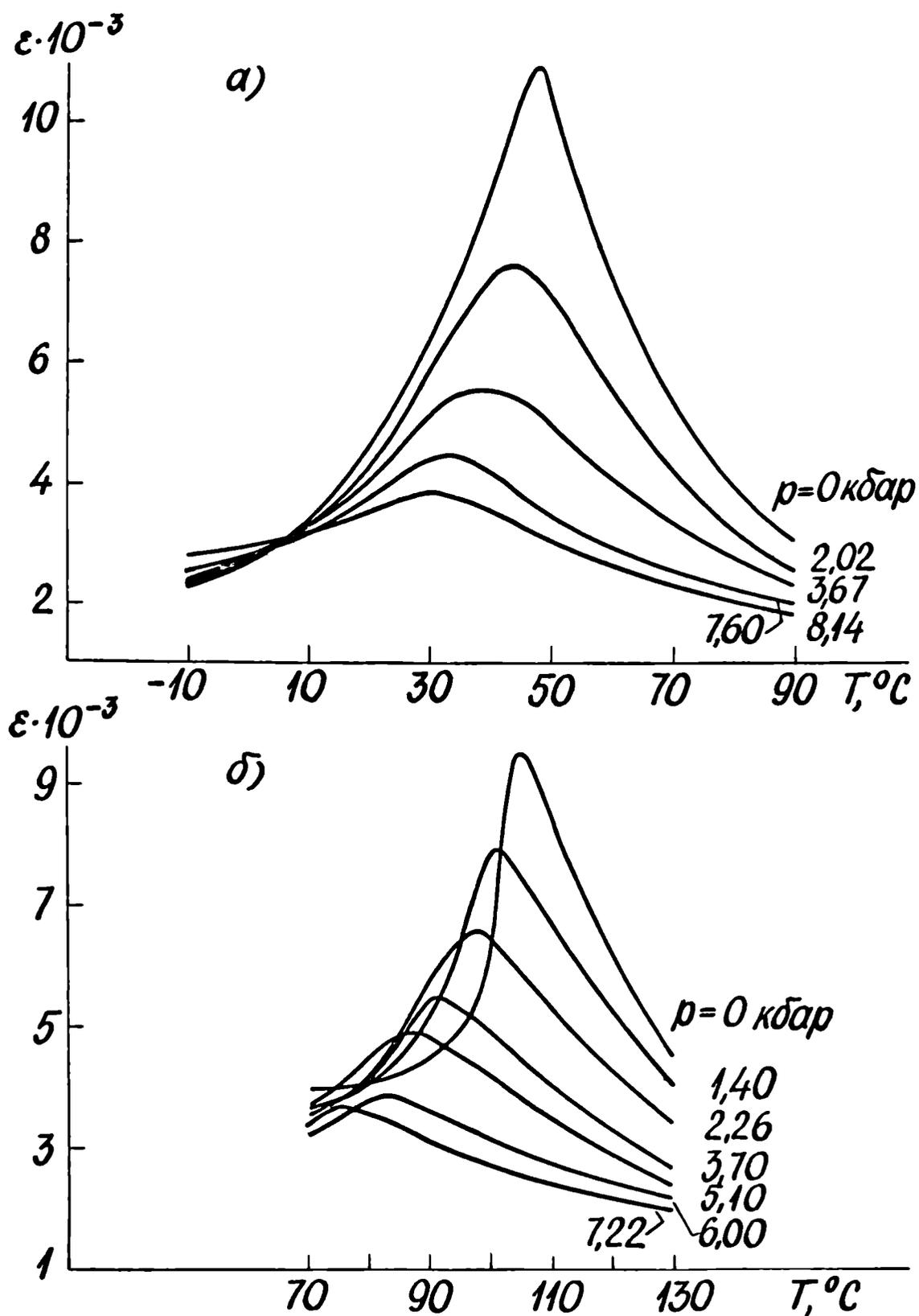


Рис.4.3. Зависимость $\epsilon(T)$ при различных ГД для поликристаллических СТР $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}, \text{Sn}_{0.01})\text{O}_3$ (а) и $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}, \text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ (б).

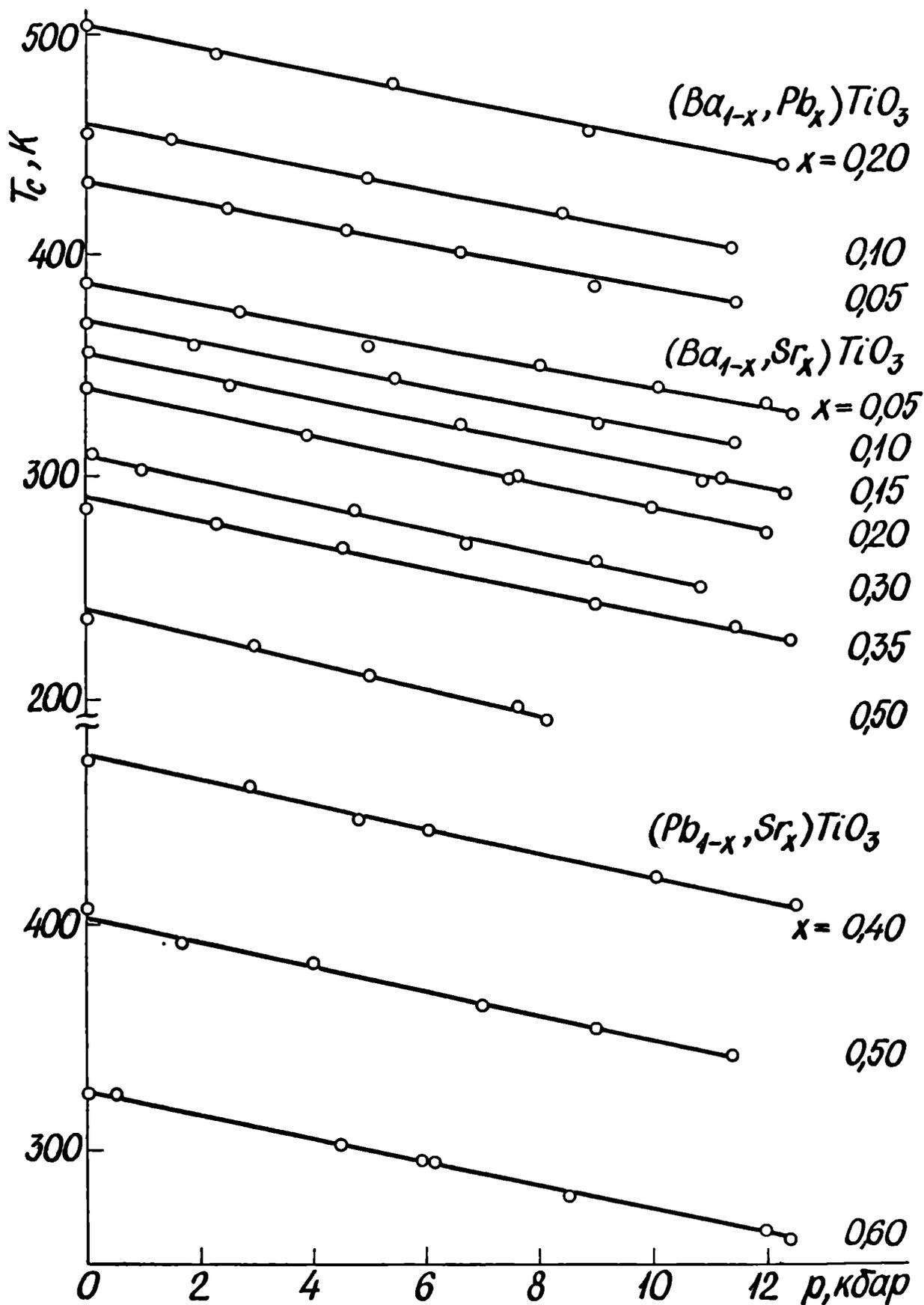


Рис. 4.4. Изменение температуры фазового перехода под действием ГД для образцов СТР систем $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$, $(Ba_{1-x}, Pb_x)TiO_3$ и $(Pb_{1-x}, Sr_x)TiO_3$.

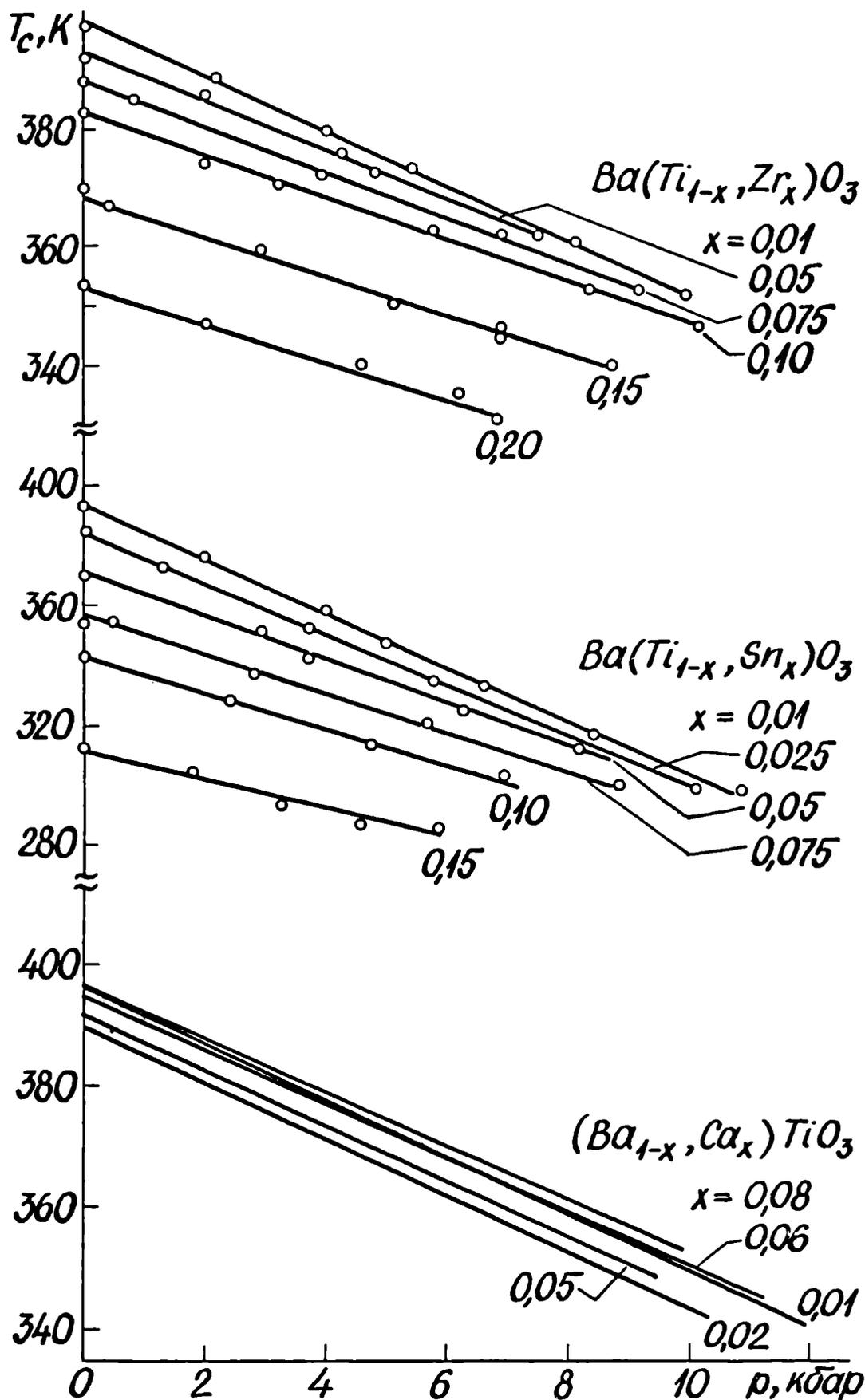


Рис.4.5. Зависимости температуры фазового перехода T_c от ГД для образцов систем СТР $Ba(Ti_{1-x}, Zr_x)O_3$, $Ba(Ti_{1-x}, Sn_x)O_3$ и $(Ba_{1-x}, Ca_x)TiO_3$ (для последней системы экспериментальные точки не показаны).

Концентрационные зависимости полученных нами результатов /I25, II7, II8/ совместно с литературными данными /I, II, I2, 23, 34+42/ представлены для систем СТР $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$, $(Pb_{1-x}, Sr_x)TiO_3$ на рис.4.6 и для остальных систем твердых раст-

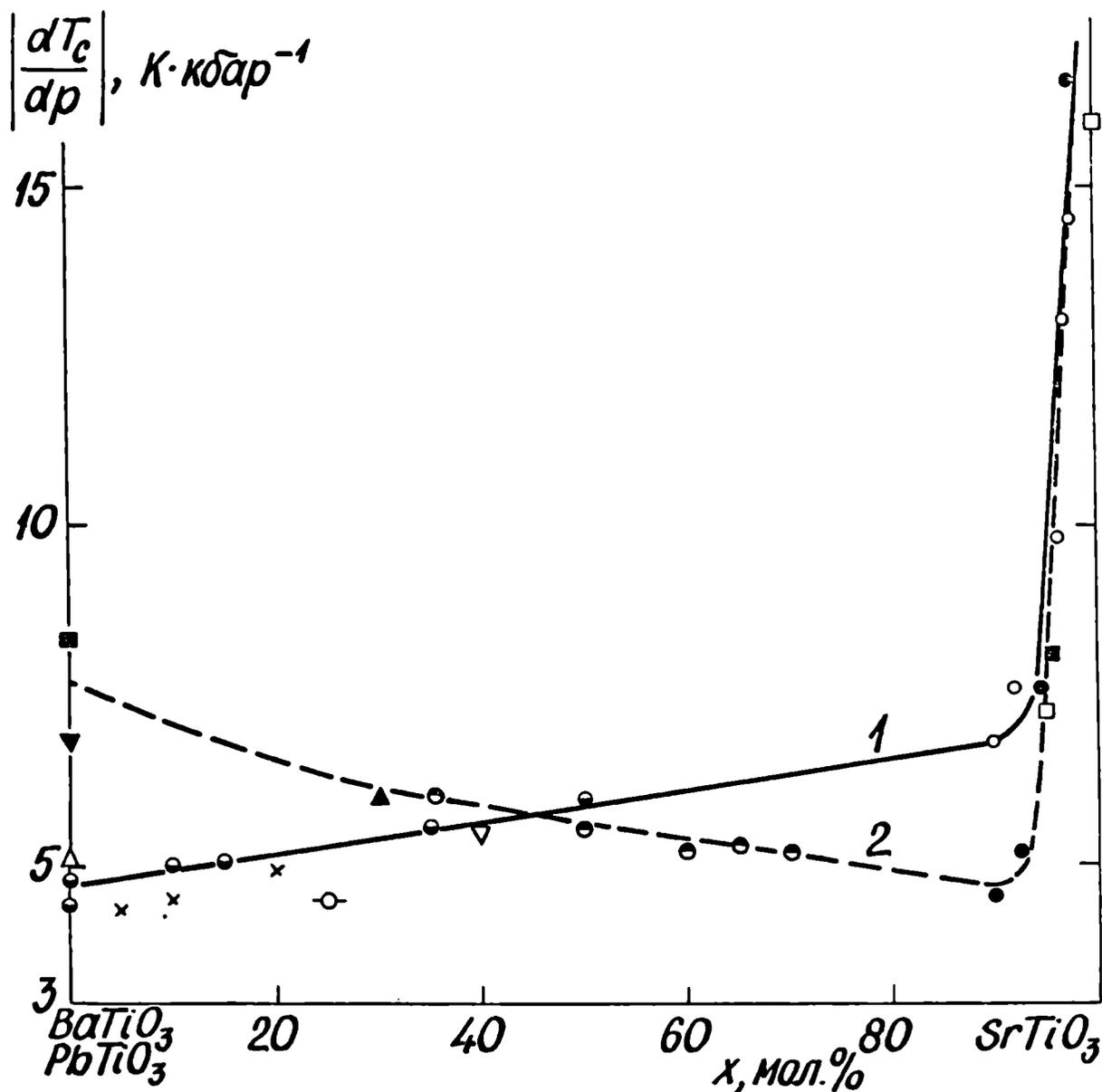


Рис.4.6. Концентрационные зависимости сдвига температуры ФП под действием ГД для СТР $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$ и $(Pb_{1-x}, Sr_x)TiO_3$:
 1 - СТР $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$: (●), (x) - наши данные /II7, II8/; (Δ) - /I0/; (○) - /35/; (▽) - /33/; (○) - /37/; (□) - /22/; (▲) - /36/;
 2 - СТР $(Pb_{1-x}, Sr_x)TiO_3$: (●) - наши данные /II7/; (●) - /38/; (▽) - для поликристаллического $PbTiO_3$ при $p = 15$ кбар и (■) для монокристаллического $PbTiO_3$ по данным /23/.

воров на рис.4.7. Напомним, что при построении концентрационных зависимостей (здесь и далее) нами использовался статистический набор полученных экспериментальных данных с последующим усреднением.

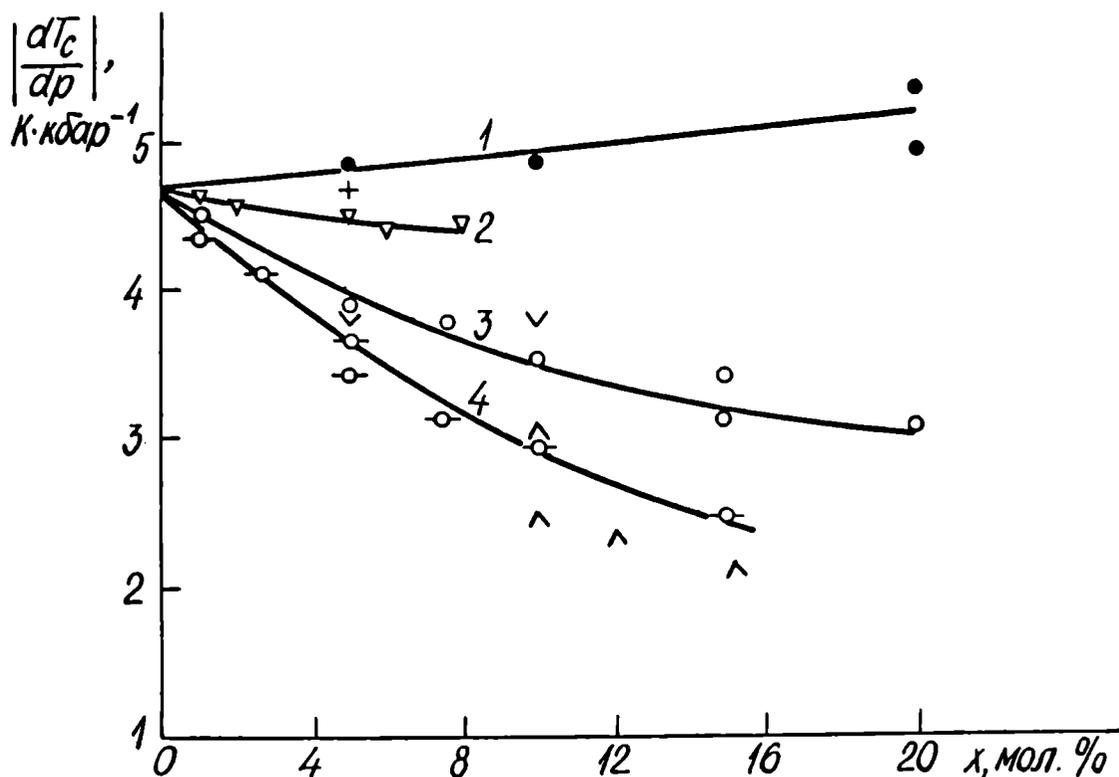


Рис.4.7. Концентрационные зависимости сдвига температуры ФП под действием ГД для СТР систем: 1 - $(Ba_{1-x}, Pb_x)TiO_3$ (●); 2 - $(Ba_{1-x}, Ca_x)TiO_3$ (▽) и (+) - /10/; 3 - $Ba(Ti_{1-x}, Zr_x)O_3$ (○) и (▽) - /41, 42/; 4 - $Ba(Ti_{1-x}, Sn_x)O_3$ (⊖) и (^) - /39, 40/.

Наблюдаемый разброс наших и литературных данных можно отнести за счет технологических факторов при изготовлении СТР. Нами установлено, что при изменении давления прессования и температуры обжига (в пределах $1000 \div 6000 \text{ кг.см}^{-2}$ и $1380 \div 1400^\circ\text{C}$, соответственно) поликристаллических образцов $BaTiO_3$, изготовленных из одного и того же сырья, величина dT_c/dp может меняться в пределах от $-4,1$ до $-5,2 \text{ К.кбар}^{-1}$.

Полученные результаты для исследованных поликристаллических образцов показали, что вплоть до концентраций 90 мол.% титаната

стронция, величина $|dT_c/dp|$ в ряду СТР $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$ монотонно повышается, а для системы $(Pb_{1-x}, Sr_x)TiO_3$ понижается (рис.4.6). В системах СТР, где замещение катионов происходит в подрешетке В, с ростом концентрации второго компонента наблюдается весьма резкое уменьшение значения $|dT_c/dp|$ (рис.4.7).

В частности, представляет интерес выделить объемный эффект изменения температуры ФП, который с величиной dT_c/dp связывает выражение /23/:

$$\frac{d \ln T_c}{d \ln V} = -\frac{1}{\alpha T_c} \frac{dT_c}{dp} \quad (4.1)$$

Используя графически сглаженные экспериментальные результаты величины dT_c/dp для образцов исследованных систем (непрерывные кривые на рис.4.6 и 4.7 и данные о сжимаемости α /119/, построена концентрационная зависимость $d \ln T_c / d \ln V$ в зависимости от температуры ФП (рис.4.8). При расчете, вместо $T_c^{(0)}$ использовались данные о $T_0^{(0)}$ /80/. Небольшое различие между $T_c^{(0)}$ и $T_0^{(0)}$ не могло отразиться на характере хода зависимостей $d \ln T_c / d \ln V (T_c^{(0)})$. Основным выводом, следующий из рис.4.8, состоит в том, что "чувствительность" сдвига температуры ФП к изменению объема в рядах $PbTiO_3 - SrTiO_3$ и $BaTiO_3 - SrTiO_3$ с уменьшением $T_c^{(0)}$ при последовательном замещении катионов в подрешетке А растет, в то время как соответствующие изменения соотношения компонентов в подрешетке В приводят к уменьшению величины $d \ln T_c / d \ln V$, что, очевидно, связано с постепенным смещением в область несегнетоэлектрического состояния ($BaZrO_3, BaSnO_3$ - параэлектрики). Для $PbTiO_3$ учет сжимаемости приводит к величине $d \ln T_c / d \ln V = 5,85$, почти в два раза меньшей по сравнению с титанатом бария ($d \ln T_c / d \ln V = 10,8$).

Количественные данные для величины сдвига температуры ФП под действием ГД и "чувствительности" температуры ФП к изменению объема, полученные на основе графически сглаженных эксперимен-

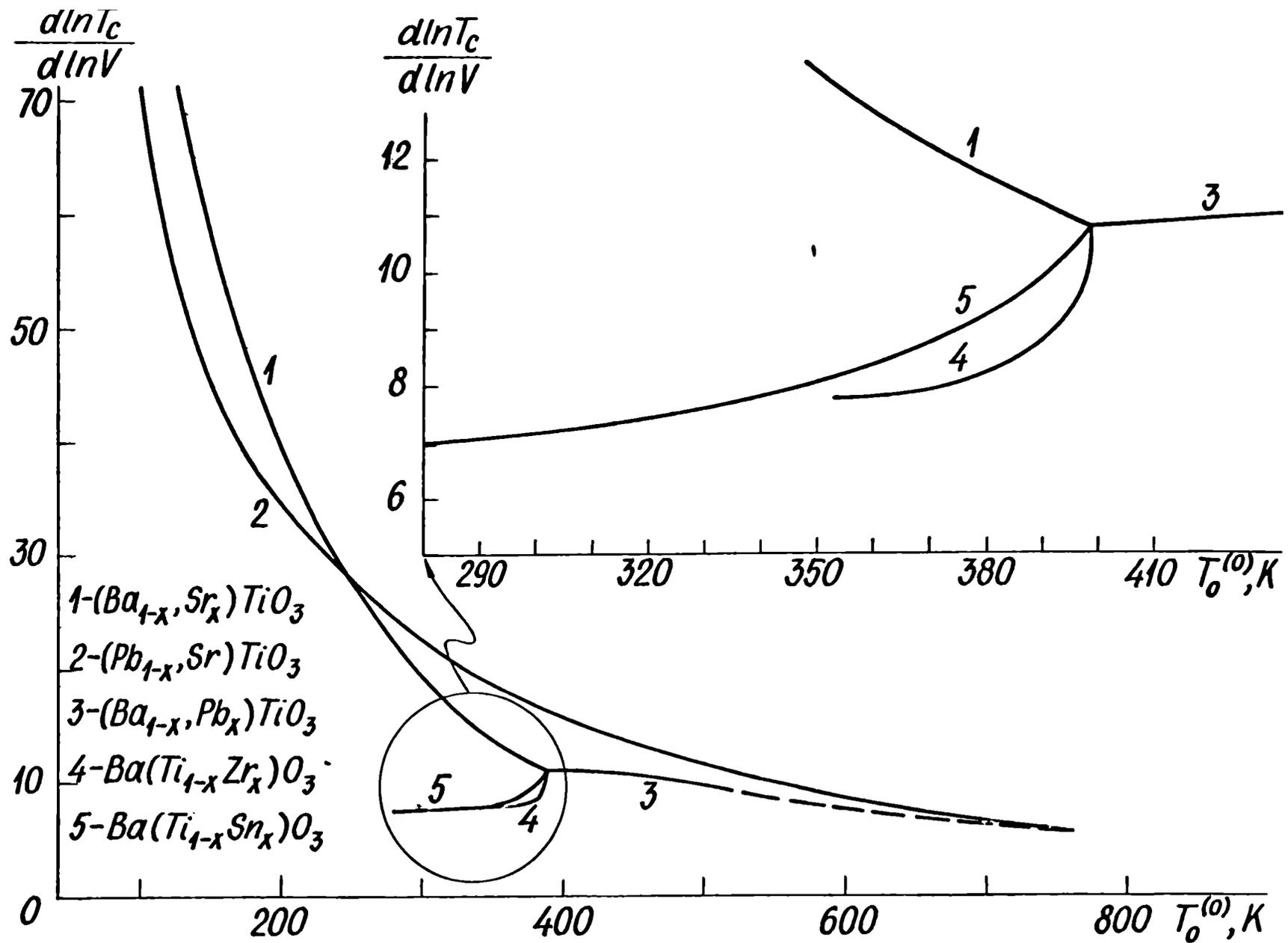


Рис.4.8. $d \ln T_c / d \ln V$ для исследованных систем сегнетоэлектрических твердых растворов.

тальных данных, представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1.

Концентрационные зависимости величины сдвига температуры ФП под действием ГД и величины $d\ln T_c/d\ln V$, рассчитанной на основе (4.1) для СТР исследуемых систем.

СТР	x мол.%	$\frac{dT_c}{dp}$ К.кбар ⁻¹	$T_0^{(0)}$ К	$\alpha^a \cdot 10^3$ кбар ⁻¹	$\frac{d\ln T_c}{d\ln V}$
I	2	3	4	5	6
$(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$	0	-4,70	390	1,11	10,8
	10	-4,90	356	1,05	13,1
	20	-5,10	332	1,00	15,4
	30	-5,35	303	0,94	18,8
	40	-5,60	271	0,87	23,7
	50	-5,85	234	0,82	30,5
	60	-6,10	198	0,77	40,0
	70	-6,30	158	0,74	53,9
	80	-6,55	116	0,70	80,7
	90	-6,80	50	0,66	206,0
	94	-7,60	43	0,65	272,0
98	-14,80	29	0,64	804,0	
$(Pb_{1-x}, Sr_x)TiO_3$	0	-6,70 ^{б)}	763 ^{в)}	1,50	5,8
	40	-5,75	478 ^{в)}	0,96	12,5
	50	-5,55	403	0,89	15,5
	60	-5,30	327	0,83	19,5
	70	-5,10	260	0,77	25,7
	80	-4,85	185	0,71	37,3
	90	-4,60	108	0,67	63,6
	94	-5,70	73	0,66	118,0
	98	-14,80	40	0,64	578,0
$(Ba_{1-x}, Pb_x)TiO_3$	5	-4,85	433	1,02	11,0
	10	-4,95	458	1,02	10,6
	20	-5,15	503	1,09	9,4
$(Ba_{1-x}, Ca_x)TiO_3$	I	-4,65	408 ^{г)}	1,10	10,2

Продолжение таблицы 4.1.

I	2	3	4	5	6
$(Ba_{1-x}, Ca_x)TiO_3$	2	-4,60	408 ^{Г)}	1,09	10,3
	5	-4,50	"	1,06	10,4
	8	-4,43	"	1,04	10,4
$Ba(Ti_{1-x}, Zr_x)O_3$	1,0	-4,50	398 ^{В)}	1,106	10,2
	2,5	-4,30	397 ^{В)}	1,106	9,8
	5,0	-4,00	393 ^{В)}	1,100	9,3
	7,5	-3,70	388 ^{В)}	1,095	8,7
	10,0	-3,50	383 ^{В)}	1,090	8,4
	15,0	-3,20	368 ^{В)}	1,080	8,0
	20,0	-3,00	353 ^{В)}	1,069	8,0
$Ba(Ti_{1-x}, Sn_x)O_3$	1,0	-4,40	393 ^{В)}	1,109	10,1
	2,5	-4,10	384 ^{В)}	1,106	9,7
	5,0	-3,60	371 ^{В)}	1,101	8,8
	7,5	-3,20	357 ^{В)}	1,095	8,2
	10,0	-2,90	343 ^{В)}	1,090	7,8
	15,0	-2,40	311 ^{В)}	1,080	7,1

а) /119/; б) для поликристаллического $PbTiO_3$ при $p = 15$ кбар /23/;
в) /80/; г) /120/.

Величина $dT_c/dp = -4,7$ К.кбар⁻¹ для поликристаллического $BaTiO_3$ нами выбрана на основе экстраполяции данных о dT_c/dp в исследуемых системах СТР $(Ba, Sr)TiO_3$, $(Ba, Ca)TiO_3$, $Ba(Ti, Zr)O_3$, $Ba(Ti, Sn)O_3$ и $(Pb, Ba)TiO_3$ с малым содержанием второго компонента в сторону $x = 0$ (см. рис.4.7).

В заключение следует отметить малую "чувствительность" температуры ФП к изменению давления (или объема) в системе СТР $(Ba, Ca)TiO_3$ (см. табл.4.1), что можно объяснить постоянной сегнето-стабильностью /121/ в исследованном интервале концентраций.

§ 4.2. Концентрационные и температурные зависимости параметров C^* и ρ^*

Типичная зависимость обратной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^{-1}(\rho)$, полученная при двух различных температурах для образца СТР $(Ba_{0.2}, Sr_{0.8})TiO_3$ представлена на рис.4.9. Основной массив измерений параметра C^* , согласно методическим соображениям (§ 3.4), проведен при $T = 473$ К (см.рис.4.10). По наклону зависимостей подобного типа можно для всех составов определить концентрационную зависимость параметра $C^*(\lambda)$. Экспериментальные данные о

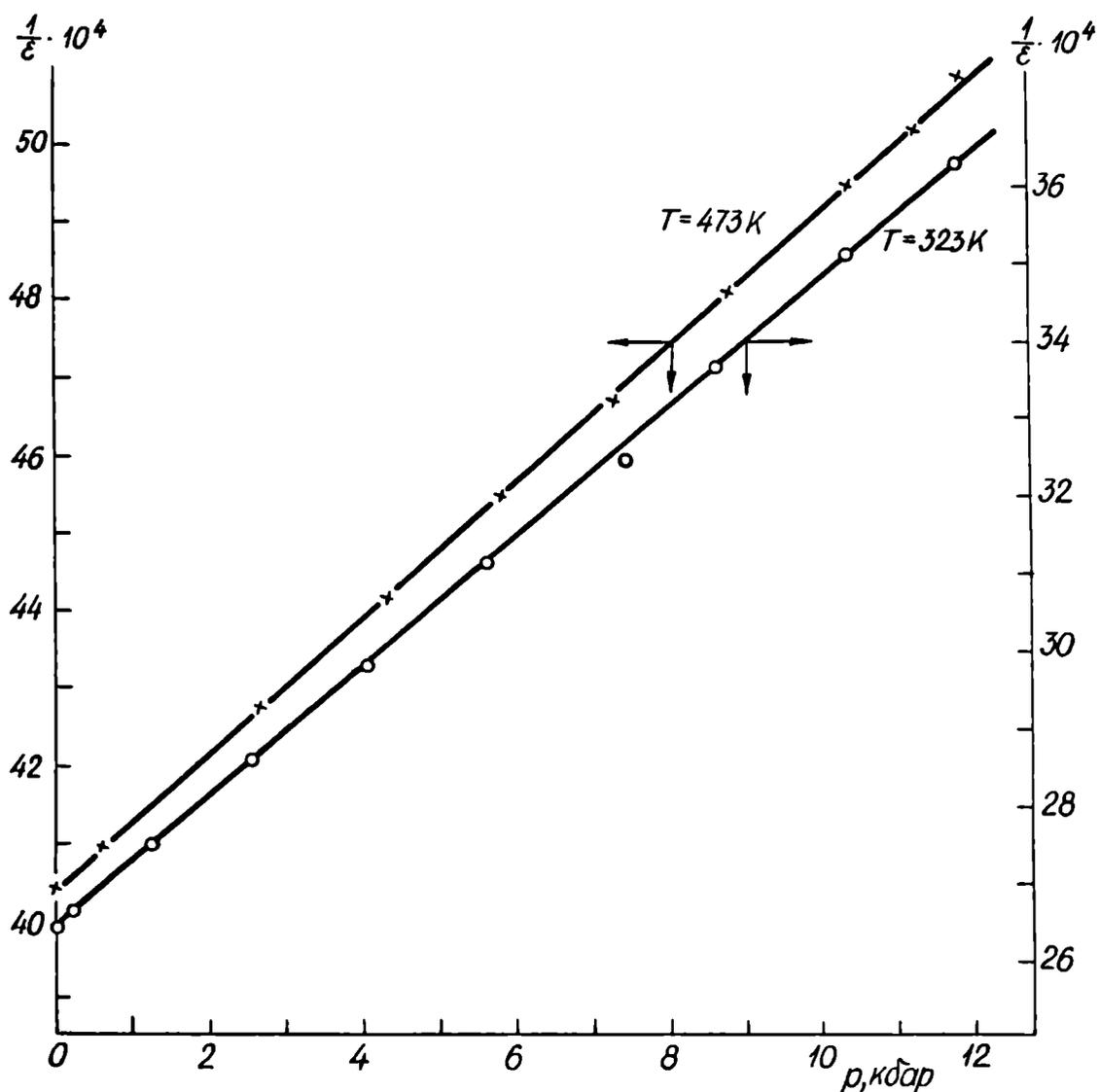


Рис.4.9. Зависимость обратной диэлектрической проницаемости от приложенного ГД для состава $(Ba_{0.2}, Sr_{0.8})TiO_3$ при разных температурах.

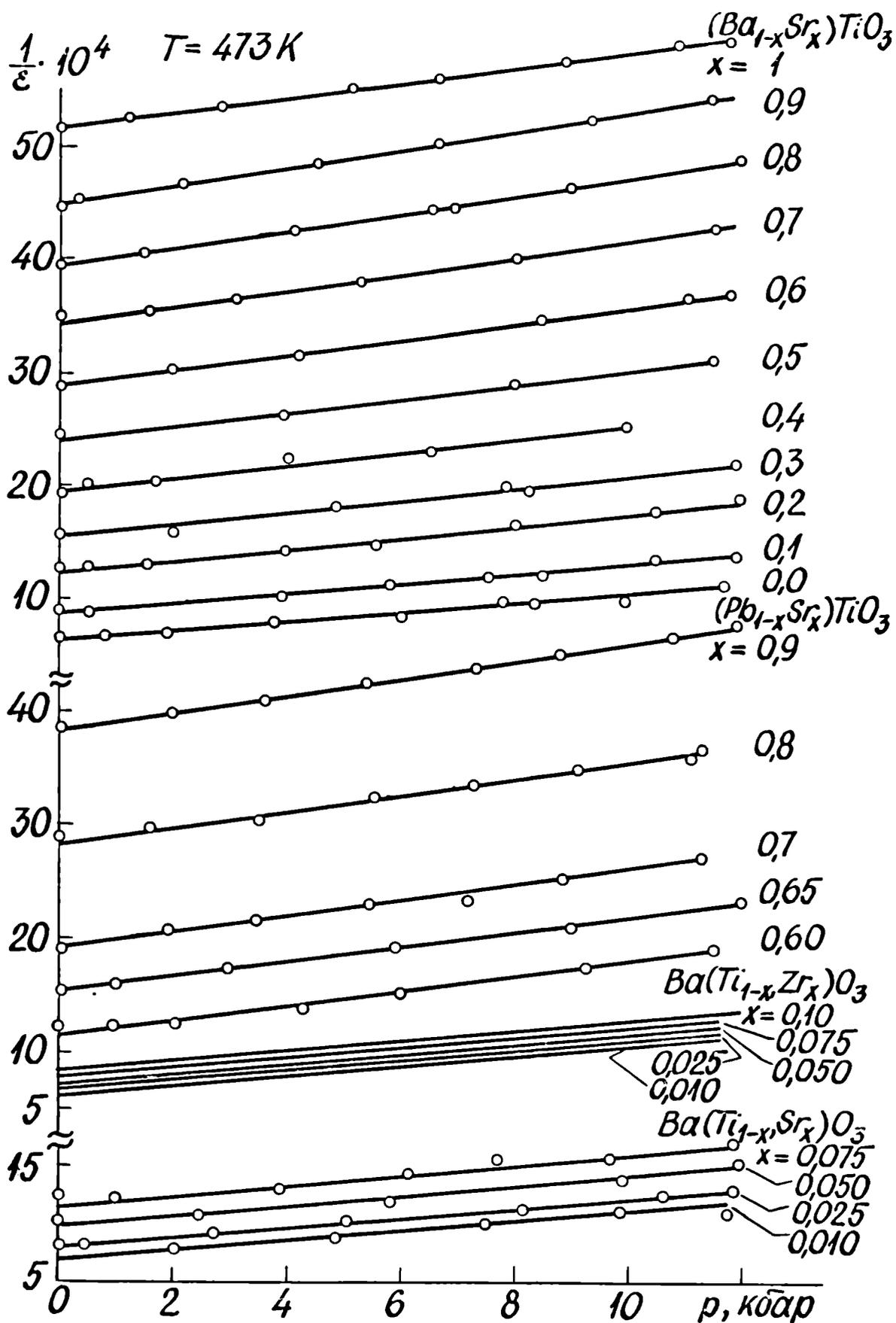


Рис. 4. 10. Зависимости $\epsilon^{-1}(\rho)$ при $T = 473 \text{ K}$ для ряда составов систем СТР: $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ (для последней системы экспериментальные точки не показаны).

концентрационной зависимости величины C^* при температуре $T=473$ К представлены на рис.4.11 и 4.12.

Концентрационные зависимости параметра p^* (рис.4.13 и 4.14) рассчитаны по выражению $\varepsilon = C^*/(p-p^*)$, используя известные зависимости $C^*(X)$ и $\varepsilon^{-1}(X)$ при $T=473$ К и $p=0$. Графически сглаженные экспериментальные данные (непрерывные кривые на рис.4.11-14) для параметров C^* и p^* приведены в таблице 4.2.

Вид концентрационных зависимостей параметров C^* и p^* при постоянной температуре подобен концентрационным зависимостям константы Кюри-Вейсса $C_N^{(0)}$ и температуры Кюри-Вейсса $T_0^{(0)}$ /29/, что можно было ожидать на основе рассмотрения, приведенного в § 4.3 и § 4.4. Обращает на себя внимание такое же по виду поведение объемной сжимаемости в СТР исследованных систем (см.табл.4.1) при последовательном изменении соотношения компонентов.

Для систем $Ba(Ti_{1-x},Zr_x)O_3$ и $Ba(Ti_{1-x},Sn_x)O_3$ не приведены результаты для составов с $X > 0,1$, вследствие весьма сильного размытия зависимостей $\varepsilon^{-1}(p)$ при выбранной нами температуре измерения.

Полученные нами экспериментальные результаты о величине C^* удовлетворительно совпадают с известными литературными данными для монокристалла $BaTiO_3$ ($C^* = 2,75 \cdot 10^4$ кбар при $T = 85^\circ\text{C}$), для монокристалла $SrTiO_3$ ($C^* = 1,20 \cdot 10^4$ кбар при $T = 25^\circ\text{C}$) по данным /1/. Эти данные мы вправе сравнивать с нашими, благодаря слабой зависимости параметра C^* от температуры. По нашим результатам, изменения параметров C^* и p^* под влиянием температуры - dC^*/dT и dp^*/dT колеблются в пределах $-(2 \div 30)$ кбар. K^{-1} и $-(0,10 \div 0,27)$ кбар. K^{-1} для различных составов систем твердых растворов (см.табл.4.2). Однако концентрационные зависимости величин dC^*/dT и dp^*/dT получить не удалось по причине сравнительно малой области применяемых ГД, в результате чего сильно возрастает ошибка определения относительно-го наклона зависимостей $\varepsilon^{-1}(p)$.

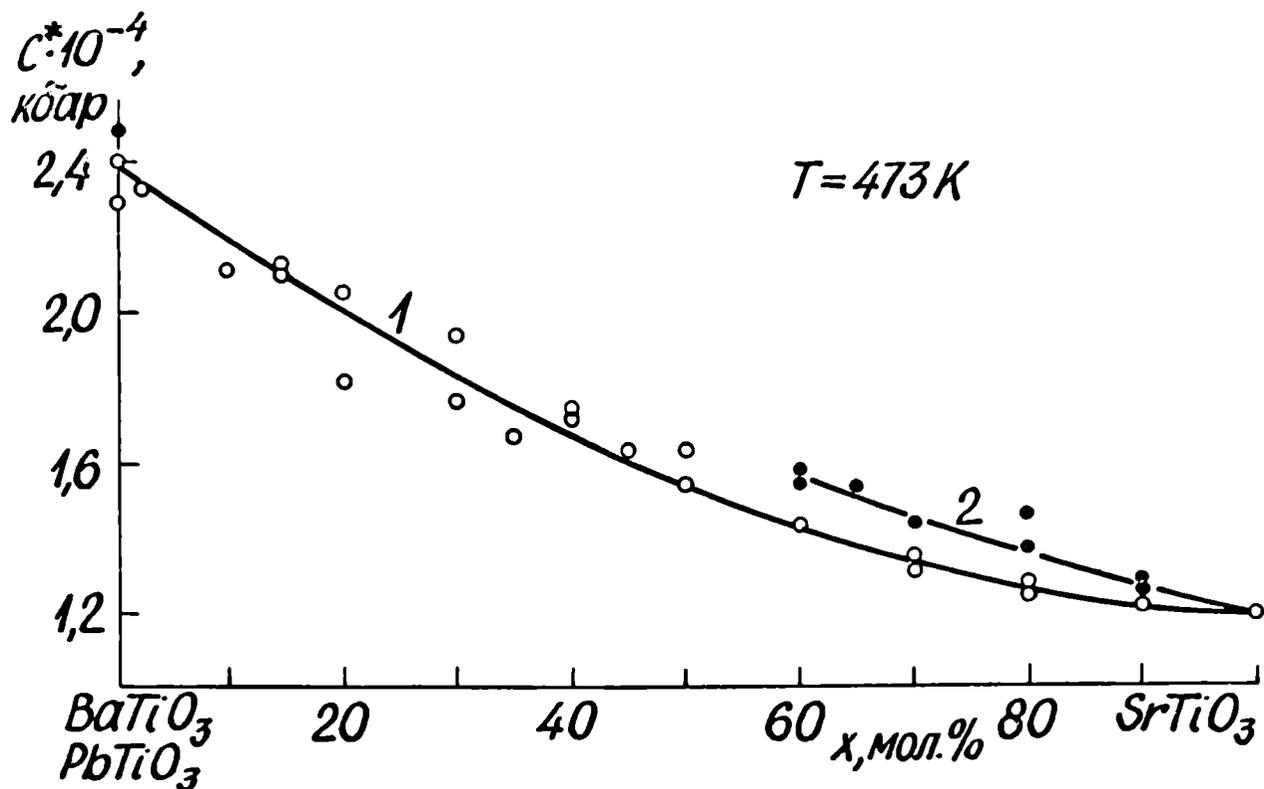


Рис.4.11. Концентрационные зависимости параметра C^* при $T = 473 \text{ K}$ для СТР систем: $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ (1) и $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ (2).

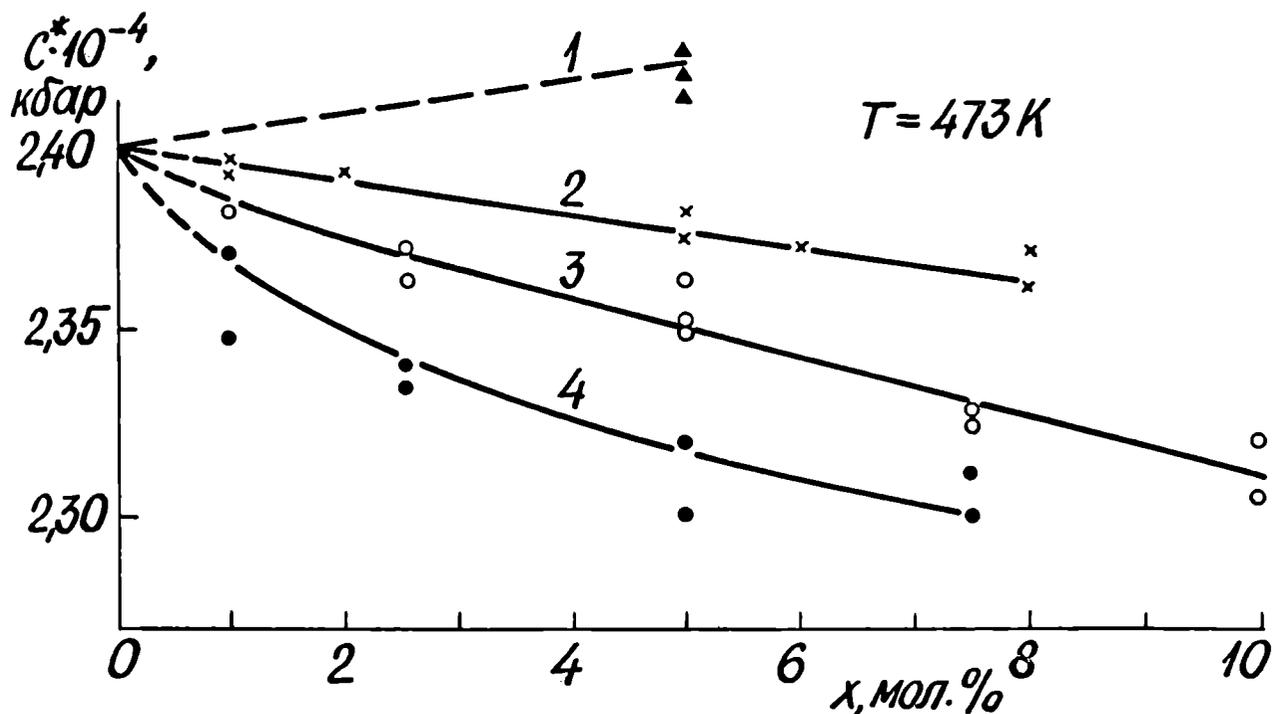


Рис.4.12. Концентрационные зависимости параметра C^* при $T = 473 \text{ K}$ для систем СТР:

- 1 - $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ (\blacktriangle);
- 2 - $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ (\times);
- 3 - $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}, \text{Zr}_x)\text{O}_3$ (\circ);
- 4 - $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}, \text{Sn}_x)\text{O}_3$ (\bullet).

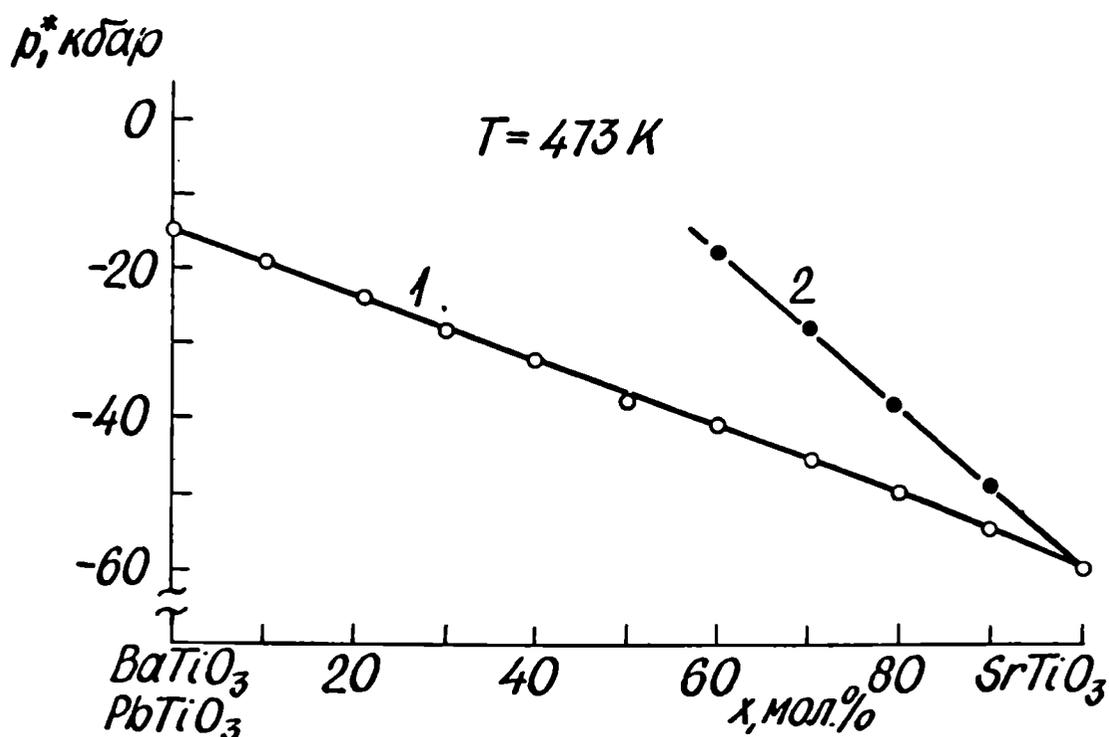


Рис.4.13. Концентрационные зависимости параметра p^* при $T = 473 \text{ K}$ для систем СТР $(Ba, Sr)TiO_3$ (1) и $(Pb, Sr)TiO_3$ (2) на основе усредненных данных $C^*(x)$ и $\epsilon_{p=0}^{-1}(x)$.

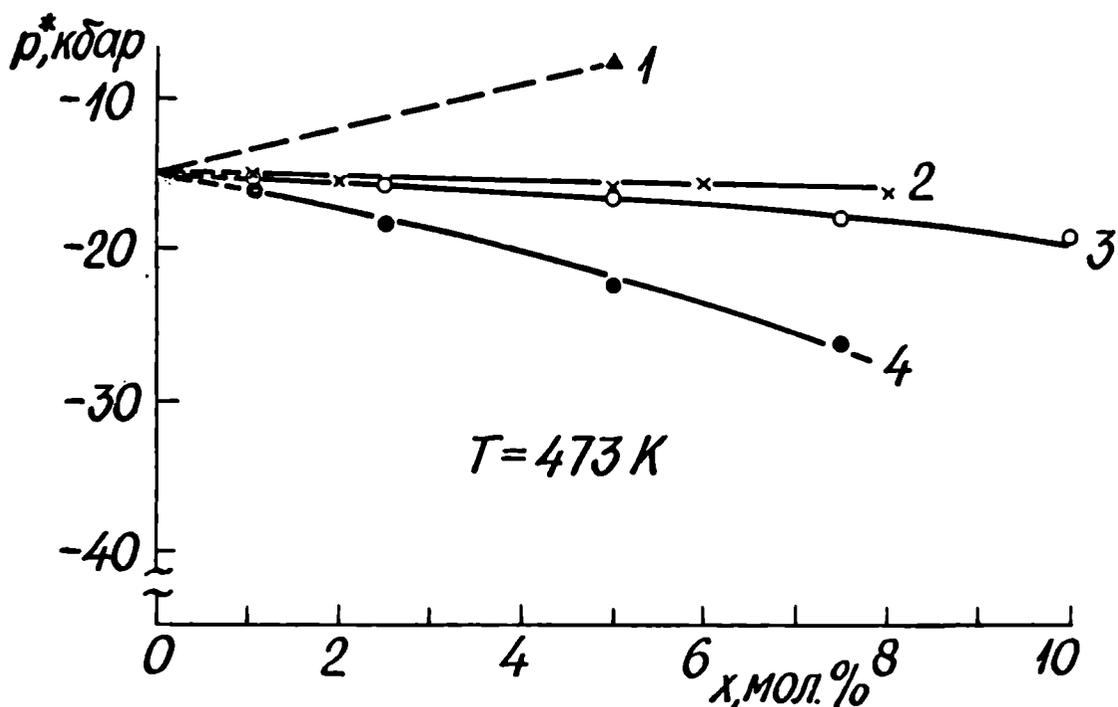


Рис.4.14. Концентрационные зависимости параметра p^* при $T = 473 \text{ K}$ для систем СТР:
 1 - $(Ba_{1-x}, Pb_x)TiO_3$ (\blacktriangle); 2 - $(Ba_{1-x}, Ca_x)TiO_3$ (\times);
 3 - $Ba(Ti_{1-x}, Zr_x)O_3$ (\circ); 4 - $Ba(Ti_{1-x}, Sn_x)O_3$ (\bullet)
 на основе усредненных данных $C^*(x)$ и $\epsilon_{p=0}^{-1}(x)$.

Таблица 4.2.

Концентрационные и температурные зависимости параметров C^* и p^* при $T = 473$ К для СТР исследуемых систем (представленные данные параметров C^* и p^* графически сглажены)

СТР	C^* 10^{-4} кбар	p^* кбар	$\frac{C_N^{(0)}}{T-T_0^{(0)}}$ 10^{-3}	$\frac{C^*}{-p^*}$ 10^{-3}	$\frac{dC^*}{dT}$ кбар. K^{-1}		$\frac{dp^*}{dT}$ кбар. K^{-1}		
					эксп. (4.38)	эксп. (4.39)			
$(Ba_{1,0}, Sr_{0,0})TiO_3$	2,40	-15,1	1,50	1,59	-17,3	-13,6	-0,23	-0,21	
	0,9 0,1	2,23	-19,3	0,96	1,16	...	-7,9	...	-0,21
	0,8 0,2	1,97	-24,0	0,72	0,82	-9,3	-4,1	-0,24	-0,20
	0,7 0,3	1,82	-28,2	0,58	0,64	-0,7	-1,7	-0,18	-0,19
	0,6 0,4	1,67	-32,5	0,45	0,51	-3,3	-0,2	-0,12	-0,18
	0,5 0,5	1,55	-37,0	0,36	0,42	...	+0,7	...	-0,18
	0,4 0,6	1,43	-41,2	0,31	0,35	...	+1,1	...	-0,17
	0,3 0,7	1,33	-45,5	0,26	0,29	...	+1,3	-0,16	-0,16
	0,2 0,8	1,27	-50,0	0,23	0,22	-4,1	+1,3	-0,12	-0,15
	0,1 0,9	1,22	-54,8	0,19	0,22	...	+1,3	...	-0,15
0,0 1,0	1,20	-60,2	0,18	0,20	...	+47,4	...	+0,09	
$(Pb_{0,4}, Sr_{0,6})TiO_3$	1,56	-17,9	0,77	0,87	-20,0	-28,6	-0,27	-0,17	
	0,3 0,7	1,46	-28,2	0,49	0,52	...	-19,9	...	-0,18
	0,2 0,8	1,37	-38,6	0,34	0,35	-11,3	-14,9	...	-0,18
	0,1 0,9	1,28	-49,0	0,24	0,26	-16,7	-11,7	-0,15	-0,19
$(Ba_{0,99}, Ca_{0,01})TiO_3$	2,39	-15,0	1,77	1,59	...	-11,4	...	-0,21	
	0,98 0,02	2,39	-15,5	"	1,54	...	-15,9	...	-0,22
	0,95 0,05	2,38	-16,0	"	1,49	-7,6	-25,5	-0,21	-0,22
	0,94 0,06	2,37	-15,8	"	1,51	...	-30,8	...	-0,23
	0,92 0,08	2,36	-16,4	"	1,46	...	-32,9	...	-0,23
$(Ba_{0,95}, Pb_{0,05})TiO_3$	2,42	-7,6	0,30	0,32	...	-13,5	...	-0,20	
$Ba(Ti_{0,99}, Zr_{0,01})O_3$	2,38	-15,2	1,52	1,56	...	-18,4	...	-0,22	
	0,975 0,025	2,37	-15,7	1,46	1,51	-13,7	-25,3	-0,17	-0,23
	0,950 0,050	2,35	-16,9	1,34	1,39	-8,2	-35,6	-0,17	-0,24
	0,925 0,075	2,33	-18,2	1,21	1,28	...	-44,4	...	-0,26
	0,910 0,10	2,31	-19,2	1,10	1,20	...	-46,9	...	-0,27
$Ba(Ti_{0,99}, Sn_{0,01})O_3$	2,37	-16,2	1,40	1,46	...	-20,1	...	-0,23	
	0,975 0,025	2,34	-18,4	1,21	1,27	...	-28,5	...	-0,24
	0,950 0,050	2,32	-22,5	0,99	1,03	...	-38,9	...	-0,27
	0,925 0,075	2,30	-26,4	0,82	0,87	...	-44,1	...	-0,29

Для определения dc^*/dT и dp^*/dT теоретическим путем можно пользоваться выражениями (4.38) и (4.39), полученными при рассмотрении модели ангармонического осциллятора (§ 4.4). Результаты проведенных расчетов приведены в таблице 4.2 для возможности сравнения с экспериментальными данными. Проведенные оценки dc^*/dT и dp^*/dT по формулам (4.38) и (4.39) дают значения качественно совпадающие с экспериментальными (см. табл. 4.2). В общем, предлагаемая модель (§ 4.4) правильно описывает тенденцию хода температурных зависимостей $C^*(T)$ и $p^*(T)$ в широком интервале концентраций.

Из данных в табл. 4.2 (см. $C_N^{(0)}/(T-T_0^{(0)})$ и $(C^*/(-p^*))$) видно, что весьма хорошо выполняется соотношение (4.35), следующее из модели АО и термодинамического рассмотрения. Несоответствие между результатами, полученными из правой и левой стороны выражения, не превышает 14%. Для определения отношения $C_N^{(0)}/(T-T_0^{(0)})$ нами использовались данные работы /80/, для СТР $(Ba, Ca)TiO_3$ данные работы /120/. В некоторых случаях (например для СТР $(Ba, Sr)TiO_3$ и $(Pb, Sr)TiO_3$) использовались данные $C_N^{(0)}$ и $T_0^{(0)}$, полученные нами на частоте 10 кГц для тех же образцов, для которых определялись параметры C^* и p^* .

§ 4.3. Выявление концентрационных зависимостей некоторых параметров на основании рассмотрения термодинамической и динамической теорий сегнетоэлектричества

4.3.1. Коэффициент объемной электрострикции

Полученные экспериментальные результаты (§ 4.1 и § 4.2) позволяют, применяя термодинамическое описание (§ 2.1), определить концентрационные зависимости коэффициентов объемной электрострикции $Q_{11} + 2Q_{12}$. Параметры $Q_{11} + 2Q_{12}$ определяются посредством выражения (2.21), используя графически сглаженные данные C^* (см. табл.

4.2). Полученные результаты представлены в табл.4.3. Там же для сравнения приведены данные непосредственного измерения $Q_{11} + 2Q_{12}$ /82/.

Анализ результатов таблицы 4.3 приводит к выводу о целесообразности применения термодинамического рассмотрения (выр.(2.21)) в комбинации с результатами измерений диэлектрической проницаемости образцов в условиях высоких ГД для определения коэффициентов объемной электрострикции $Q_{11} + 2Q_{12}$ поликристаллических сегнетоэлектриков. Максимальное несоответствие между рассчитанными и экспериментальными значениями величины $Q_{11} + 2Q_{12}$ не превышает 28%. Следует напомнить, что непосредственное экспериментальное определение величины $Q_{11} + 2Q_{12}$ весьма затруднительно и точность определения в лучшем случае не менее 10%. Следуя данному подходу, нам удалось выявить концентрационные зависимости коэффициента объемной электрострикции для ряда систем СТР при $T = 473$ К, в том числе для систем $(Ba, Ca)TiO_3$, $Ba(Ti, Zr)O_3$ и $Ba(Ti, Sn)O_3$, о которых до сих пор подобной информации не было. Одной из причин этого положения является возрастание проводимости образцов при повышенных температурах. В перечисленных системах СТР коэффициент $Q_{11} + 2Q_{12}$ в пределах исследованных нами концентраций меняется сравнительно мало, проявляя тенденцию увеличения с добавкой второго компонента.

Ввиду того, что параметры C^* и p^* являются функциями температуры, о чем свидетельствуют /1, 23/ и результаты настоящей работы (§ 4.2), из формулы (2.21) имеем:

$$\frac{d \ln C^*}{dT} = - \frac{d \ln (Q_{11} + 2Q_{12})}{dT} = -S, \quad (4.2)$$

где S - температурный коэффициент объемной электрострикции в выражениях (2.17) и (2.18). Для титаната бария $d \ln C^* / dT \approx -2,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ /1/. Таким образом, пользуясь простым выражением (4.2), мы получили достаточно хорошее количественное согласие оценки темпера-

Таблица 4.3.

Концентрационные зависимости коэффициентов объемной электрострикции $Q_{11} + 2Q_{12}$, изменения постоянной Кюри-Вейсса под действием ГД - dC_W/dp и параметра Грюнайзена для мягкой моды колебания для исследуемых систем СТР, полученных на основе выражений (2.21), (2.41), (4.7), (4.30) при $T = 473$ К

СТР	X мол. %	$Q_{11} + 2Q_{12} \cdot 10^{12}$ ед. СТСЭ		$dC_W/dp \cdot 10^{-2}$ К. кбар ⁻¹			$\rho_{то}$ (2.41)
		(2.21)	эксп.	(4.7)	(4.30)	эксп.	
$(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$	0	0,262	0,36	-3,30	-3,44	-24,4	26,8
	10	0,282	0,38	-2,00	-2,16	...	20,6
	20	0,319	0,40	-1,14	-1,29	...	18,7
	30	0,345	0,43	-0,49	-0,64	...	16,8
	40	0,376	0,46	-0,05	-0,21	...	15,7
	50	0,405	0,49	+0,22	+0,05	...	14,6
	60	0,439	0,52	+0,38	+0,21	...	14,0
	70	0,472	0,55	+0,50	+0,32	...	13,1
	80	0,495	0,58	+0,53	+0,34	...	12,7
	90	0,515	0,65	+0,54	+0,35	...	11,7
	100	0,523	0,64	+20,46	+19,90	+16,0	11,6
$(Pb_{1-x}, Sr_x)TiO_3$	60	0,403	...	-15,03	-15,00	...	29,8
	70	0,430	0,45	-10,29	-10,20	...	21,9
	80	0,458	0,49	-7,47	-7,37	...	17,3
	90	0,491	0,53	-5,70	-5,58	...	14,2
$(Ba_{1-x}, Ca_x)TiO_3$	1	0,263	...	-2,65	-2,53	...	33,5
	2	0,263	...	-3,68	-3,58	...	33,9
	5	0,264	...	-5,98	-5,91	-3,0	35,1
	6	0,265	...	-7,24	-7,19	...	35,5
	8	0,266	...	-7,82	-7,77	...	36,0
$(Ba_{1-x}, Pb_x)TiO_3$	5	0,259	...	-3,36
$Ba(Ti_{1-x}, Zr_x)O_3$	1	0,264	...	-4,22	-4,13	...	28,8
	2,5	0,265	...	-5,55	-5,48	...	27,9
	5	0,267	...	-7,38	-7,34	...	25,8
	7,5	0,269	...	-8,65	-8,63	...	23,7
	10	0,272	...	-8,61	-8,61	...	21,8
$Ba(Ti_{1-x}, Sn_x)O_3$	1	0,265	...	-4,48	-4,39	...	26,6
	2,5	0,263	...	-6,05	-5,99	...	23,4
	5	0,271	...	-7,37	-7,34	...	19,4
	7,5	0,273	...	-7,51	-7,49	...	16,2

турного коэффициента объемной электрострикции, определенного ранее /74/ по выражениям (2.17) и (2.18). Полученные экспериментальные результаты (dc^*/dT в табл.4.2) для ряда образцов СТР, позволяют сделать заключение об увеличении коэффициента $Q_{11} + 2Q_{12}$ с повышением температуры.

4.3.2. Определение изменения постоянной Кюри-Вейсса под действием гидростатического давления

В качестве отправной точки используем подход построения термодинамического потенциала, развитый в работах /22, 86/. Модифицируя этот подход, можно для параметров C^* и ρ^* получить более общие выражения по сравнению с (2.24) и (2.25) /22/. Для этого коэффициент $\alpha(T, p)$ записывается в обычном виде

$$\alpha(T, p) = \alpha_0 (T - T_0), \quad (4.3)$$

где α_0 и T_0 представляются линейными функциями ГД:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_0 &= \alpha_0^{(0)} (1 + \kappa_1 p), \\ T_0 &= T_0^{(0)} (1 + \kappa_2 p), \end{aligned} \right\} \quad (4.4)$$

где, переходя на логарифмическую запись, что удобно ввиду малости κ_1 и κ_2

$$\kappa_1 = \frac{d \ln \alpha_0}{dp} = - \frac{d \ln C_W}{dp}, \quad (4.5)$$

$$\kappa_2 = \frac{d \ln T_0}{dp} \quad (4.6)$$

Подстановка (4.5) и (4.6) в (4.4) и соответствующие преобразования, пренебрегая квадратными членами, приводят нас, следуя подходу, развитому в § 2.1, к выражениям

$$C^* = \frac{C_W^{(0)}}{-\frac{dT_0}{dp} - \frac{d \ln C_W}{dp} (T - T_0^{(0)})}, \quad (4.7)$$

$$\rho^* = - \frac{T - T_0^{(0)}}{-\frac{dT_0}{dp} - \frac{d \ln C_W}{dp} (T - T_0^{(0)})} \quad (4.8)$$

Если пренебречь зависимостью $C_W(p)$, тогда автоматически получаем выражения (2.24) и (2.25). Отметим, что выражения (4.7) и (4.8) для ГД в принципе можно получить, представив коэффициент α в виде (2.26) /86/, ограничиваясь только влиянием ГД и не учитывая членов выше линейных.

Оценка параметров C^* и ρ^* по выражениям (2.21, 22), (2.24, 25) и (4.7, 8) для некоторых сегнетоэлектриков типа перовскита приведена в таблице 4.4. Количественный анализ результатов таблицы 4.4, не показывает преимущество той или иной формулы, за исключением выражений типа (4.7) и (4.8), которые наиболее правильно отражают температурный ход параметров C^* и ρ^* . Расхождение между рассчитанными и экспериментальными значениями, во-первых, связано с тем, что экспериментальные результаты получены для образцов одного состава, но разными авторами и, во-вторых, сказываются чисто методические погрешности. Последнее особенно относится к величине постоянной $C_W^{(0)}$ для $PbTiO_3$. Замена величины $4,4 \cdot 10^5$ К /23/ на $1,54 \cdot 10^5$ К /80/ приводит к более реалистичному значению параметра C^* (см. табл.4.4).

На рис.4.15 и 4.16 показаны рассчитанные температурные зависимости параметров C^* и ρ^* по выражениям (4.7) и (4.8). Исходные данные брались для монокристаллического титаната бария (табл.4.4). Там же отражены величины C^* и ρ^* , полученные из (2.21), (2.24) и (2.22), (2.25). Как видно, параметры C^* и ρ^* монотонно уменьшаются с повышением температуры, качественно правильно отражая поведение экспериментальных данных. При температуре, равной температуре ФП параметр ρ^* меняет знак. Величина изменения параметров C^* и ρ^* в зависимости от температуры, т.е. dC^*/dT и $d\rho^*/dT$ составляет $-0,05 \cdot 10^3$ кбар. K^{-1} и $-0,14$ кбар. K^{-1} , соответственно, в районе

Таблица 4.4.

Оценка параметров C^* и ρ^* по выражениям (2.21, 22), (2.24, 25) и (4.7, 8) для некоторых сегнетоэлектриков типа перовскита

Сегнето- электрик	T К	$T_0^{(0)}$ К	$C_N^{(0)}$ 10^{-5} К	$\frac{dC_N}{dp}$ 10^{-3} $\frac{К}{кбар}$	$Q_{11}+2Q_{12}$ 10^{12} ед.СГСЭ	$\frac{dT_0}{dp}$ $\frac{К}{кбар}$	$C^* \cdot 10^{-4}$, кбар				ρ^* , кбар			
							2.21	2.24	4.7	эксп.	2.22	2.25	4.8	эксп.
$BaTiO_3$ м.	333	375	1,40	-1,6	0,32 ^{а)}	-4,8	1,96	2,90	3,20	2,90	5,88	8,70	9,66	9,60
	358	"	"	"	"	"	"	"	3,02	2,75	2,38	3,52	3,67	4,90
$BaTiO_3$ п.	473	376	1,23	-2,0	0,36 ^{б)}	-6,1	1,74	2,02	1,61	2,40	-13,7	-15,9	-12,7	-15,1
$SrTiO_3$ м.	296	36	0,83	+1,6	0,54 ^{в)}	-14,0	1,16	0,59	0,92	1,20	-36,5	-18,5	-28,9	-40,3
$PbTiO_3$ м.	620	722	4,40	-4,5	0,36 ^{г)}	-7,1	1,74	6,19	7,20	4,58	4,00	14,4	16,1	16,5
	640	"	"	"	"	"	"	"	6,98	4,55	3,20	11,5	12,4	12,8
	620	"	1,54 ^{д)}	"	"	"	"	2,16	3,64	4,58	11,5	14,4	23,1	16,5

Данные о величинах T , $T_0^{(0)}$, $C_N^{(0)}$, dC_N/dp , dT_0/dp , C^* , ρ^* по /1/ и /23/. Исключением являются следующие данные для поликристаллического $BaTiO_3$: $C^* = 2,4 \cdot 10^4$ кбар, $\rho^* = -15,1$ кбар по данным настоящей работы.

а) по /79/ в неполярной фазе; б) /82/ при $T > T_C + 30^\circ C$; в) /122/, при комнатной температуре; г) на основе данных /83, 84/; д) /80/.

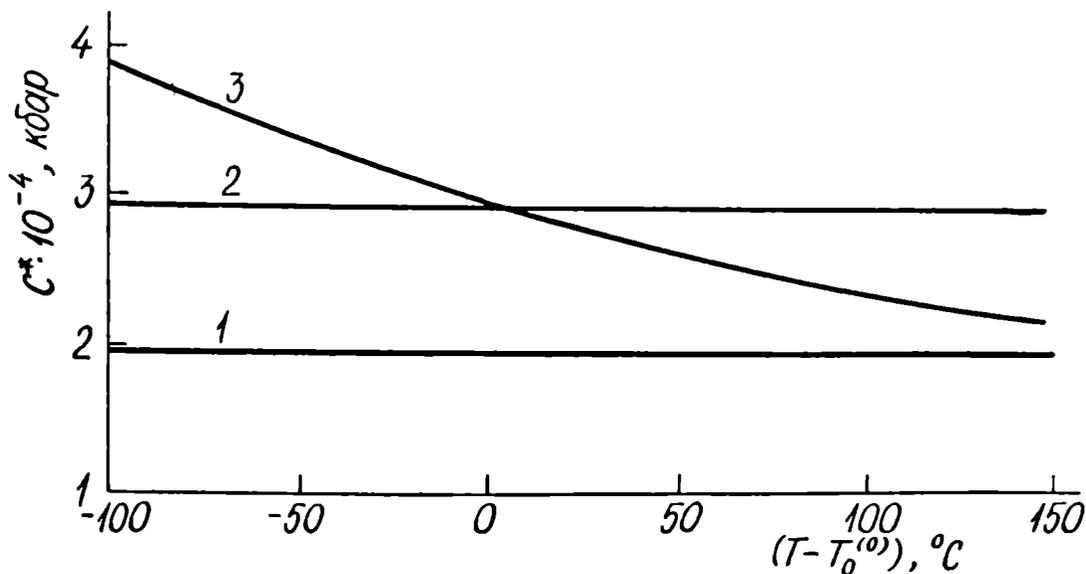


Рис.4.15. Зависимость $C^*(T)$ для монокристаллического $BaTiO_3$, вычислена по выражениям: 1 - (2.21); 2 - (2.24); 3 - (4.7).

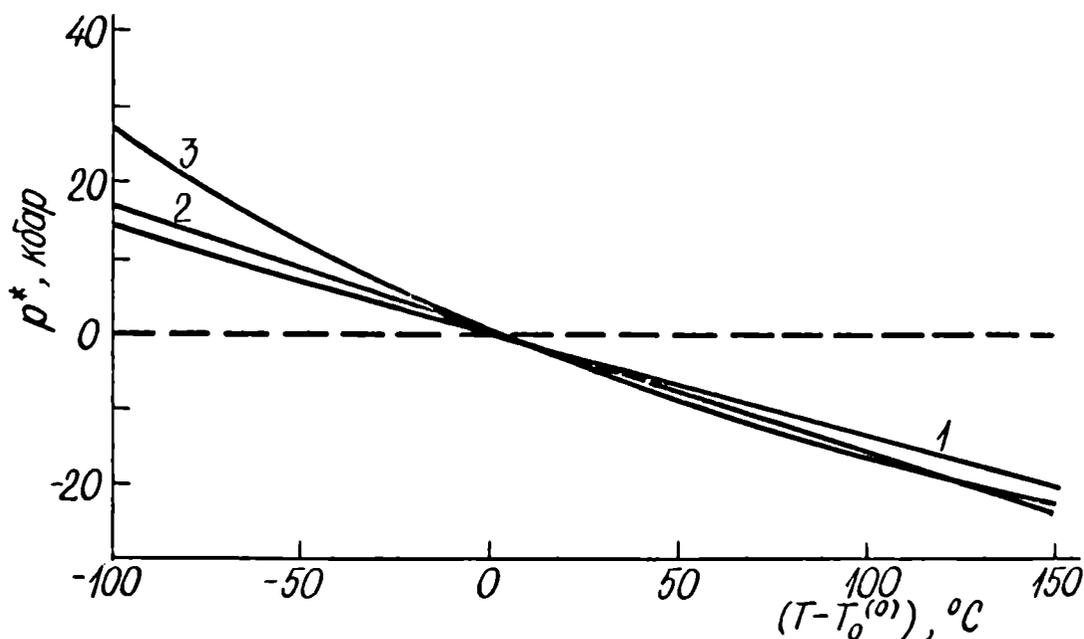


Рис.4.16. Зависимость $\rho^*(T)$ для монокристаллического $BaTiO_3$, вычислена по выражениям: 1 - (2.22); 2 - (2.25); 3 - (4.8).

$T = 473$ К. По нашим данным, $dC^*/dT = -0,017 \cdot 10^3$ кбар. K^{-1} для поликристаллического $BaTiO_3$. Как видно из рис.4.16, для параметра ρ^* наблюдается хорошее согласие значений при $T \geq T_0^{(0)}$, полученных исходя из всех представленных выражений (см. также табл.4.4).

Используя экспериментально полученные концентрационные зависимости $C^*(x)$ и $dT_c/dp(x)$ можно определить изменение постоянной

Кюри-Вейсса C_W под действием ГД, посредством выражения (4.7) или (4.8). Результаты расчетов приведены в таблице 4.3. Там же даны экспериментальные результаты непосредственно определенных величин $dC_W/d\rho$ для монокристаллов соединений $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$. Изменение постоянной Кюри-Вейсса под действием ГД определялось также на основе рассмотрения модели ангармонического осциллятора (§ 4.4, выр. (4.30)¹⁾). Для удобства полученные результаты тоже даны в табл. 4.3. Оба подхода приводят к идентичным качественным результатам. Как видно из табл. 4.3, во всех случаях прогнозируется увеличение "чувствительности" C_W к ГД с повышением концентрации компонента X в системах $(Ba_{1-x}, Ca_x)TiO_3$, $Ba(Ti_{1-x}, Zr_x)O_3$, $Ba(Ti_{1-x}, Sn_x)O_3$. Для системы СТР $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$ характерно изменение знака производной $dC_W/d\rho$ в области концентраций $X \approx 50$ мол.%, которое можно было ожидать на основе экспериментальных данных работы /1/ (см. обзор гл. I § II). Очевидно, такое же явление следует ожидать в системе СТР $(Pb_{1-x}, Sr_x)TiO_3$ при $X > 90$ мол.% на основе наблюдаемого резкого увеличения $|dT_c/d\rho|$ (рис. 4.6). Естественно, что для проверки сделанных выводов необходимо провести прецизионные измерения экспериментальной зависимости $C_W(\rho)$, требующая особых технических приемов. В количественном отношении модель А0 дает незначительно, но все же более близкие величины $dC_W/d\rho$ к экспериментальным результатам.

4.3.3. Параметр Грюнайзена для мягкой моды колебаний при постоянной температуре для исследуемых систем сегнетоэлектрических твердых растворов

Параметр Грюнайзена для мягкой моды колебаний ρ_{T_0} определялся

¹⁾ Формула (4.30) в общем случае прогнозирует нелинейное изменение $C_W(\rho)$. Здесь определялась начальная величина $dC_W/d\rho$, т.е. при $\rho \rightarrow 0$.

на основе выражения (2.36) /32/, используя полученные нами концентрационные зависимости величины C^* при $T = 473$ К (табл.4.2) и данные о величине константы Кюри-Вейсса $C_N^{(0)}$ и температуры Кюри-Вейсса $T_0^{(0)}$ (работы /80, 120/) для исследуемых систем СТР. Результаты расчета приведены в табл.4.3.

Полученные результаты свидетельствуют об уменьшении параметра Грюнайзена с повышением концентрации второго компонента (понижением температуры ФП) при постоянной температуре ($T = 473$ К) определения ρ_{T0} для всех исследованных образцов, или, другими словами, "чувствительность" мягкой моды к изменению объема уменьшается с удалением от области фазового перехода. Исключение составляет система СТР $(Ba_{1-x}, Ca_x)TiO_3$, для которой параметр Грюнайзена претерпевает незначительные изменения.

§ 4.4. Применение модели ангармонического осциллятора для описания диэлектрических свойств перовскитовых сегнетоэлектриков в парафазе в условиях высокого гидростатического давления

4.4.1. Зависимость $\epsilon = C^*/(p-p^*)$ в модели ангармонического осциллятора

Модель ангармонического осциллятора (АО), разработанная для СТР /123/, не описывает сам ФП, однако с успехом может быть использована для исследования диэлектрических свойств в парафазе /29, 80/, включая нелинейность поляризации /123/.

Разложение потенциальной энергии ангармонического осциллятора записывается в виде:

$$U = \frac{1}{2} au^2 + \frac{1}{4} bu^4 - quF_{\lambda} ,$$

где U - смещение эффективного заряда q из точки равновесия. Для перовскитной структуры, если отождествить АО с элементарной ячей-

кой, локальное поле $F_{\lambda} = E + \eta P$; $\eta = 4\pi/3$ - фактор Лорентца. Поляризация может быть записана в форме:

$$P = Nq \langle u \rangle ,$$

где $N = V^{-1}$ - число элементарных ячеек в единице объема (V - объем ячейки). Величина $\langle u \rangle$ находится по методике, описанной в [123].

Исходя из указанных соображений, можно показать, что для температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ в парафазе получается обычный закон Кюри-Вейсса в форме:

$$\epsilon = \frac{C_W}{T - T_0} , \quad (4.9)$$

где

$$C_W = \frac{4\pi N \alpha^*}{3k \frac{b}{a^2}} , \quad (4.10)$$

$$T_0 = \frac{\eta N \alpha^* - 1}{3k \frac{b}{a^2}} \quad (4.11)$$

$\alpha^* = q^2 \cdot a^{-1}$ - поляризуемость АО при учете лишь линейной части упругой близкодействующей возвращающей силы, которая пропорциональна силовой постоянной a ; k - постоянная Больцмана. Отношение b/a^2 характеризует степень нелинейности колебания АО.

Попытаемся оценить вклад величин $N\alpha^*$ и b/a^2 в изменение диэлектрической проницаемости ϵ под действием ГД при постоянной температуре. Из выражения для постоянной Кюри-Вейсса (4.10) следует:

$$\frac{d \ln C_W}{d\rho} = \left(\frac{\partial \ln N \alpha^*}{\partial \rho} \right)_T - \left(\frac{\partial \ln \frac{b}{a^2}}{\partial \rho} \right)_T \quad (4.12)$$

Модель АО в первом приближении допускает для определения $(\partial \ln N \alpha^* / \partial \rho)_T$ использование уравнения Клаузиуса-Моссоти в форме

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \eta N \alpha^* \quad (4.13)$$

Логарифмируя и дифференцируя (4.13) по ρ при постоянной тем-

пературе T , получаем:

$$\frac{3}{(\varepsilon-1)(\varepsilon+2)} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln N \alpha^*}{\partial p} \right)_T \quad (4.14)$$

Отсюда следует, что искомая нами величина $(\partial \ln N \alpha^* / \partial p)_T$ пропорциональна изменению диэлектрической проницаемости под давлением при определенной температуре $T > T_0$. По данным /1/, для монокристаллического титаната бария¹⁾ левая часть выражения (4.14) при $T = 150^\circ\text{C}$ равна $-1,08 \cdot 10^{-4}$ кбар⁻¹, а величина $d \ln C_W / dp \approx -1,23 \cdot 10^{-2}$ кбар⁻¹. Из приведенной оценки (см. выр. (4.12) следует, что основной величиной, обуславливающей поведение постоянной Кюри-Вейсса под давлением, является изменение степени ангармоничности b/a^2 под действием ГД. В более ранней работе /II6/ на основе диэлектрических измерений нами было найдено увеличение степени ангармоничности под влиянием ГД ($\leq 2,5$ кбар) для некоторых составов систем $(Ba, Sr)TiO_3$ и $(Pb, Sr)TiO_3$. Следует указать, что ГД увеличивает N и уменьшает α^* , поэтому малое изменение $N\alpha^*$ является естественным. Таким образом, на основе данного анализа, соответствующие изменения константы Кюри-Вейсса C_W и температуры Кюри-Вейсса T_0 нами /124/ были отнесены за счет изменения степени нелинейности колебания b/a^2 , которое было представлено в виде линейной функции давления:

$$\frac{b}{a^2} = \frac{b_0}{a_0^2} (1 + hp) , \quad (4.15)$$

где b_0/a_0^2 - отношение, характеризующее нелинейность колебания А0 при атмосферном давлении. Величина²⁾

1) По нашим данным для керамического $BaTiO_3$ /124/:

2) Учитывая, что $hp \ll 1$, такая запись является наиболее удобной.

$$h = \left(\frac{\partial \ln \frac{b}{a^2}}{\partial p} \right)_T \quad (4.16)$$

- степень изменения нелинейности колебания под действием ГД.

Вышеуказанное рассмотрение приводит к закону типа Кюри-Вейсса /1/ для зависимости ϵ от гидростатического давления в форме (1.2):

$$\epsilon = \frac{C^*}{p - p^*}, \quad (4.17)$$

однако выявляется зависимость параметров C^* и p^* от температуры:

$$C^* = \frac{C_W^{(0)}}{hT}, \quad (4.18)$$

$$p^* = - \frac{T - T_0^{(0)}}{hT} \quad (4.19)$$

Здесь $C_W^{(0)}$ и $T_0^{(0)}$ константа и температура Кюри-Вейсса при атмосферном давлении (т.е. в выражениях (4.10) и (4.11) $C_W = C_W^{(0)}$ и $T_0 = T_0^{(0)}$ при $p = 0$). Можно показать /124/, что изменения ϵ , T_0 , C_W под действием ГД описываются выражениями:

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p} \right)_T = -\epsilon_p^2 \frac{hT}{C_W^{(0)}}, \quad (4.20)$$

$$\frac{dT_0}{dp} = - \frac{T_0^{(0)}}{h} \frac{h}{(1+hp)^2}, \quad (4.21)$$

$$\frac{dC_W}{dp} = - \frac{C_W^{(0)}}{h} \frac{h}{(1+hp)^2}, \quad (4.22)$$

где ϵ_p - диэлектрическая проницаемость образца в условиях ГД.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. В рамках модели А0 может быть получена известная эмпирическая формула (1.2).

2. Концентрационные зависимости параметров C^* и p^* при постоянной температуре должны следовать характеру изменения концент-

рациональных зависимостей постоянной Кюри-Вейсса $C_W^{(0)}$ и температуры Кюри-Вейсса $T_0^{(0)}$ при атмосферном давлении, что действительно наблюдается в эксперименте (§ 4.2).

3. В качественном отношении правильно отражаются температурные зависимости параметров C^* и p^* .

4. Правильно предсказывается наблюдаемый в эксперименте знак производных $(\partial \varepsilon / \partial p)_T$, dT_0/dp , dC_W/dp для перовскитовых сегнетоэлектриков $PbTiO_3$ и $BaTiO_3$.

Однако рассмотренный подход все же не является достаточно универсальным, так как

1. Для титаната стронция предсказываемый знак производной dC_W/dp не совпадает с экспериментальными данными работы /1/. Следовательно, в системах твердых растворов $(Ba, Sr)TiO_3$ и $(Pb, Sr)TiO_3$ следует ожидать изменения знака производной dC_W/dp в определенном концентрационном интервале входящих компонентов.

2. Расчетные значения dT_0/dp для растворов, близких к чистому $SrTiO_3$, оказываются меньше реально наблюдаемых /22, 37/.

3. При стремлении T к нулю, прогнозируемые величины параметров C^* и p^* ($\lim_{T \rightarrow 0} C^*, p^* \rightarrow \infty$) сильно отличаются от экспериментально наблюдаемых, которые остаются конечными при низких температурах /22/.

Отметим, что в приведенном выше рассмотрении остается открытым вопрос о зависимости от ГД таких параметров модели, как поляризуемости α^* , коэффициентов a и b в разложении потенциальной энергии АО. Очевидно, учет этих зависимостей может значительно расширить диапазон применимости теории для объяснения совокупности явлений, наблюдаемых при наложении ГД.

Более адекватные результаты можно получить, если вышеизложенное рассмотрение дополнить представлением об изменении произведения $N\alpha^*$ под действием ГД. Такая задача была решена нами в ра-

боте /II7, I25/. Учитывая противоположные тенденции изменения N и α^* под давлением в первом приближении зависимость произведения $N\alpha^*$ от p можно представить в виде, аналогичном (4.15):

$$N\alpha^* = N_0 \alpha_0^* (1 + gp), \quad (4.23)$$

где $N_0 \alpha_0^*$ — характеризует отношение смещающей силы реактивного поля к возвращающей упругой силе /I23/ при атмосферном давлении.

Величина

$$g = \left(\frac{\partial \ln N\alpha^*}{\partial p} \right)_T \quad (4.24)$$

характеризует изменение отношения этих сил под действием ГД.

Подставим выражения (4.15) и (4.23) в формулу для диэлектрической проницаемости ϵ (4.9), учитывая (4.10) и (4.11). Тогда:

$$\epsilon = \frac{4\pi N_0 \alpha_0^* (1 + gp)}{-[\eta N_0 \alpha_0^* (1 + gp) - 1] + 3k \frac{b_0}{a_0^2} (1 + hp) T} \quad (4.25)$$

Отсюда зависимость константы Кюри-Вейсса от давления и температуры Кюри-Вейсса может быть представлена в виде:

$$C_W(p) = \frac{4\pi N_0 \alpha_0^* (1 + gp)}{3k \frac{b_0}{a_0^2} (1 + hp)}, \quad (4.26)$$

$$T_0(p) = \frac{\eta N_0 \alpha_0^* (1 + gp) - 1}{3k \frac{b_0}{a_0^2} (1 + hp)} \quad (4.27)$$

Существование нелинейной зависимости $T_0(p)$ подтверждается экспериментальными работами, в которых исследования проводились на монокристаллах титаната свинца /23/ и титаната бария /25/ при достаточно больших ГД (см. § I.1).

Дифференцируя выражения (4.25, 26, 27) по давлению с учетом (4.10), (4.11) и (4.25), получаем:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_T = \frac{\varepsilon_p^2}{1+gp} \left(\frac{g}{3} - \frac{hT}{C_W^{(0)}}\right), \quad (4.28)$$

$$\frac{dT_0}{dp} = \frac{1}{(1+hp)^2} \left(\frac{g}{3} C_W^{(0)} - hT_0^{(0)}\right), \quad (4.29)$$

$$\frac{dC_W}{dp} = \frac{C_W^{(0)}}{(1+hp)^2} (g-h) \quad (4.30)$$

Наличие в выражениях (4.28-30) экспериментально определяемых величин, дает возможность оценить значения параметров h и g . Используя данные /1/ для монокристалла $BaTiO_3$, получаем $h \approx 1,2 \cdot 10^{-2}$ кбар $^{-1}$ и $g \approx -1,0 \cdot 10^{-4}$ кбар $^{-1}$. Отметим хорошее согласие полученной величины параметра g (см. (4.24)) с оценкой по независимой формуле (4.14). По величине h можно заключить, что нелинейность зависимости температуры ФП от ГД для $BaTiO_3$ может экспериментально выявиться лишь при ГД порядка 30÷40 кбар. Действительно, эксперименты /1, 2, II÷2I, 3I/, свидетельствующие о линейном изменении $T_0(p)$ для титаната бария проведены при давлениях, не превышающих 20 кбар. В то же время данные, представленные Хегенбартом /126/ из опытов, проведенных при низких температурах ($T < 80$ К), свидетельствуют о нелинейном изменении $T_0(p)$ для ряда сегнетоэлектриков уже в пределах 5÷10 кбар.

Разделив числитель и знаменатель правой стороны выражения (4.25) на величину $3h \frac{\delta_0}{a_0^2} kT$ и приняв во внимание (3.10) и (3.11), путем несложных преобразований получаем выражение для диэлектрической проницаемости как функции гидростатического давления при постоянной температуре T :

$$\varepsilon = \frac{C^*}{p-p^*} + R, \quad (4.31)$$

где

$$C^* = \frac{C_W^{(0)}}{hT - \frac{1}{3} g C_W^{(0)}}, \quad (4.32)$$

$$p^* = - \frac{T - T_0^{(0)}}{hT - \frac{1}{3} g C_W^{(0)}}, \quad (4.33)$$

$$R = \frac{C^* g p}{p - p^*} \quad (4.34)$$

Выражение (4.31) полностью совпадает с эмпирическим выражением (1.2), если в (3.31) опустить малое слагаемое R^I).

О степени совпадения данных, полученных из независимых опытов, можно судить по выполнению соотношения, следующего из (4.32) и (4.33)

$$\frac{C^*}{p^*} = \frac{C_W^{(0)}}{T_0^{(0)} - T}, \quad (4.35)$$

подставляя C^* и p^* , полученные при соответствующей температуре (см. табл.4.2). Такое же выражение можно получить на основе термодинамической теории (см. выр.(4.7) и (4.8)).

4.4.2. Температурные зависимости параметров модели ангармонического осциллятора

Решая совместно пару уравнений (4.32) и (4.29) и ограничиваясь областью малых давлений, получим выражения для определения параметров модели h и g (см.(4.16) и (4.24)):

I) Действительно, по нашим данным /124/ для $VaTiO_3$ при $T = 473$ К: $C^* = 2,45 \cdot 10^4$ кбар; $g = -8,5 \cdot 10^{-5}$ кбар $^{-1}$; $p^* = -17,1$ кбар. Отсюда, при $p = 15$ кбар, $R = 0,97$ по сравнению с $C^*/(p - p^*) = 763$. Отметим, что величина R сравнительно мало меняется с повышением ГД: при $p = 10^3$ кбар, $R \approx 2$. Таким образом, полученное выражение (4.31) аналогично закону Кюри-Вейсса $\varepsilon = \varepsilon_L + C_W / (T - T_0)$ /29/, где ε_L - константа для данного вещества.

$$h = \left(\frac{C_W^{(0)}}{C^*} + \frac{dT_0}{dp} \right) \cdot \frac{1}{T - T_0^{(0)}} \quad (4.36)$$

$$g = \frac{3}{C_W^{(0)}} \left[\left(\frac{C_W^{(0)}}{C^*} + \frac{dT_0}{dp} \right) \cdot \frac{T}{T - T_0^{(0)}} - \frac{C_W^{(0)}}{C^*} \right] \quad (4.37)$$

Если считать отношение смещающей силы реактивного поля к возвращающей упругой силе не изменяющимся с давлением ($g = 0$), получим выражения (4.18-22), однако, как показано в динамической теории СЭ, такое предположение слишком грубо.

Знак параметра h определяет сумма величин $C_W^{(0)}/C^*$ и dT_0/dp . Изменение величины C^* от температуры определяет соответствующую температурную зависимость параметров h и g . Ввиду этого достаточно выраженные зависимости $h(T)$ и $g(T)$ проявляются лишь в температурном районе, тесно примыкающем к области фазового перехода (см. рис. 4.17 и 4.18). Для построения этих зависимостей по выражениям (4.36) и (4.37) мы использовали экспериментальные данные, полученные для поликристаллического титаната бария ($C_W^{(0)} = 1,19 \cdot 10^5$ К; $T_0^{(0)} = 398$ К; $dT_0/dp = -4,7$ К.кбар⁻¹; $C^* = 2,40 \cdot 10^4$ кбар; $dC^*/dT = -4,0$ кбар.К⁻¹ по /124/). Для дальнейших расчетов использовались также величины $\eta N \alpha_0^* = 1,0103$ и $3k \frac{b_0^2}{a_0^2} = 2,59 \cdot 10^{-5}$ из работы /80/). Видно, что если в области ФП параметры h и g резко увеличиваются, то при $T > T_0^{(0)} + 35$ К зависимости $h(T)$ и $g(T)$ проявляются слабо и при $T > T_0^{(0)} + 60$ К параметры h и g можно считать практически не зависящими от температуры. Вышеизложенное подтверждается зависимостями $\epsilon(T)$ при $p = const$ (рис. 4.19) и $\epsilon(p)$ при $T = const$ (рис. 4.20), рассчитанными по (4.25) с учетом температурных зависимостей параметров h и g - сплошные кривые и, считая h, g постоянными (в данном случае $h = 3,4 \cdot 10^{-3}$ кбар⁻¹, $g = -0,84 \cdot 10^{-4}$ кбар⁻¹; см. дальше § 4.4.4) - прерывистые кривые.

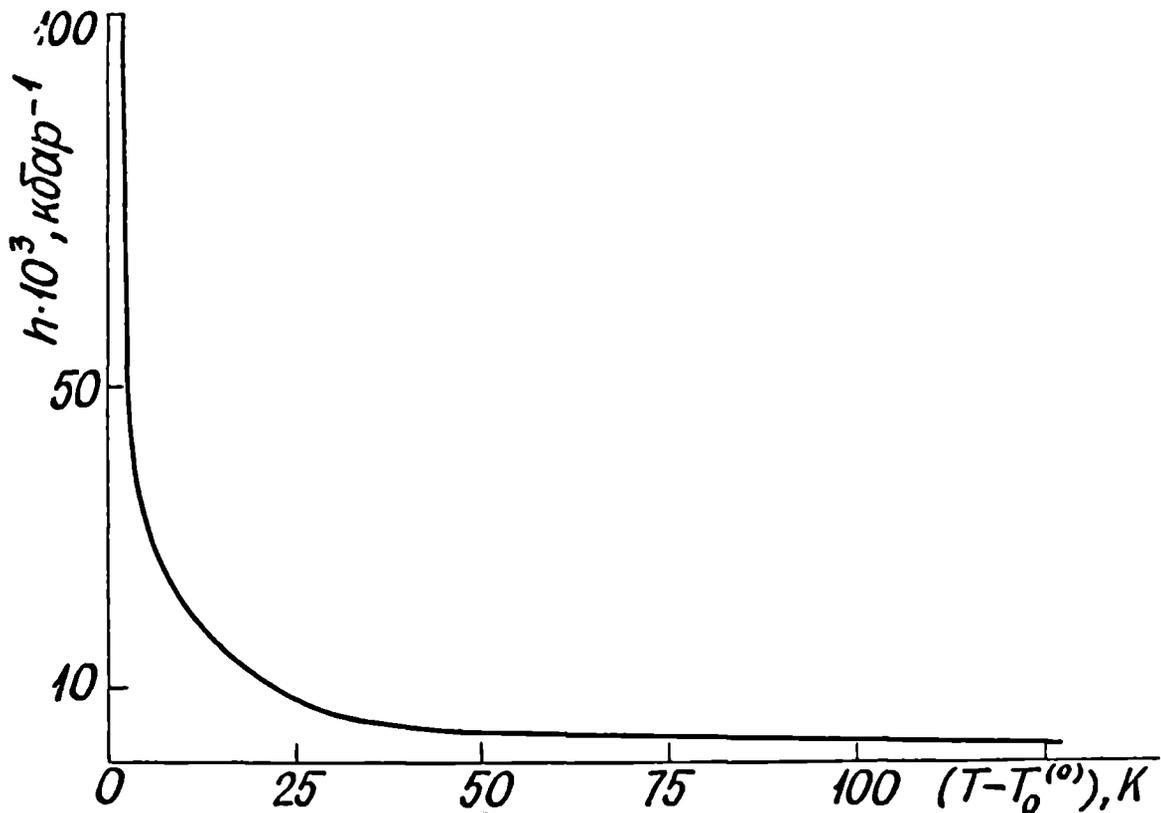


Рис.4.17. Зависимость параметра h от температуры для поликристаллического $BaTiO_3$, рассчитанная по выражению (4.36).

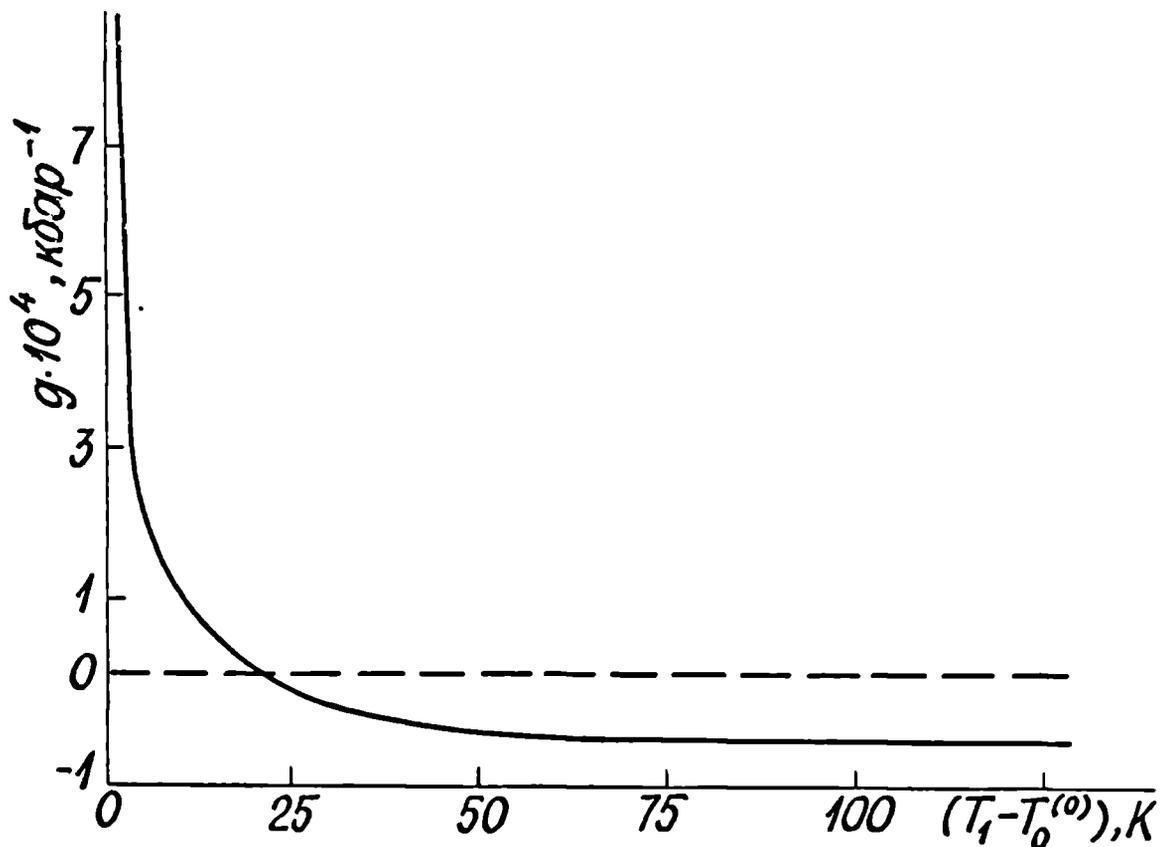


Рис.4.18. Зависимость параметра g от температуры для поликристаллического $BaTiO_3$, рассчитанная по выражению (4.37).

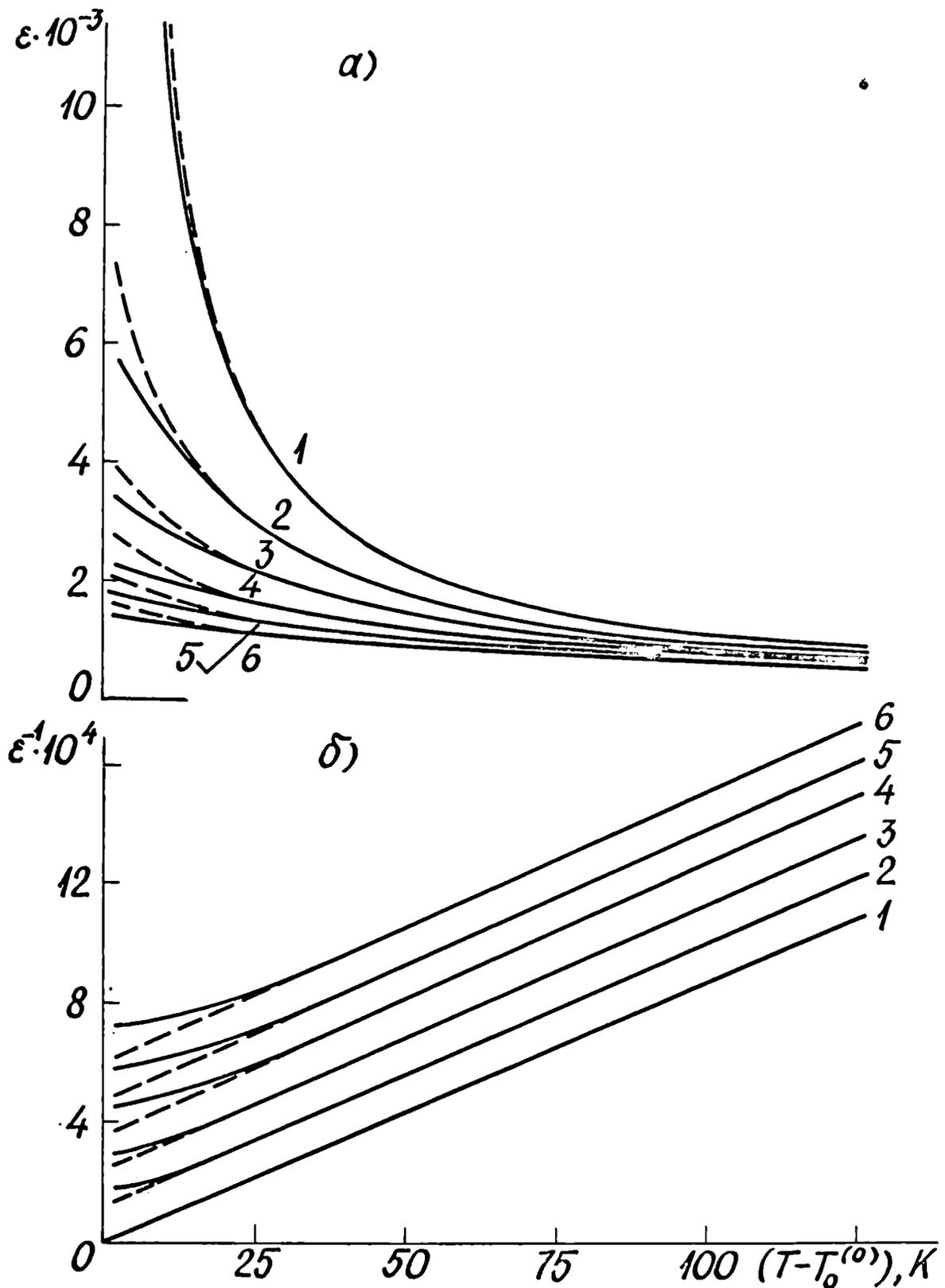


Рис.4.19. Зависимости $\epsilon(T)$ (а) и $\epsilon^{-1}(T)$ (б) в парафазе для $BaTiO_3$ по выражению (4.25) при разных ГД: 1 - 0; 2 - 3; 3 - 6; 4 - 9; 5 - 12; 6 - 15 кбар. Прерывистые кривые получены, если считать параметры h и g постоянными ($h = 3,4 \cdot 10^{-3}$ кбар $^{-1}$; $g = 0,84 \cdot 10^{-4}$ кбар $^{-1}$ при $T = 473$ К).

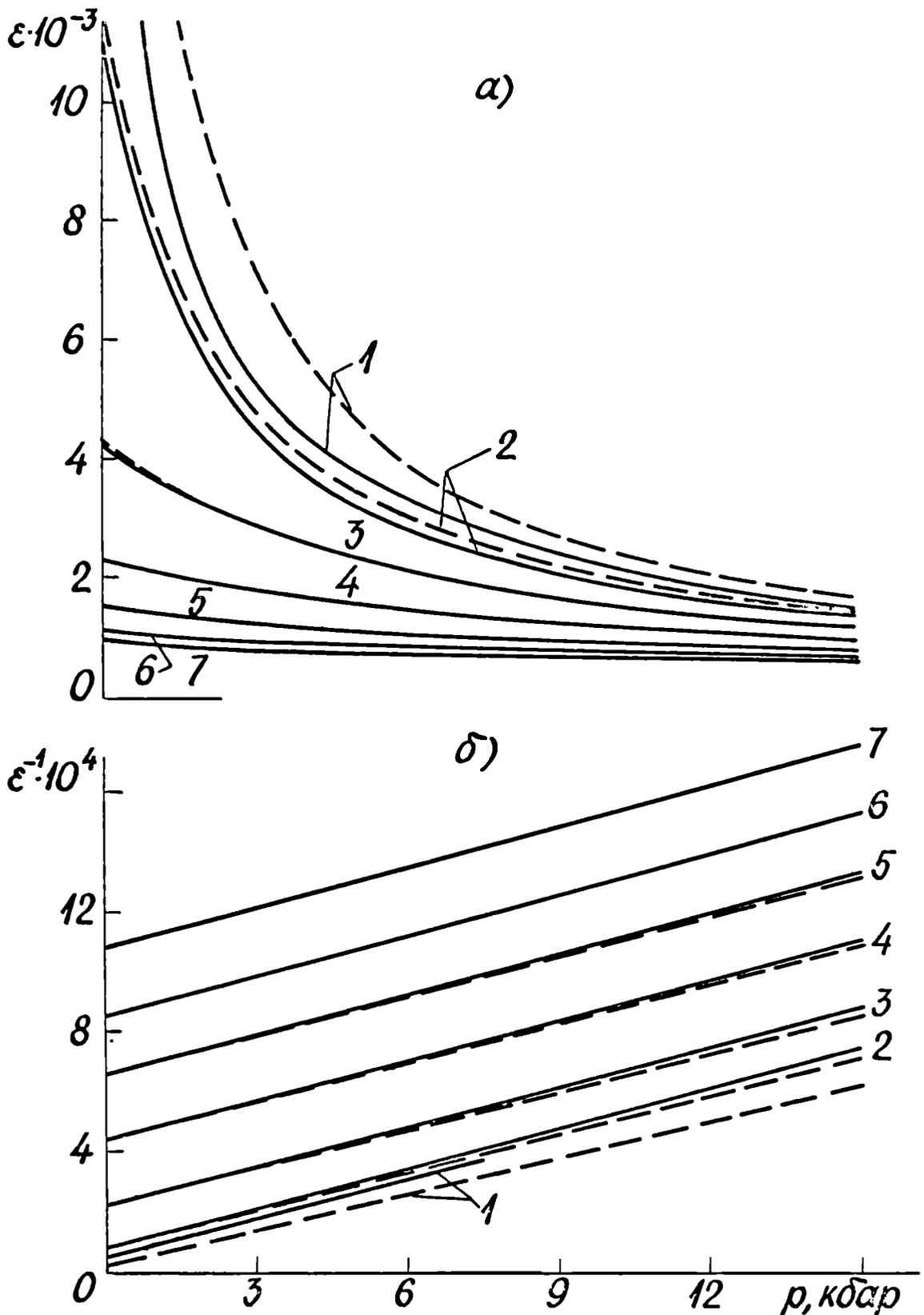


Рис. 4.20. Зависимости $\epsilon(p)$ (а) и $\epsilon^{-1}(p)$ (б) в парафазе для $BaTiO_3$ (по выражению (3.17)) при разных температурах 1 - 400; 2 - 408; 3 - 425; 4 - 450; 5 - 475; 6 - 500; 7 - 525 К. Прерывистые кривые получены, если считать параметры h и g постоянными ($h = 3,4 \cdot 10^{-3}$ кбар $^{-1}$; $g = -0,84 \cdot 10^{-4}$ кбар $^{-1}$).

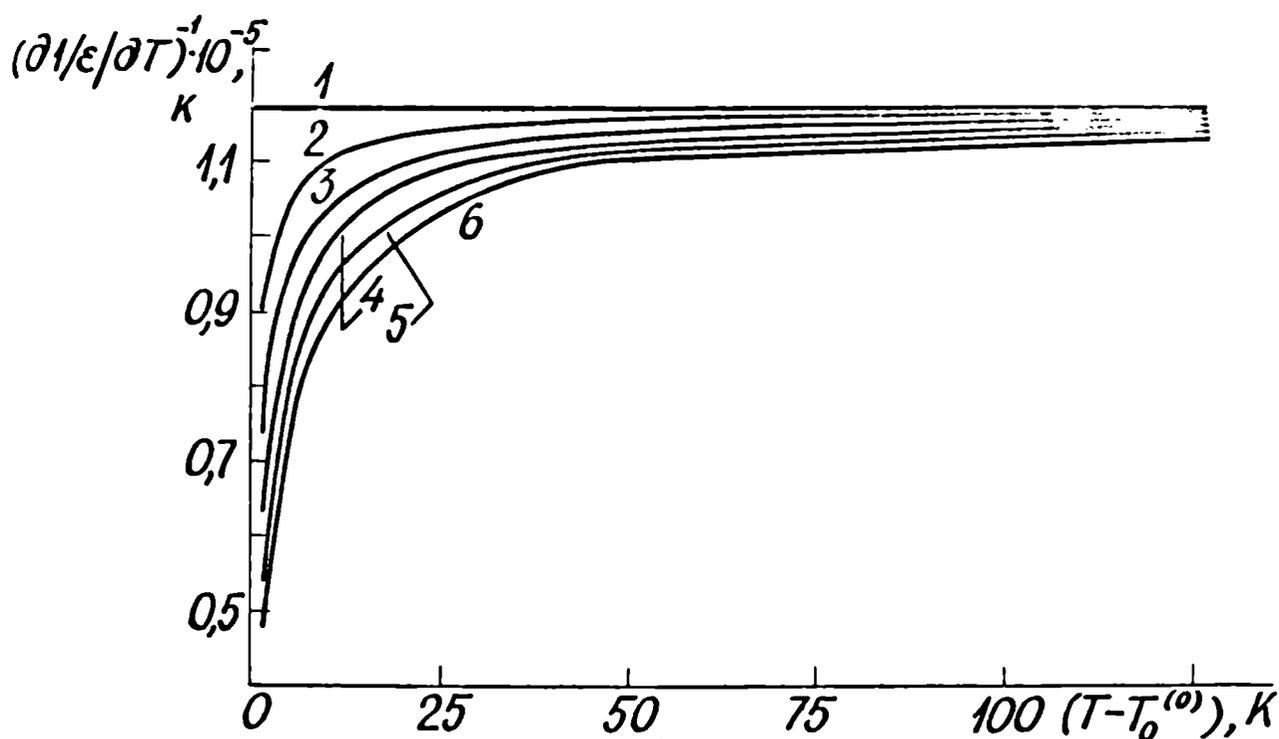


Рис.4.21. Зависимость $(\partial 1/\epsilon/\partial T)^{-1}(T)$ при разных ГД, обусловленная зависимостями $h(T)$ и $g(T)$. Для титаната бария. 1 - 0; 2 - 3; 3 - 6; 4 - 9; 5 - 12; 6 - 15 кбар.

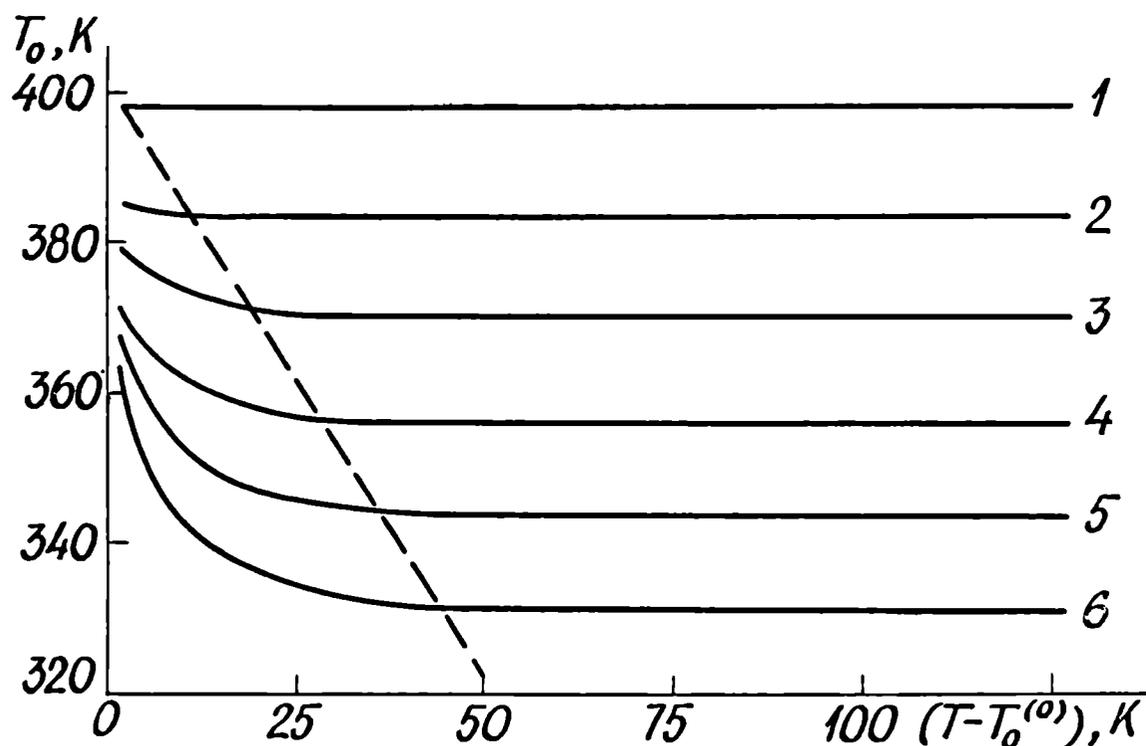


Рис.4.22. Зависимость $T_0 = f(T - T_0^{(0)})$, рассчитанная по выражению (4.27) с учетом зависимостей $h(T)$ и $g(T)$ для титаната бария при разных ГД: 1 - 0; 2 - 3; 3 - 6; 4 - 9; 5 - 12; 6 - 15 кбар. Прерывистая кривая указывает на границу области применения нашей модели.

Значительный интерес представляет также рис.4.21, в котором изображена зависимость $(\partial\epsilon/\partial T)^{-1}$ от температуры, которую обуславливают $h(T)$ и $g(T)$, при различных ГД. Отчетливо видно, что использование только района температур, примыкающего к области ФП, приводит к неправильным значениям C_W , определенной как $(\partial\epsilon/\partial T)^{-1}$ и отмеченной в гл.1. Только достаточно широкий интервал температур, особенно при повышенных ГД,-условие четкого определения постоянной C_W .

Рис.4.22, по нашему мнению, может служить наглядной иллюстрацией температурной области применимости нашей модели при исследовании диэлектрических свойств СТР под влиянием ГД. Естественно, что отклонение от постоянства зависимости $T_0 = f(T - T_0^{(0)})$ не имеет физической интерпретации и, следовательно, является температурной границей (при повышенных ГД) применимости нашей модели.

Как следует из зависимостей (4.32) и (4.33), параметры C^* и ρ^* должны уменьшаться при повышении температуры (см.рис.4.23 и 4.24). Величина знаменателя $hT - \frac{1}{3}gC_W^{(0)}$, которая, собственно, и определяет $C^*(T)$, при учете зависимостей $h(T)$ и $g(T)$ в случае $BaTiO_3$ меняется от величины 4,87 до 5,15 в температурной области 125 градусов, тем самым обуславливая значения $dC^*/dT = -6,7$ кбар. K^{-1}

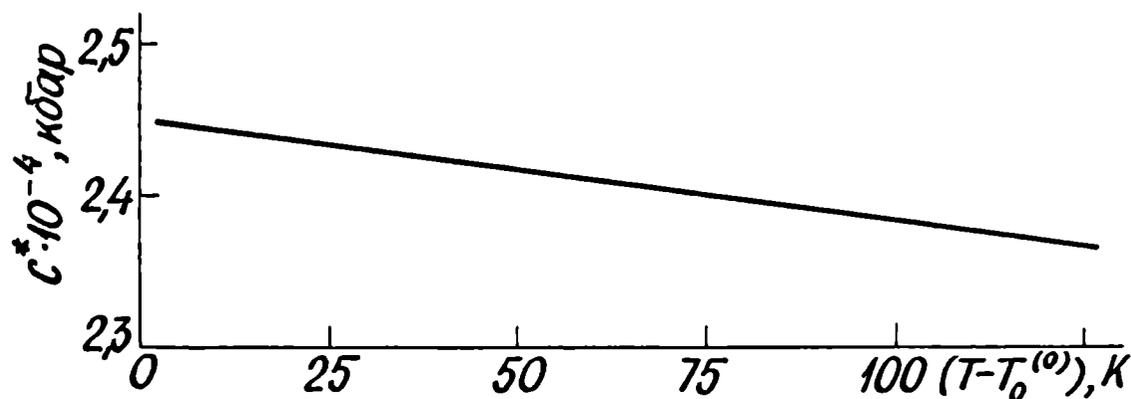


Рис.4.23. Зависимость параметра C^* от температуры для $BaTiO_3$, рассчитанная по выражению (4.32). Здесь величины h и g являются функциями температуры, согласно рис.4.17 и 4.18.

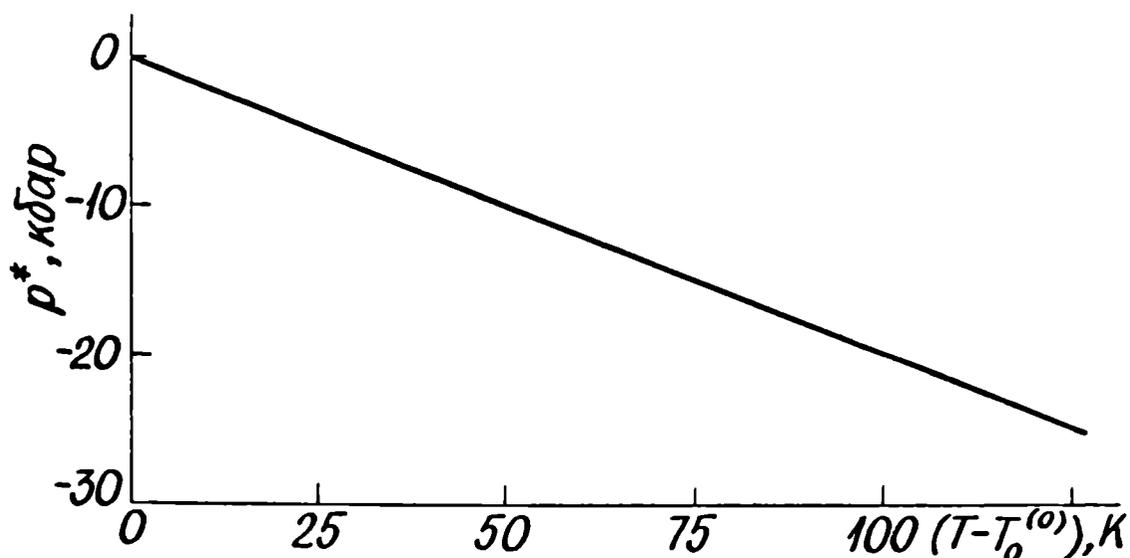


Рис.4.24. Зависимость параметра $p^*(T)$ для титаната бария, рассчитанная по выр. (4.33). Можно показать, что результат практически не зависит от изменения температурного режима параметров h и g .

и $dp^*/dT = -0,20 \text{ кбар}\cdot\text{К}^{-1}$, которые весьма близки к экспериментальным значениям, полученным нами (см. § 4.2).

Если не учитывать слабую температурную зависимость параметров h и g при температурах $T > T_0^{(0)} + 60 \text{ К}$, тогда из (4.32) и (4.33) следуют простые выражения для определения величин dc^*/dT и dp^*/dT :

$$\frac{dc^*}{dT} = -hc^* \left(\frac{C_w^{(0)}}{c^*} \right)^{-1}, \quad (4.38)$$

$$\frac{dp^*}{dT} = - (1 - hp^*) \left(\frac{C_w^{(0)}}{c^*} \right)^{-1} \quad (4.39)$$

Результаты соответствующих расчетов для исследованных систем СТР приведены в табл.4.2.

Модель А0 развита для температур, превышающих температуру ФП. При этих температурах параметр p^* по определению отрицателен (см. выр. (4.33)). При постепенном понижении температуры величина $|p^*|$ уменьшается (рис.4.24) и становится положительной при $T < T_0$. Экспериментальное подтверждение этого содержится в работах /1, 10,

14, 23/. Необходимо, однако, отметить, что при $T \rightarrow 0$ параметры C^* и ρ^* принимают конечные значения:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C^* = -3/g,$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \rho^* = -3T_0^{(0)}/C_N^{(0)}g$$

Этот результат показывает смысл введения выражения (4.23), так как в противоположном случае $\lim_{T \rightarrow 0} C^* \rightarrow \infty$ и $\lim_{T \rightarrow 0} \rho^* \rightarrow \infty$ (см. выр. (4.18) и (4.19)). Таким образом, несмотря на ограниченную область применения модели А0, выражения (4.32) и (4.33) правильно прогнозируют знак и порядок величины параметров C^* и ρ^* при низких температурах (следует иметь в виду, что $g < 0$).

Вид зависимостей (4.32) и (4.33) позволяет предсказать, что при $T = const$ параметры C^* и ρ^* должны вести себя подобно постоянной Кюри-Вейсса $C_N^{(0)}$ и температуре Кюри-Вейсса $T_0^{(0)}$, при последовательном изменении соотношения компонентов.

4.4.3. Связь эффективной поляризуемости и коэффициентов разложения потенциальной энергии ангармонического осциллятора с экспериментально определяемыми макропараметрами

С помощью несложных преобразований из выражения (4.24), получаем:

$$\left(\frac{\partial \ln \alpha^*}{\partial p}\right)_T = g - \kappa, \quad (4.40)$$

где $\kappa = -V^{-1}(\partial V / \partial p)_T$ - объемная сжимаемость. Подстановка величин g и κ в (4.40) для $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$ приводит к ожидаемому выводу - поляризуемость α^* уменьшается с повышением ГД.

Далее рассмотрим влияние давления на параметры модели a и b . Величина $\alpha^* = q^2 \cdot a^{-1}$ - поляризуемость А0 при учете одной лишь упругой короткодействующей возвращающей силы, которая пропорциональна силовой постоянной a /123/. Допуская, что эффективный заряд q в области малых давлений меняется незначительно /127, 128/

по сравнению с силовой постоянной a (a коррелирует с упругими постоянными, возрастающими под действием ГД /I29, I30/), анализ выражений (4.15) и (4.24) дает:

$$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial p}\right)_T = \kappa - g, \quad (4.41)$$

$$\left(\frac{\partial \ln b}{\partial p}\right)_T = h + 2(\kappa - g) \quad (4.42)$$

Таким образом, зная из опыта h , g и κ мы имеем возможность оценить изменение под действием ГД всех параметров модели А0 – эффективной поляризуемости, а также коэффициентов a и b в выражении потенциальной энергии ангармонического осциллятора.

Вид выражения (4.41) приводит к заключению, что коэффициент упругой возвращающей силы a с давлением растет быстрее, чем это определяется одной сжимаемостью вещества κ , так как возрастание обусловлено также изменением под ГД величины $N\alpha^*$, которое характеризуется величиной g . Ввиду того, что κ приблизительно на порядок больше параметра g (данные для κ см./II9/, оценка g в § 4.4.1), следует ожидать, что $(\partial \ln a / \partial p)_T$ должна увеличиваться с возрастанием сжимаемости вещества. Следовательно, например, в рядах $SrTiO_3 - BaTiO_3$, $SrTiO_3 - PbTiO_3$ величина $(\partial \ln a / \partial p)_T$ должна увеличиваться.

Остановимся немного на температурных зависимостях величин $\partial \ln \alpha^* / \partial p$, $\partial \ln a / \partial p$ и $\partial \ln b / \partial p$. Очевидно, что эти зависимости (см. выр. (4.40+42)) определяют изменения параметров h , g и κ под влиянием температуры. Можно заключить, что при температурах выше области ФII температурная зависимость величин, обуславливающая "чувствительность" α^* , a и b к ГД слабо выражена. Так, на основании имеющихся данных ($d\kappa/dT \approx +1,13 \cdot 10^{-7}$ кбар⁻¹.К⁻¹ для $SrTiO_3$

1321; $dg/dT \approx -1,4 \cdot 10^{-7}$ кбар⁻¹.К⁻¹, см. § 4.4.2, следует, что при повышенных T степень изменения поляризуемости под ГД, будет слегка уменьшаться ($0,03 \pm 0,04$ %/К), т.е. абсолютное значение $|(\partial \ln \alpha^* / \partial p)_T|$ увеличивается с повышением температуры. Результат естественный, ибо повышение температуры способствует расслаблению межатомных связей. В то же время "чувствительность" коэффициента α к ГД с повышением T увеличивается ($\sim 0,04$ %/К), коррелируя с увеличением сжимаемости под действием температуры.

Согласно (4.42), "чувствительность" коэффициента β к ГД тесно связана с чувствительностью степени ангармоничности колебания АО к ГД, которое характеризуется параметром h . Последний также является слабой температурной функцией ($\sim -1,6 \cdot 10^{-5}$ кбар⁻¹.К⁻¹ для BaTiO_3 согласно рассмотрению, сделанному выше), однако превышает соответствующие величины для g и α почти на два порядка. Все же благодаря противоположному действию температуры на составляющие выражения (4.42) h и $2(\alpha - g)$ изменение $\partial \ln \beta / \partial p$ под влиянием T не превышает $-0,3$ %/К, т.е. "чувствительность" β к ГД с повышением T медленно уменьшается. Итак, можно заключить, что в температурной области, удаленной от района ФП, зависимость величин $\partial \ln \alpha^* / \partial p$, $\partial \ln \alpha / \partial p$, $\partial \ln \beta / \partial p$ от температуры весьма незначительна.

Ситуация существенно меняется с приближением T к области ФП. Параметры h и g резко возрастают (см. рис. 4.17-18), также возрастает сжимаемость α [119]. К сожалению, мы не имеем в нашем распоряжении количественных данных об изменении $\alpha(T)$ в районе ФП, чтобы оценить соответствующие изменения интересующих нас величин. Качественный анализ показывает, что температурные зависимости $|\partial \ln \alpha^* / \partial p|(T)$ и $\partial \ln \beta / \partial p(T)$ следуют поведению параметров h и g . Зависимость "чувствительности" β к ГД в области ФП требует количественного анализа. Однако ввиду противоположного действия T на составляющие выражения (4.42) можно ожидать незначительные изменения $\partial \ln \beta / \partial p(T)$.

4.4.4. Зависимости параметров модели ангармонического осциллятора от гидростатического давления в концентрационных рядах сегнетоэлектрических твердых растворов

На основе полученных данных (табл.4.1, 4.2) по формулам (4.36) и (4.37) можно рассчитать величины h и g для исследованных СТР (табл.4.5) и далее, используя выражения (4.40–42), определить концентрационные зависимости интересующих нас величин $(\partial \ln a / \partial p)_T$, $(\partial \ln b / \partial p)_T$, $(\partial \ln \alpha^* / \partial p)_T$ при $T = 473$ К (рис.4.2б–30, табл.4.5). В § 4.4.2 уже было указано на слабое влияние температуры в отношении параметров АО при температурах, удаленных от ФП, поэтому в настоящем параграфе остановимся только на анализе концентрационных зависимостей этих параметров. Необходимо, однако, отметить, что наша модель АО не претендует на объяснение явлений, связанных с возрастающей ролью квантовых эффектов при низких температурах [27]. Поэтому в дальнейшем вне-рассмотрения остается область концентраций для систем $(Ba, Sr)TiO_3$ и $(Pb, Sr)TiO_3$, где наблюдается резкий рост величин сдвига ФП под действием ГД - $|dT_c / dp|$ (в области концентраций более 90 мол.% $SrTiO_3$ (рис.4.6)).

Касаясь полученных результатов отметим следующее. Во-первых, анализ приводит к вполне разумному выводу о том, что поляризуемость α^* уменьшается с приложением гидростатического давления для всех исследованных СТР (величина $(\partial \ln \alpha^* / \partial p)_T$ отрицательна - см. табл.4.5).

Изменение поляризуемости под ГД ("чувствительность" α^* к ГД) падает с повышением концентрации $SrTiO_3$ в СТР систем $(Ba, Sr)TiO_3$ и $(Pb, Sr)TiO_3$ (рис.4.2б), т.е. абсолютная величина $|(\partial \ln \alpha^* / \partial p)_T|$ уменьшается с повышением концентрации ионов с меньшей поляризуемостью. Экстраполяция данных $(\partial \ln \alpha^* / \partial p)_T$ в каждом из исследуемых рядов СТР в сторону $SrTiO_3$ приводит к величине, близкой для моно-

Таблица 4.5.

Концентрационные зависимости изменений параметров модели АО под действием ГД на основе графически сглаженных экспериментальных данных при $T = 473$ К для исследуемых СТР

СТР	x мол. %	$h = \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial p} \right)_T$ 10^3 кбар ⁻¹	$\left(\frac{\partial \ln \alpha^*}{\partial p} \right)_T$ 10^4 кбар ⁻¹	$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial p} \right)_T$ 10^3 кбар ⁻¹	$\left(\frac{\partial \ln b}{\partial p} \right)_T$ 10^3 кбар ⁻¹	$\left(\frac{\partial \ln \alpha^*}{\partial p} \right)_T$ 10^3 кбар ⁻¹
$(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$	0	3,04	-0,95	1,22	5,40	-1,22
	10	1,80	-1,16	1,16	4,13	-1,17
	20	1,12	-1,36	1,14	3,37	-1,14
	30	0,50	-1,55	1,09	2,69	-1,08
	40	0,05	-1,73	1,04	2,14	-1,04
	50	-0,25	-1,90	1,01	1,77	-1,01
	60	-0,45	-2,06	0,98	1,50	-0,98
	70	-0,60	-2,18	0,96	1,32	-0,96
	80	-0,65	-2,30	0,93	1,21	-0,93
	90	-0,67	-2,37	0,90	1,12	-0,90
$(Pb_{1-x}, Sr_x)TiO_3$	60	13,30	-0,25	0,85	15,01	-0,85
	70	9,82	-0,73	0,64	11,49	-0,64
	80	7,70	-1,06	0,81	9,33	-0,81
	90	6,41	-1,32	0,80	8,00	-0,80
$(Ba_{1-x}, Ca_x)TiO_3$	1	2,30	-0,97	1,19	4,69	-1,19
	2	3,20	-0,86	1,17	5,55	-1,17
	5	5,20	-0,62	1,12	7,44	-1,12
	6	6,30	-0,49	1,10	8,49	-1,10
	8	6,80	-0,44	1,08	8,97	-1,08
$(Ba_{1-x}, Pb_x)TiO_3$	5	2,80	-0,90	1,11	5,26	-1,11
$Ba(Ti_{1-x}, Zr_x)O_3$	1	3,70	-0,79	1,18	6,05	-1,18
	2,5	5,00	-0,63	1,17	7,34	-1,17
	5	6,90	-0,36	1,14	9,17	-1,14
	7,5	8,40	-0,12	1,12	10,61	-1,12
	10	8,70	-0,06	1,10	10,96	-1,10
$Ba(Ti_{1-x}, Sn_x)O_3$	1	4,00	-0,76	1,18	6,37	-1,18
	2,5	5,60	-0,54	1,16	7,92	-1,16
	5	7,30	-0,26	1,13	9,55	-1,13
	7,5	7,90	-0,12	1,11	10,11	-1,11

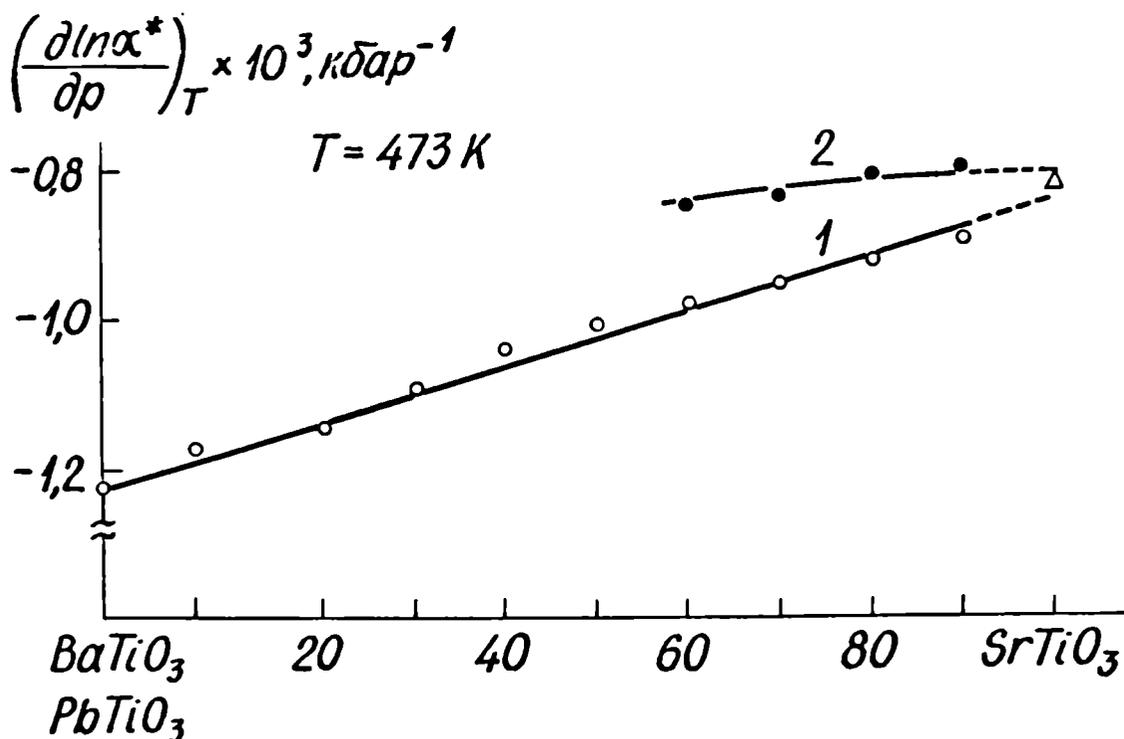


Рис. 4.25. Изменение эффективной поляризуемости α^* под действием ГД в концентрационных рядах СТР $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$ (1) и $(Pb_{1-x}, Sr_x)TiO_3$ (2) при $T = 473$ К: (○, ●) - /II7/; (Δ) - /I/.

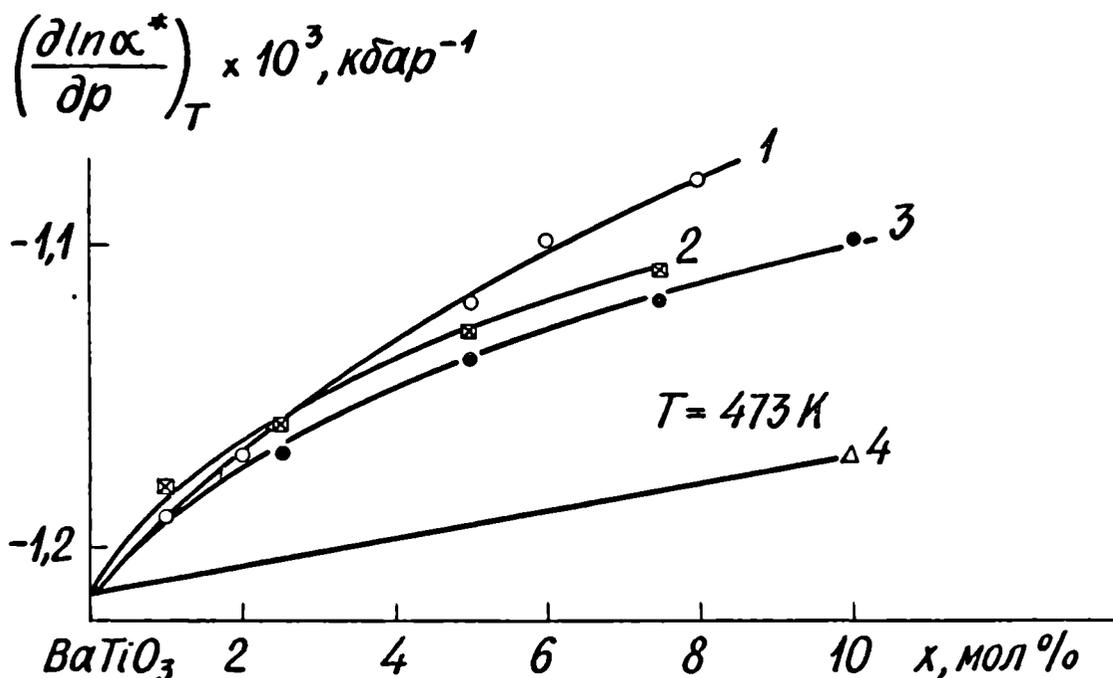


Рис. 4.26. Изменение эффективной поляризуемости α^* под действием ГД в концентрационных рядах СТР: 1 - $(Ba_{1-x}, Ca_x)TiO_3$ (○); 2 - $Ba(Ti_{1-x}, Sn_x)O_3$ (⊠); 3 - $Ba(Ti_{1-x}, Zr_x)O_3$ (●); для сравнения в той же области концентраций приведена система 4 - $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$ (Δ).

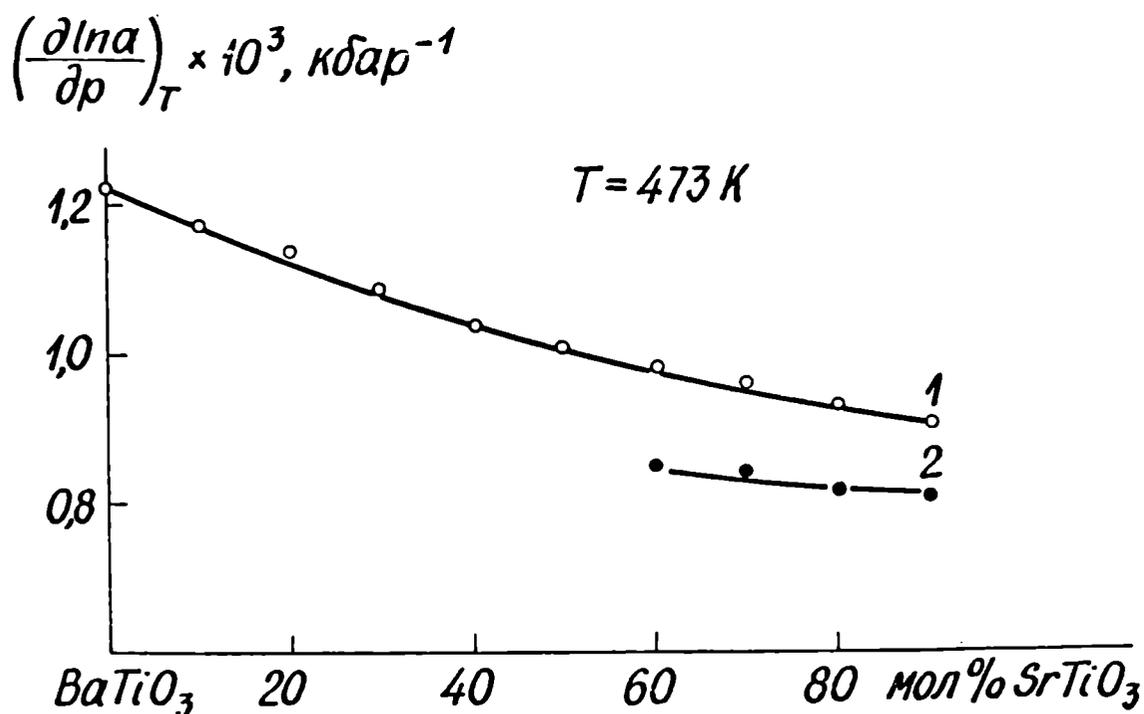


Рис. 4.27. Относительное изменение силовой постоянной α под действием ГД в концентрационных рядах СТР при $T = 473 \text{ K}$:
 1 - $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Sr}_x) \text{TiO}_3$; 2 - $(\text{Pb}_{1-x}, \text{Sr}_x) \text{TiO}_3$.

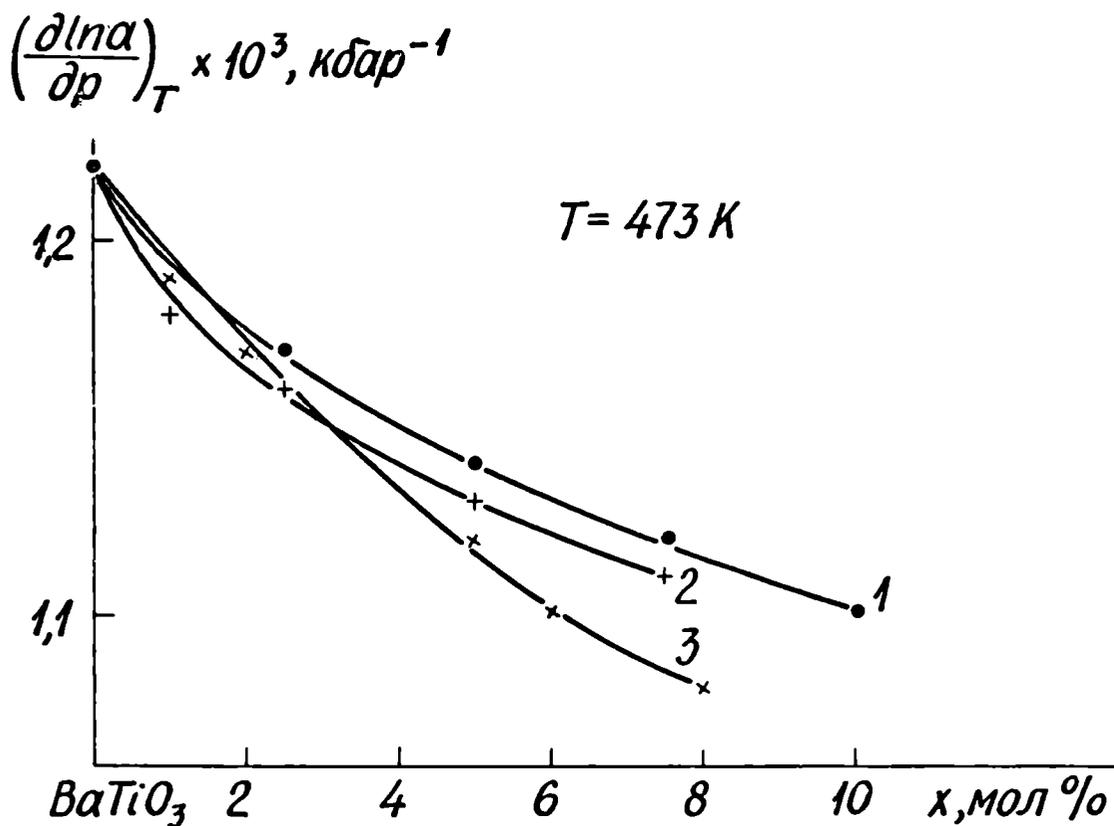


Рис. 4.28. Относительное изменение силовой постоянной α под действием ГД в концентрационных рядах СТР при $T = 473 \text{ K}$:
 1 - $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}, \text{Zr}_x) \text{O}_3$ (\bullet); 2 - $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}, \text{Sn}_x) \text{O}_3$ (+);
 3 - $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Ca}_x) \text{TiO}_3$ (x).

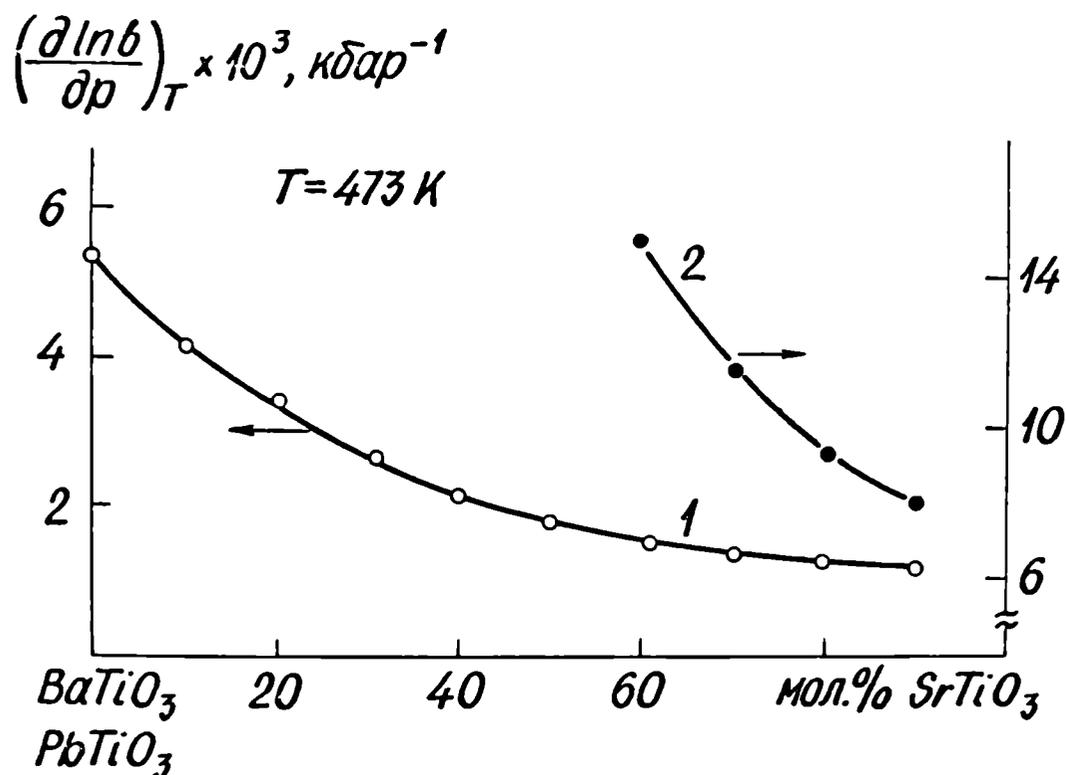


Рис. 4.29. Относительное изменение коэффициента β под действием ГД в концентрационных рядах СТР при $T = 473 \text{ K}$:
1 - $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Sr}_x)\text{TiO}_3$; 2 - $(\text{Pb}_{1-x}, \text{Sr}_x)\text{TiO}_3$.

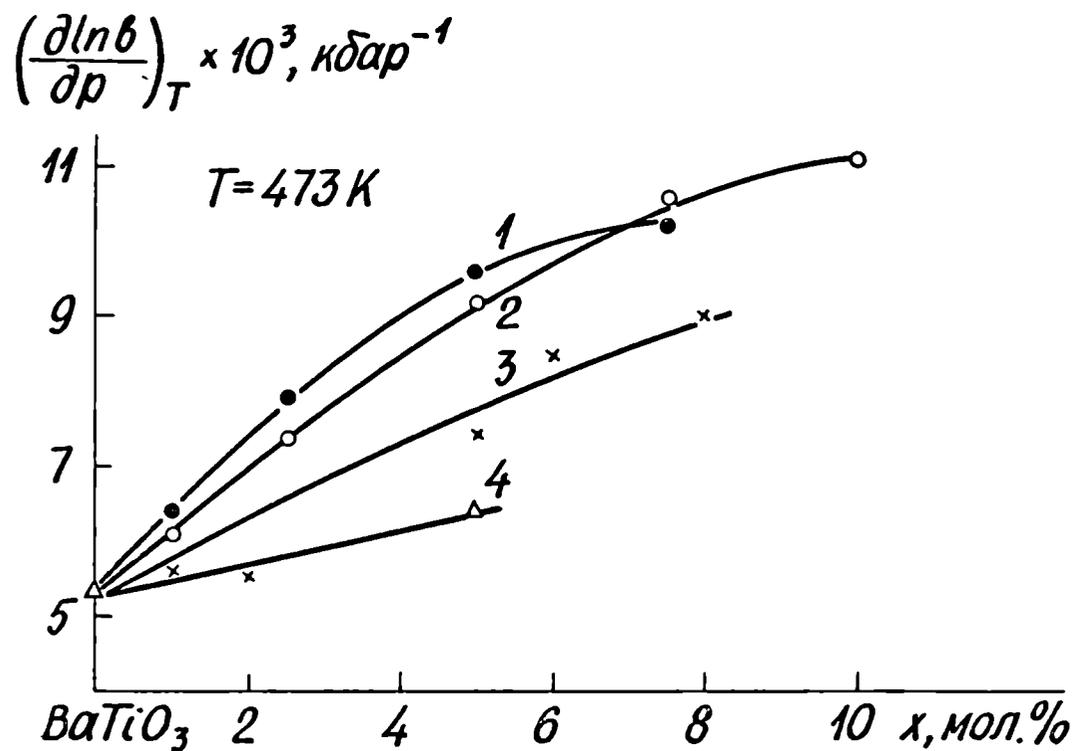


Рис. 4.30. Относительное изменение коэффициента β под действием ГД в концентрационных рядах СТР при $T = 473 \text{ K}$:
1 - $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}, \text{Sn}_x)\text{O}_3$ (\bullet); 2 - $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}, \text{Zr}_x)\text{O}_3$ (\circ);
3 - $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ (\times); 4 - $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ (Δ).

кристалла $SrTiO_3$, определенной в /I/ на основании формулы Клаузиуса-Моссотти. Относительное уменьшение изменения поляризуемости α^* под действием ГД наблюдается также в рядах СТР $(Ba, Ca)TiO_3$, $Ba(Ti, Zr)O_3$ и $Ba(Ti, Sn)O_3$ с увеличением в растворах концентрации ионов Ca , Zr и Sn , т.е. при замещении ионов как в решетке А, так и в подрешетке В. Относительные изменения величины $(\partial \ln \alpha^* / \partial p)_T$ в данных системах больше по сравнению с рядом $(Ba, Sr)TiO_3$ в том же интервале концентраций (рис.4.26).

Анализируя результаты, представленные на рис.4.27-30, можно заметить, что оба коэффициента разложения потенциальной энергии a и b с ростом ГД увеличиваются для всех образцов исследованных систем СТР (производные a и b по p положительны). Для более "рыхлой", податливой структуры $(Pb, Sr)TiO_3$ коэффициент b с ростом ГД увеличивается более резко (рис.4.29), чем для СТР $(Ba, Sr)TiO_3$. Большая "чувствительность" b к ГД в системе $(Pb, Sr)TiO_3$ коррелирует с большой сегнетостабильностью $|I_2I|/I^1$ составов этой системы, в которых преобладает компонент $PbTiO_3$. С повышением концентрации титаната стронция в твердом растворе, изменение коэффициентов a и b под действием ГД ("чувствительность" a и b к p) уменьшается (рис.4.27, 4.29).

Весьма существенно, что полученные результаты свидетельствуют о повышении степени ангармонизма колебаний в системах СТР $(Ba_{1-x}, Ca_x)TiO_3$, $Ba(Ti_{1-x}, Zr_x)O_3$, $Ba(Ti_{1-x}, Sn_x)O_3$, что проявляется в увеличении "чувствительности" коэффициента b к p (рис.4.30) и уменьшении "чувствительности" a к p (рис.4.28) по мере повышения концентрации второго компонента (повышением x) в твердом растворе.

Для систем $(Pb, Sr)TiO_3$, $(Ba, Ca)TiO_3$, $Ba(Ti, Zr)O_3$,

I) В работе /I2I/ показано, что сегнетостабильность пропорциональна величине скачка спонтанной поляризации при ФП. Дополнительные данные содержатся в /85/.

$Ba(Ti,Sn)O_3$ "чувствительность" коэффициента b к p значительно (5÷10 раз) преобладает во всем исследованном концентрационном интервале над "чувствительностью" коэффициента a к p , что свидетельствует о большом влиянии ГД на ангармоничность колебания A_0 в этих системах. В то же время в системе $(Ba,Sr)TiO_3$ в области концентраций 60÷70 мол.% титаната стронция относительное изменение становится сравнимым с соответствующим изменением для a . Почти одновременно с этим происходит изменение знака параметра h в концентрационной зависимости СТР $(Ba,Sr)TiO_3$ (см. табл. 4.5). Таким образом, повышение концентрации титаната стронция в твердых растворах $(Ba,Sr)TiO_3$ и $(Pb,Sr)TiO_3$ обуславливает постепенное уменьшение роста степени нелинейности колебания b/a^2 при повышении ГД и в первом случае приводит даже к ее уменьшению под действием ГД при концентрациях $X > 50$ мол.%. В принципе, подобное изменение параметра h можно ожидать также для системы $(Pb_{1-X},Sr_X)TiO_3$ (при $X > 0,9$) на основе резкого увеличения величины $|dT_c/dp|$ в этой области концентраций, которую мы ранее исключили из рассмотрения.

Значительный интерес представляет изменение параметра g в концентрационных рядах СТР. Напомним, что параметр g характеризует изменение отношения смещающей силы реактивного поля к возвращающей упругой силе под действием ГД. Отрицательная величина g свидетельствует о преобладании роста упругих сил по сравнению с кулоновскими силами при увеличении ГД, таким образом подтверждая основные выводы динамической теории сегнетоэлектричества (§ 2.2). С другой стороны, то, что $g < 0$ говорит о том, что, при росте ГД поляризуемость уменьшается скорее, чем увеличивается N (количество элементарных ячеек в единице объема). Соответствующее увеличение абсолютного значения параметра g в системах $(Ba,Sr)TiO_3$ и $(Pb,Sr)TiO_3$ (табл. 5.4) коррелирует с увеличением жесткости α^{-1} (табл. 4.1) и указывает на уменьшение величины dN/dp с повышением

концентрации $SrTiO_3$. Уменьшение $|g|$ в рядах систем $(Ba_{1-x}, Ca_x)TiO_3$, $Ba(Ti_{1-x}, Zr_x)O_3$, $Ba(Ti_{1-x}, Sn_x)O_3$, очевидно, свидетельствует о взаимной компенсации изменения величин N и α^* под действием ГД по мере увеличения второго компонента (увеличения x).

ВЫВОДЫ

1. Впервые для набора "классических" сегнетоэлектрических твердых растворов систем $(Ba, Sr)TiO_3$, $(Pb, Sr)TiO_3$, $(Ba, Pb)TiO_3$, $(Ba, Ca)TiO_3$, $Ba(Ti, Zr)O_3$, $Ba(Ti, Sn)O_3$ экспериментально в широкой области концентраций получены концентрационные зависимости величины сдвига температуры ФП под действием ГД, в области тетрагонально-кубического фазового перехода. Полученные результаты, с привлечением данных объемной сжимаемости дали возможность выделить объемный эффект относительного сдвига температуры ФП $d \ln T_c / d \ln V$ и прийти к выводу о монотонном увеличении этого сдвига в рядах $PbTiO_3 - SrTiO_3$, $BaTiO_3 - SrTiO_3$ (рис. 4.8) при последовательном замещении катионов в подрешетке А. По-другому ведут себя системы $Ba(Ti, Zr)O_3$ и $Ba(Ti, Sn)O_3$, в которых соответствующие изменения соотношения компонентов в подрешетке В приводят к уменьшению $d \ln T_c / d \ln V$, что, очевидно, связано с постепенным смещением в области несегнетоэлектрического состояния. Незначительное изменение $d \ln T_c / d \ln V$ в системе $(Ba, Ca)TiO_3$, очевидно, свидетельствует о взаимной компенсации параметров N и α^* (см. выр. (4.11)). Нелинейная зависимость $T_c(p)$, прогнозируемая моделью А0 (выр. (4.29)), как ожидалось, не проявляется в области сравнительно малых ГД (≤ 12 кбар).

2. Впервые для упомянутых выше систем в широкой области концентраций при постоянной температуре $T = 473$ К экспериментально

определены параметры C^* и ρ^* (табл.4.2), входящие в известную эмпирическую зависимость $\varepsilon = C^*/(\rho - \rho^*)$, которая теоретически обосновывается моделью А0 (п.4). Концентрационные зависимости C^* и ρ^* аналогичны характеру изменения концентрационных зависимостей постоянной Кюри-Вейсса $C_N^{(0)}$ и температуре Кюри-Вейсса $T_0^{(0)}$ при атмосферном давлении, как это следует из теории на основании модели А0. Подтверждается температурная зависимость параметров C^* и ρ^* , вытекающая из модели А0 в широком интервале концентраций. Количественно хорошо подтверждается справедливость вытекающего из термодинамической теории и модели А0 соотношения $C_N^{(0)}/(T - T_0^{(0)}) = C^*/(-\rho^*)$.

3. На основе полученных экспериментальных данных с привлечением термодинамического рассмотрения (выр. (2.21)) вычислены коэффициенты объемной электрострикции $Q_{11} + 2Q_{12}$ в парафазе и получены их концентрационные зависимости для всех исследованных систем СТР. Отметим, что прямое экспериментальное определение этой величины часто затруднено вследствие значительной электропроводности веществ в интересующей нас области температур.

Концентрационные зависимости экспериментально полученных данных $C^*(\chi)$ и $dT_c/d\rho(\chi)$ в комбинации с результатами проведенного нами феноменологического рассмотрения (выр. (4.7)) и модели А0 (выр. (4.30)) дали возможность рассчитать изменение постоянной Кюри-Вейсса под действием ГД $-dC_N/d\rho$ в рядах твердых растворов исследуемых систем. Оба указанных подхода дают результаты, хорошо согласующиеся между собой. Для всех исследованных составов СТР показано уменьшение постоянной Кюри-Вейсса под действием ГД. Исключение составляет система СТР $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$, для которой в области концентраций $\chi > 50$ мол.% $SrTiO_3$ прогнозируется положительный знак производной $dC_N/d\rho$, что подтверждается экспериментальными данными работы /1/, проведенной для монокристаллического чистого $SrTiO_3$.

На основании соотношения (2.41), полученного в рамках динамической теории сегнетоэлектричества /32/, определены концентрационные зависимости параметра Грюнайзена для мягкой моды колебаний ρ_{70} при $T = 473$ К во взаимных твердых растворах титанатов бария, свинца, стронция, кальция и цирконатов, станнатов бария. Установлено, что с повышением концентрации второго компонента (понижением температуры ФП) параметр Грювайзена уменьшается.

4. Для описания диэлектрических свойств СТР в парафазе под действием ГД предложена и впервые использована модель ангармонического осциллятора /123/, дополненная предположением о линейных зависимостях: 1) степени нелинейности колебания А0 и 2) отношения смещающей силы реактивного поля к возвращающей упругой силе от величины гидростатического давления. Рассмотрение модели А0 приводит к теоретическому обоснованию известной эмпирической формулы Самара /1/ $\epsilon = C^*/(\rho - \rho^*)$. Установлено, что полученные соотношения, связывающие экспериментально определяемые макропараметры с микропараметрами модели, удовлетворительно подтверждаются экспериментальными данными настоящей работы (см. п. 1, 2, 3).

Анализ зависимости параметров модели ангармонического осциллятора от ГД приводит к следующим выводам. С повышением ГД: 1) поляризуемость α^* уменьшается для всех исследованных составов; 2) коэффициенты a и b разложения потенциальной энергии А0 увеличиваются; 3) параметр b/a^2 , характеризующий степень нелинейности колебания А0 увеличивается для всех исследованных систем СТР за исключением растворов с большими концентрациями титаната стронция (табл.4.5); 4) уменьшение произведения $N\alpha^*$ с ГД (характеризуется параметром g), свидетельствует о преобладании роста возвращающих упругих сил по сравнению со смещающими силами реактивного поля с повышением давления.

В исследуемых СТР $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$, $(Pb_{1-x}, Sr_x)TiO_3$,

$(Ba_{1-x}, Ca_x)TiO_3$, $Ba(Ti_{1-x}, Zr_x)O_3$, $Ba(Ti_{1-x}, Sn_x)O_3$ с повышением концентрации второго компонента χ : 1) изменение поляризуемости под ГД падает, т.е. $|(\partial \ln \alpha^* / \partial p)_T|$ уменьшается с повышением концентрации ионов с меньшей поляризуемостью; 2) уменьшается относительное изменение силовой постоянной a ; 3) изменение коэффициента b при повышении ГД $-(\partial \ln b / \partial p)_T$ и параметр h уменьшаются в системах $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$, $(Pb_{1-x}, Sr_x)TiO_3$ и увеличиваются в системах $(Ba_{1-x}, Ca_x)TiO_3$, $Ba(Ti_{1-x}, Zr_x)O_3$, $Ba(Ti_{1-x}, Sn_x)O_3$; 4) параметр h меняет знак при $\chi > 50$ мол.% $SrTiO_3$ в СТР $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$.

Г Л А В А У

ОСОБЕННОСТИ РАЗМЫТИЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ДЛЯ СЕГНЕТО-
ЭЛЕКТРИКОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ГИД-
РОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЙ§ 5.1. Основные модели для описания размытых фазовых
переходов в сегнетоэлектриках

Экспериментальные результаты настоящей работы (гл. IУ) и данные литературного обзора (гл. I) свидетельствуют о значительном размытии сегнетоэлектрического фазового перехода поликристаллических материалов под воздействием гидростатического давления. В этой связи естественно обратиться к представлениям, лежащим в основе попыток объяснения причин размытия ФП при нормальном давлении.

В целом ряде работ показано, что значительное размытие ФП достигается посредством различных воздействий на структуру сегнетоэлектриков. Такими являются искусственное создание дефектов в кристаллической решетке путем облучения кристаллов быстрыми нейтронами /I31-I33/, уменьшение размеров зерен в исследуемых поликристаллических образцах /59, I34-I40/, введение различных примесей (в частности, уменьшающие размеры зерен) /I34, I36, I39-I47/.

Основные экспериментальные результаты сводятся к следующему:

1) четко выраженная особенность на кривой диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ в исходном образце с ростом концентрации дефектов и (или) уменьшением размеров зерен начинает заметно размываться: пик $\epsilon(T)$ при $T = T_M$ (где T_M - температура, соответствующая максимальному значению ϵ_M) сглаживается, значение ϵ_M в максимуме зависимости $\epsilon(T)$ уменьшается; 2) положение пика смещается в сторону

меньших температур; 3) усиливается частотная зависимость положения максимума T_M , причем эта чувствительность к частоте растет с ростом концентрации дефектов; 4) часто размытию сопутствует уменьшение объема ячейки /I35, I36, I39, I40, I42/. Мы не претендуем на полный обзор экспериментальных работ по данному вопросу и должны отметить, что в некоторых из перечисленных работ имеются отступления от выявленных закономерностей. Так, иногда T_M растет при уменьшении размеров зерен /59/, отмечено увеличение ϵ_M в $BaTiO_3$ с примесью Co в работе /I47/ однако можно заключить, что увеличение любой неоднородности, в общем приводит к размытию ФП.

Не останавливаясь на разборе причин размытия в каждой из выше-рассмотренных работ, обратимся к основным представлениям, лежащим в основе теории размытых ФП, развитой для сегнетоэлектрических монокристаллов. Опустим также влияние макроскопических неоднородностей (больших по сравнению с размерами доменов), таких как неоднородности состава или напряжений, образующихся при росте кристаллов и тоже способствующих размытию ФП.

Наиболее распространенной является концепция, предложенная Исуповым /I48/. Она основана на представлении о флуктуациях состава и следующем отсюда различии температур ФП различных микрообластей кристалла. Предполагая, что распределение этих областей по локальным температурам Кюри соответствует гауссовому, авторы /I49/ после разложения полученного выражения $\epsilon(T)$ в ряд по степеням $(T-T_M)$, получили первые члены разложения в форме так называемой квадратичной зависимости (см. подтверждение этой зависимости также в /I31, I41-I43, I50÷I52/)

$$\frac{1}{\epsilon(T)} = \frac{1}{\epsilon_M} + D(T-T_M)^2, \quad (5.1)$$

где $D = const$, ϵ_M , T_M - максимальное значение диэлектрической проницаемости и соответствующая ему температура. Некоторые авторы

/57, 59, 144, 153/ наблюдали выполнение более общей зависимости

$$\frac{1}{\varepsilon(T)} = \frac{1}{\varepsilon_M} + D(T - T_M)^\mu, \quad (5.2)$$

где $\mu = \text{const}$.

Возможны, однако, и другие трактовки явления размытия ФП. В работе /59/ показано, что зависимость (5.2) получается также на основе представлений о распределении температур Кюри по правилу, причиной возникновения которого является наличие внутренних напряжений в зернах керамики /154/.

Характерно, что многие исследователи, столкнувшись с размытием ФП, склонны наблюдаемые эффекты отнести только за счет флуктуаций состава /148/. Действительно, наличие последних в веществах, которые не являются простыми соединениями, не подлежит сомнению и при некоторых обстоятельствах может приводить к достаточно сильно выраженному размытию ФП.

Известно, что размытие ФП сильно прогрессирует при постепенном замещении в твердых растворах на основе $BaTiO_3$ ионов Ti ионами Sn и Zr /61/. В то же время не понятно, почему в СТР на основе $PbTiO_3$, четкие ФП сохраняются при высоких концентрациях компонентов $PbSnO_3$ и $PbZrO_3$ /155/. На основе представлений о решающей роли флуктуаций состава надо было бы также ожидать сильное размытие ФП для твердого раствора $Pb(Ti_{0.49}, Zr_{0.51})O_3$, где молярные доли обоих компонентов почти равны /156/, однако сохраняется вполне четкий переход. То же самое относится к отсутствию выраженного размытия ФП у таких СТР, как $(Ba, Sr)TiO_3$ и $(Pb, Sr)TiO_3$, у которых T_C резко зависит от соотношения компонентов. По-видимому, объяснение явлений размытия ФП, основанное исключительно на представлениях о флуктуациях состава, является слишком упрощенным /121/.

Более того, авторами /157/ показано, что выражение (5.1), которое принято считать подтверждением гауссового распределения в

рамках концепции флуктуаций состава, может быть интерпретировано в более широком плане на основе так называемой модели элементарных областей /158, 159/, отражающей экспериментально установленный факт сосуществования фаз в области фазового перехода /160, 161/. Там же /157/ подчеркивается, что квадратичная зависимость (5.1) является универсальной – она должна выполняться в случае размытого ФП для обратного значения любой физической величины, имеющей конечный максимум и меняющейся непрерывно в некотором достаточно широком интервале в окрестности максимума, поскольку разложение функции, проходящей через экстремум в ряд Тейлора должно начинаться с квадратичного члена. Экспериментальным путем квадратичная зависимость достаточно уверенно может быть выявлена только в случае относительно большого размытия.

Наконец, установленное в работе /162/ отклонение температурной зависимости коэффициента преломления $n(T)$ от линейного закона в области температур на $150 \div 300^\circ\text{C}$ выше T_M для ряда составов с размытым ФП (в том числе и для $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, являющимся основным прототипом для обоснования концепции флуктуаций состава), позволило предложить и развить модель /163/, основанную на представлении об огромной концентрации дефектов ($\sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$) в материалах сложного состава. Таким образом, в рассматриваемых составах практически все соседние элементарные ячейки отличаются друг от друга, однако сохраняется некоторая средняя трансляционная симметрия. Нам представляется, что размытие ФП в $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ при таких концентрациях дефектов частично можно объяснить, следуя подходу развитому в /131, 132/.

Мы склонны основной механизм размытия ФП связать с моделью фазовых флуктуаций, основные принципы которой были сформулированы Френкелем /164/, а применительно к сегнетоэлектрикам развиты в работах /165–170, 85, 157–159/. Сводка основных результатов дана в

работе /158/. Отметим два важных положения: 1) ФП I рода макроскопического кристалла всегда "размыт" в том смысле, что не существует "точки" перехода, в которой происходит скачок симметрии всего кристалла в целом и, следовательно, не существует "идеальных" скачков соответствующих макроскопических параметров; 2) при ФП возникают кооперативные эффекты - коррелированные сдвиги отдельных подрешеток в ограниченных объемах, характеризуемых радиусом корреляции. Последнее обстоятельство определяет возникновение микроскопических элементарных областей (иногда называемых областями Кенцига), в которых поляризация флуктуирует между полярным ($\rho = \rho_0$) и неполярным ($\rho = 0$) состояниями. Если радиус корреляции мал, то малы и элементарные области, что приводит к размытию ФП.

Итак, фазовый переход - существенно коллективный эффект, однако скачки параметров (при ФП I рода) осуществляются только в пределах элементарных областей. Размытию ФП способствуют все факторы, которые влияют на кристаллическую структуру в направлении увеличения разупорядочения и уменьшения радиуса корреляции. Этим собственно и обусловлено возрастание размытия ФП при увеличении концентрации примесей и дефектов, при уменьшении размеров зерен в поликристаллических материалах, при появлении и при увеличении внутренних локальных напряжений. Возникновение последних весьма вероятно /140, 171, 172/, и они в целом ряде работ /59, 154, 173/ послужили для создания моделей, описывающих размытие ФП. В частности, с возрастанием внутренних напряжений часто связано наблюдаемое уменьшение объема ячейки /135, 136, 138, 139, 142/. Во всех этих случаях однородность структуры кристалла нарушается, что приводит к ограничению радиуса корреляции.

Естественно предположить, что если в состав СТР входят ионы с одинаковой зарядностью и близкими ионными радиусами, то корреляционный радиус велик и размытие ФП мало, как, например, в случаях

СТР $(Ba, Sr)TiO_3$ и $(Pb, Sr)TiO_3$. В поликристаллах с повышением ГД микронапряжения на границах зерен растут, степень неоднородности в объеме возрастает, тем самым приводя к уменьшению радиуса корреляции и соответствующему размытию ФП.

Сегнетоэлектрики сложного состава (в частности, $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$) характеризуются дефектной структурой ввиду того, что в характерной для них структуре перовскита позиции В заняты ионами разных сортов, распределенных статистически. Поэтому в решетке должны существовать локальные напряжения, которые под действием ГД, безусловно, возрастают и, следовательно, должно возрастать и размытие ФП. Очевидно, что в твердых растворах типа ЦТСЛ эффекты размытия, кроме указанного, будут усиливаться поликристаллическим строением вещества.

В то же время в монокристаллах простых соединений (например, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$) размытие ФП под действием ГД не наблюдается /1, 23/, даже, наоборот, максимальное значение ϵ_M растет, что, очевидно, связано с приближением к ФП II рода. Возможно также дополнительное увеличение радиуса корреляции под влиянием ГД. Действительно, в работе /170/ показано, что в коррелированном смещении может участвовать только ограниченное число элементарных ячеек $S \sim (\Delta d)^{-1}$, где Δd - стрикционная деформация элементарной ячейки в заданном направлении (можно показать, что S также обратно пропорционален тетрагональности ячейки). С повышением ГД Δd , а также c/a уменьшаются, тем самым увеличивается критическое число скоррелированных элементарных ячеек при ФП, соответственно, уменьшается размытие.

§ 5.2. Исследование влияния ГД на диэлектрическую проницаемость в области размытого фазового перехода для магнониобата свинца, скандат-ниобата свинца и СТР системы цирконата-титаната свинца, легированной лантаном (ЦТСЛ)

Одни из наиболее типичных представителей сегнетоэлектриков сложного состава – магнониобат свинца $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) впервые синтезирован и исследован Смоленским и Аграновской /174/. Рентгеноструктурные исследования, проведенные в температурном интервале $-180 \div +160^\circ\text{C}$ в работе /175/, дают основание считать, что магнониобат свинца, имея перовскитную структуру, претерпевает ромбоэдрическое искажение ячейки при охлаждении в области -10°C при сегнетоэлектрическом ФП. Этот ФП является размытым, однако, как указывалось в предыдущем параграфе, причины размытия не имеют однозначного объяснения.

Скандат-ниобата свинца (химическая формула соединения $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PSN) впервые исследован в /176/ и установлено, что имеет структуру перовскита; диэлектрическая проницаемость проходит через максимум при $T_M \sim 90^\circ\text{C}$. Определение типа искажения элементарной ячейки и соответствующих количественных характеристик проведено в /177/ в интервале температур $20 \div 400^\circ\text{C}$ (там же проведен более полный анализ литературных данных относительно симметрии ячейки в полярной фазе). Результаты данной работы однозначно указывают на ромбоэдрический тип искажения структуры в сегнетофазе. Выше температуры ФП материал обладает рентгенографически кубической структурой, однако при $T = 150^\circ\text{C}$

происходит небольшое скачкообразное увеличение объема.

Из различных составов прозрачной электрооптической (высокоплотной) сегнетокерамики наиболее изученными в экспериментальном

аспекте являются составы цирконата-титаната свинца, модифицированные лантаном (ЦТСЛ $La/Zr/Ti$) /60/. Многочисленный экспериментальный материал, а также вопросы применения систематизированы в обзорах /178, 179/. Для более точной характеристики исследуемой системы твердых растворов приведем фазовую диаграмму (рис.5.1), представленную в работе /180/ для термически деполяризованных (ТД) образцов керамики ЦТСЛ $X/65/35$, полученной технологией горячего прессования.

Диаграмма для СТР ЦТСЛ $X/65/35$ с $X \leq 8$ однозначно указывает на ромбоэдрическое искажение решетки. Прделанные измерения для ЦТСЛ $9/65/35$ выявляют моноклинную фазу. Такая же фаза наблюдалась для состава ЦТСЛ $8/65/35$ при пониженных температурах ($T = -170^\circ\text{C}$). Для ЦТСЛ с $X = 10$ ат.% и больше, охлаждение до -170°C приводит лишь к незначительному изменению симметрии ячейки, не поддающемуся количественным и качественным оценкам. Для заштрихованной области (рис.5.1) в /180/ характерно понятие "области нечеткой симметрии", которая включает в себя композиции, обладающие хотя бы одним (или совокупностью) из следующих признаков: 1) необратимо меняется структура (или фазовый состав) в электрически поляризованном состоянии (ЭП) по сравнению с ТД-состоянием; 2) имеет место сосуществование фаз; 3) нельзя рентгенографически четко выявить структуру вещества в ТД- (или также в ЭП-) состояниях.

Система СТР ЦТСЛ $X/65/35$ характеризуется переменной степенью размытия, которое увеличивается при повышении концентрации лантана. Для образцов с $X < 4$ и соединения PSN имеет место ФП с относительно небольшим размытием (степень размытия¹⁾ $\xi < 5$ град /177, 180/). Это подтверждается: 1) отрицательным экстремумом коэффициента линейного термического расширения α_T при $T_n^{\alpha_T}$ /181/ (рис.5.1),

1) Расчет степени размытия по методике /85/ правомерен лишь для достаточно четких ФП.

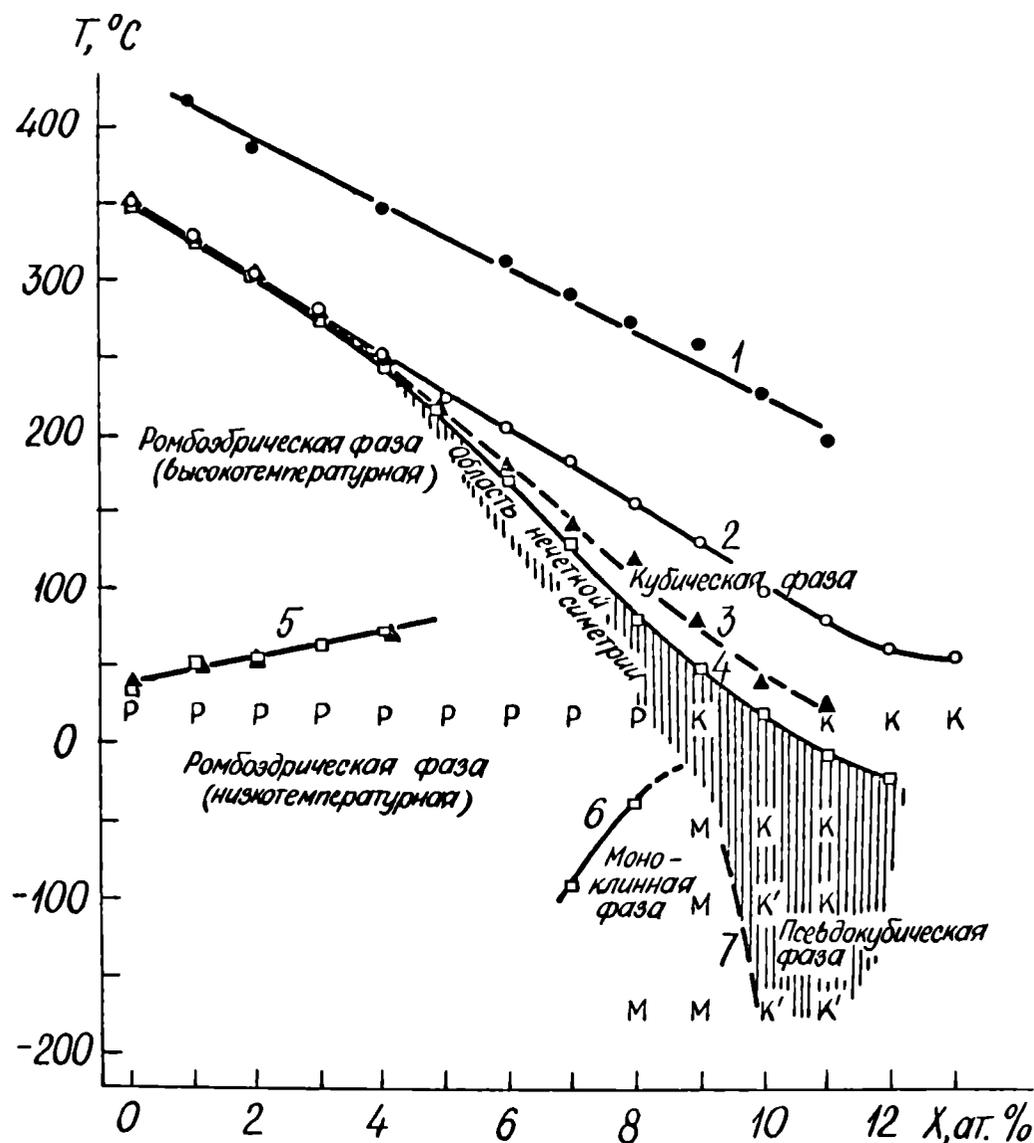


Рис.5.1. Фазовая диаграмма и результаты измерений для неполяризованных образцов горячепрессованной керамики ЦТСЛ Х/65/35. 1 - $T_C(X)$ - по измерениям на СВЧ; 2 - $T_M(X)$ - по диэлектрическим измерениям (1 кГц); 3 - $T_{\alpha T}(X)$ - по измерениям теплового расширения; 4 - $T_n^y(X)$ - по измерениям 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; Р (ромбоэдрическая), М (моноклинная), К (кубическая), К' (псевдокубическая) - экспериментальные точки рентгеноструктурного исследования.

аналогичным для "классических" СТР /85/; 2) существованием температурного интервала, в котором прослеживается раздвоение резонансных пиков на спектрах механических колебаний в области T_n^y , которые обнаруживаются только для достаточно четких ФП /119/; 3) как и для "классических" СТР, $T_n^{\alpha_T}$, T_n^y и температура исчезновения макроскопической доменной структуры T_n (по изменениям двулучепреломления $\Delta\bar{n}(T)$) всего на несколько градусов ниже T_M /177, 180/; 4) ФП осуществляется без прохождения области нечеткой симметрии (рис.5.1).

В то же время обнаруживаются некоторые особенности, которые, естественно, остаются в силе и для образцов с $\chi > 4$: 1) температура Кюри-Вейсса на $80 \div 100$ градусов превышает температуру T_M ; 2) на основании монотонного выхода $\alpha_T(T)$ из экстремума /177, 180/ можно сделать вывод о простирании области спонтанной поляризации ("хвосты" поляризации) выше T_M (для *PMN* это подтверждается также в работе /182/ непосредственными измерениями поляризации).

ФП для образцов системы ЦТСЛ $\chi/65/35$ с $4 \leq \chi \leq 10$ и *PMN* следует отнести к категории сильно размытых. Об этом свидетельствует: 1) отсутствие отрицательного пика на кривых $\alpha_T(T)$ /181/ и исчезновение двойного спектра резонансных частот для ЦТСЛ $\chi/65/35$ /180/; 2) $T_n \approx T_n^y$ становится заметно меньше T_M (рис.5.1), подобно *PMN*, для которого $\Delta\bar{n}(T)$ стремится к нулю при $T \sim -60^\circ\text{C}$ /193/; переход в "чистую" СЭ-фазу для ЦТСЛ $\chi/65/35$ в режиме охлаждения (при отсутствии внешнего электрического или механического воздействия) осуществляется лишь через область нечеткой симметрии (см. рис.5.1). Проявляются также "хвосты" поляризации выше T_n для составов ЦТСЛ $8;9/65/35$ /84/ и *PMN* /183/. Количественно величина степени размытия, оцененная по Исупову /149/, для ЦТСЛ $4 \div 10/65/35$ и *PMN* входит в интервал $36 \div 70$ градусов.

Повышение концентрации до $\chi > 10$ вызывает очень сильно раз-

мытый ФП. Действительно, во-первых, очень большим становится интервал $T_M - T_P$ (превышает 80°) и, во-вторых, после охлаждения (без внешнего воздействия), вплоть до температур жидкого азота, образцы все еще находятся в области нечеткой симметрии. Степень размытия, оцененная по кривым $\epsilon(T)$ (методика /149/) для этих СТР превышает $70+80$ град.

Для всех рассмотренных выше образцов при атмосферном давлении удовлетворительно выполняется квадратичная зависимость типа (5.1) /150, 151, 180/, за исключением соединения *PSN* для которого в литературе имеются противоречивые данные /177, 182, 185/.

Исследование влияния ГД на диэлектрическую проницаемость в области размытого ФП для рассмотренных выше составов проведено нами в работах /177, 180, 186/. Напомним, что только для составов ЦТСЛ $X/65/35$ с $X \leq 4$ и соединения *PSN* температура T_M , соответствующая максимуму диэлектрической проницаемости кривых $\epsilon(T)$, наиболее близко расположена к рентгеновскому ФП, подобно "классическим" сегнетоэлектрикам.

Нами исследовались моно- и поликристаллические образцы соединений *PMN* и *PSN* и твердые растворы системы ЦТСЛ $X/65/35$ ($0 \leq X \leq 12$). Для монокристаллов ось [100] ориентировалась вдоль направления электрического поля. Поликристаллические образцы получены методом горячего прессования. Зависимости $\epsilon(T)$ снимались в режиме охлаждения, стабилизируя температуру при каждом изменении не менее 1+3 мин. Основные экспериментальные результаты термически деполяризованных моно- и поликристаллических образцов соединений *PMN* и *PSN* представлены на рис.5.2 и 5.3, для СТР ЦТСЛ 8,5 и 10/65/35 на рис.5.4 и 5.5.

Аналогично "классическим" поликристаллическим материалам (гл.4) с повышением ГД область ФП сдвигается в сторону более низких температур, что сопровождается прогрессирующим размытием за-

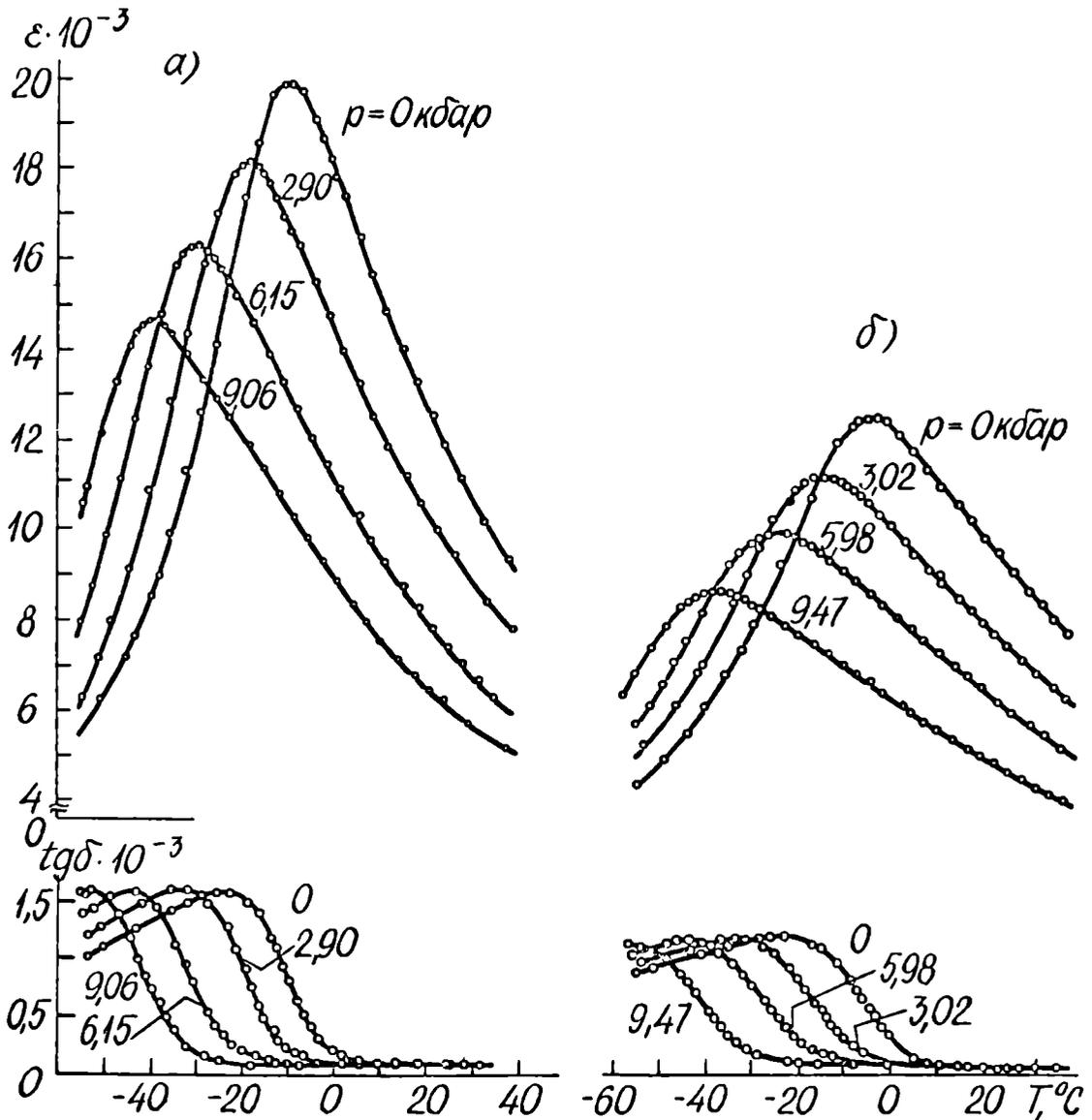


Рис.5.2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ при разных ГД:

а) монокристалл $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$; направление $[100]$;

б) поликристаллический образец $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$.

зависимостей $\varepsilon(T)$ как для поликристаллических образцов, так и для монокристаллов PMN (рис.5.2.а) и PSN (рис.5.3.а). Установлено, что для исследуемых образцов PMN при температурах $T > T_M + \Delta T$ удовлетворительно выполняется квадратичная зависимость (5.1), где D – постоянная в интервале доступных нам давлений, а ΔT меняется в пределах $15 \div 30$ градусов в зависимости от того, является ли исследуемый образец моно- или поликристаллическим. Для PSN выполнение квадратичной зависимости правомерно только в узком интервале

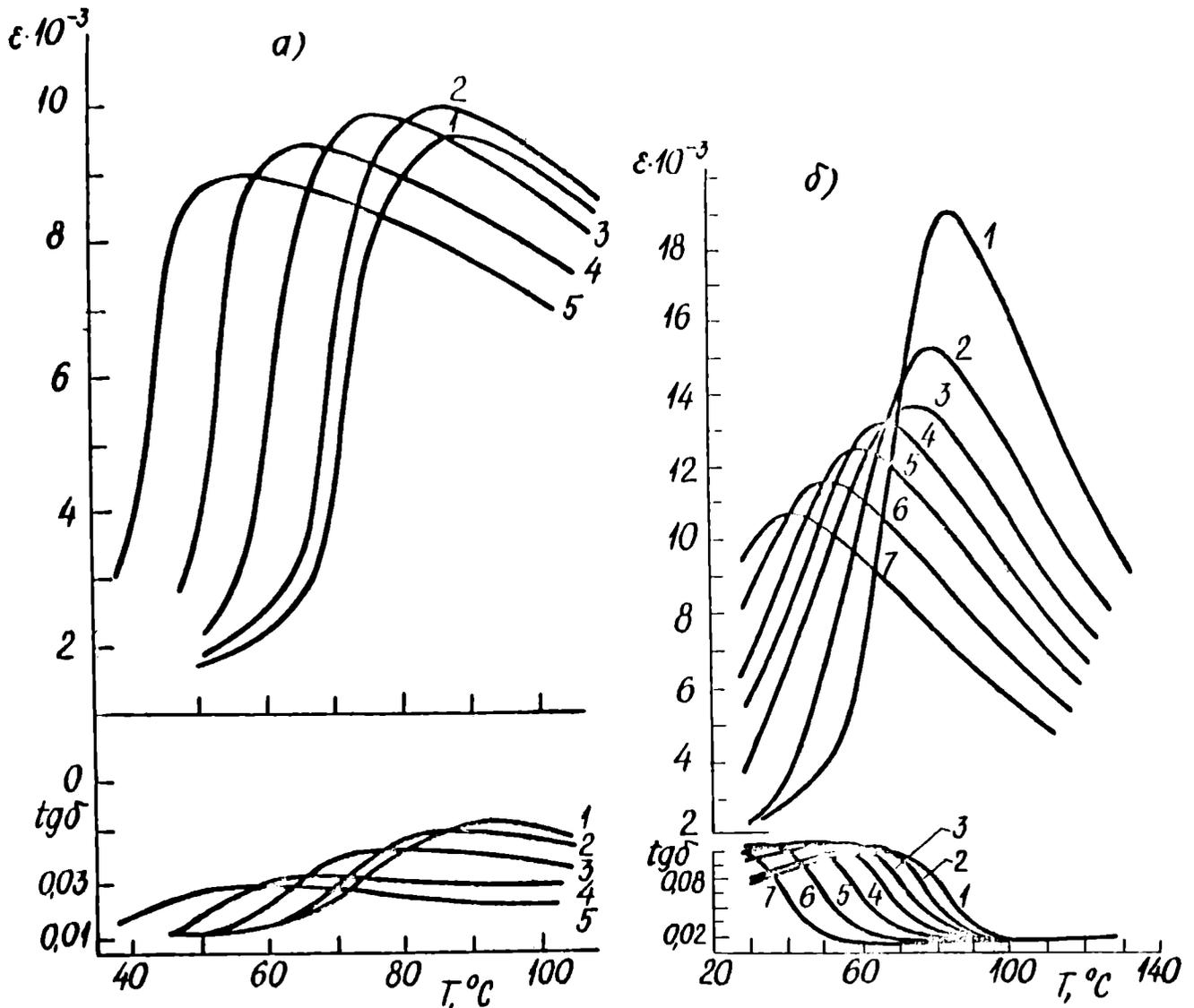


Рис. 5.3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ при разных ГД:
 а) монокристалл $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, направление [100]:
 1 - 0,001; 2 - 0,64; 3 - 2,92; 4 - 5,0; 5 - 7,0 кбар;
 б) поликристаллический образец $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$: 1 - 0,001;
 2 - 1,5; 3 - 3,0; 4 - 4,5; 5 - 6,16; 6 - 8,13; 7 - 10,3 кбар.

температур, непосредственно примыкающим к фазовому переходу. Зависимость квадратичного типа при нормальном давлении установлена для многих объектов (§ 5.1), однако, как отмечено выше, это обстоятельство не может рассматриваться как неоспоримое подтверждение концепции флуктуаций состава. Во-первых, потому, что появление квадратичной зависимости может быть интерпретировано в более широком плане [157]. Во-вторых, как видно, под действием давления

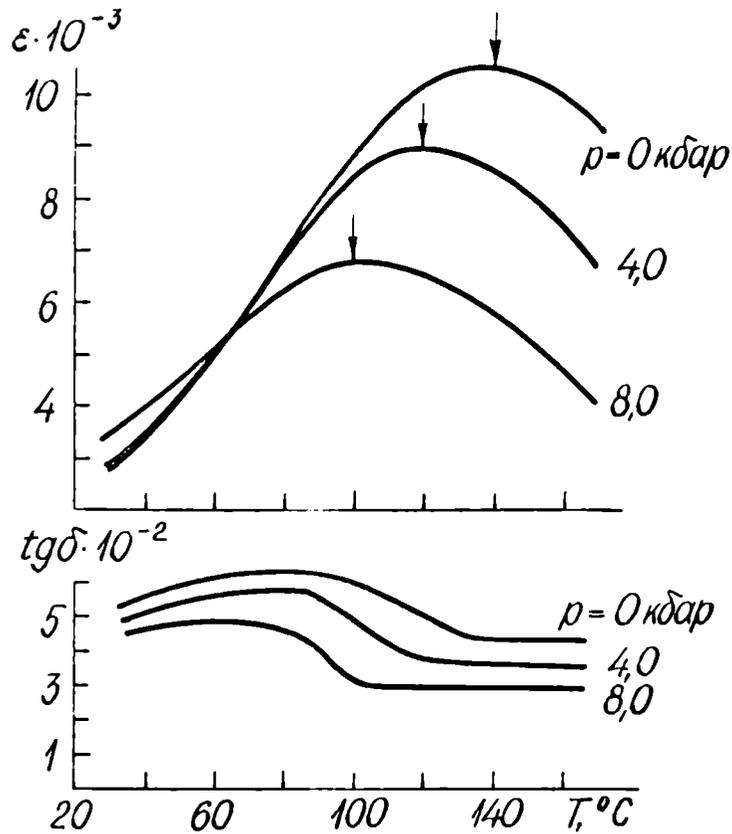


Рис.5.4. Диэлектрическая проницаемость в зависимости от T для ЦТСЛ 8,5/65/35 при разных значениях ГД (ТД - состояние).

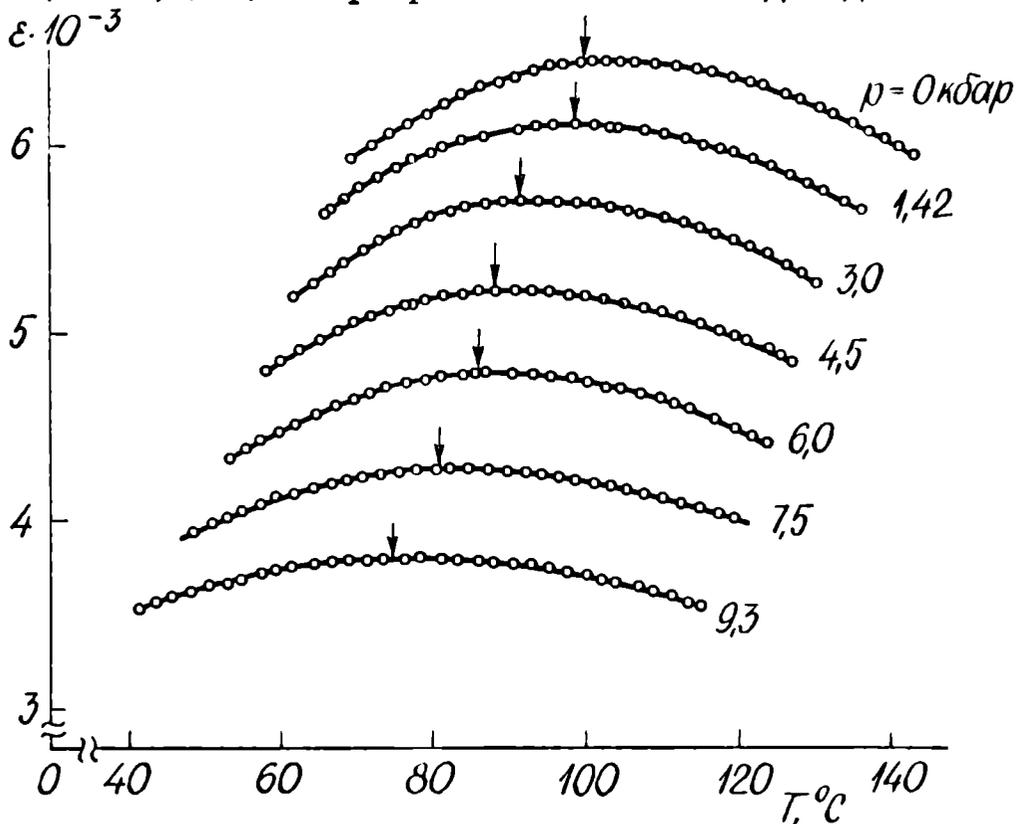


Рис.5.5. Диэлектрическая проницаемость в зависимости от температуры для термически деполяризованного образца ЦТСЛ 10/65/35 при разных значениях гидростатического давления.

у монокристаллических образцов сегнетоэлектриков сложного состава появляется дополнительное размытие, которое, однако, не может быть объяснено увеличением флуктуаций состава, но может быть понято на основе рассмотрения, приведенного в § 5.1. Итак, естественно предположить, что в связи с указанным разупорядочением и дефектностью структуры рассматриваемых составов /162, 187/ в решетке уже в самом начале имеются микроскопические локальные напряжения, которые заметно возрастают при наложении давления. Однако любые напряжения, растущие одновременно с искажением первоначальной структуры исследуемых сложных материалов, уменьшают радиус корреляции, определяющий объем элементарных областей, в которой осуществляется когерентное смещение подрешеток при ФП, что приводит к размытию последнего. В поликристаллических образцах размытие всегда несколько больше (см. рис. 5.2.б), однако нет оснований полагать, что флуктуации состава здесь сильнее, чем в монокристаллах. Как указано выше, здесь дополнительное размытие, очевидно, вызывается напряжениями на границах зерен, которые под давлением возрастают.

Температура T_M в пределах экспериментальной погрешности линейно сдвигается в сторону низких температур с повышением ГД (в области ГД ≤ 10 кбар). Таким образом, сделанный /125/ прогноз о нелинейном изменении $T_M(p)$ для сегнетоэлектриков с размытым ФП не подтверждается в области использованных нами ГД. Для моно- и поликристаллических образцов PMN зависимость $T_M(p)$ представлена на рис. 5.6.

Определение величины сдвига T_M под действием ГД для образцов с $X \geq 9$ системы ЦТСЛ $X/65/35$ сильно затруднено вследствие очень сильного размытия зависимости $\varepsilon(T)$ (возрастает ошибка). В пределах погрешности изменение $T_M(p)$ все же можно считать линейным. Соответствующие экспериментально полученные зависимости $T_M(p)$ для

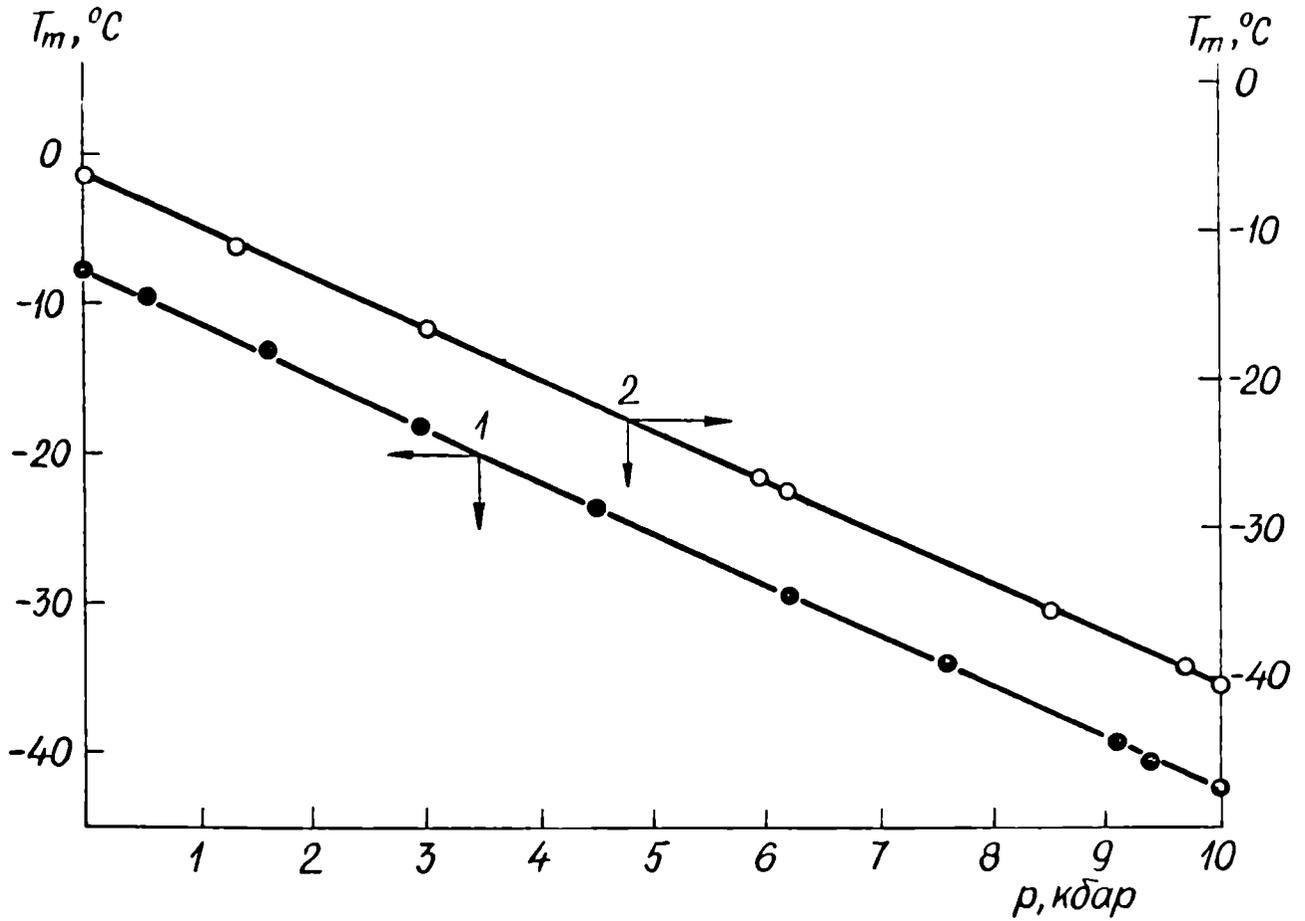


Рис.5.6. Зависимость $T_M(p)$ для моно- (1) и поликристаллического (2) образцов соединения $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$.

СТР ЦТСЛ X/65/35 представлены на рис.5.7.

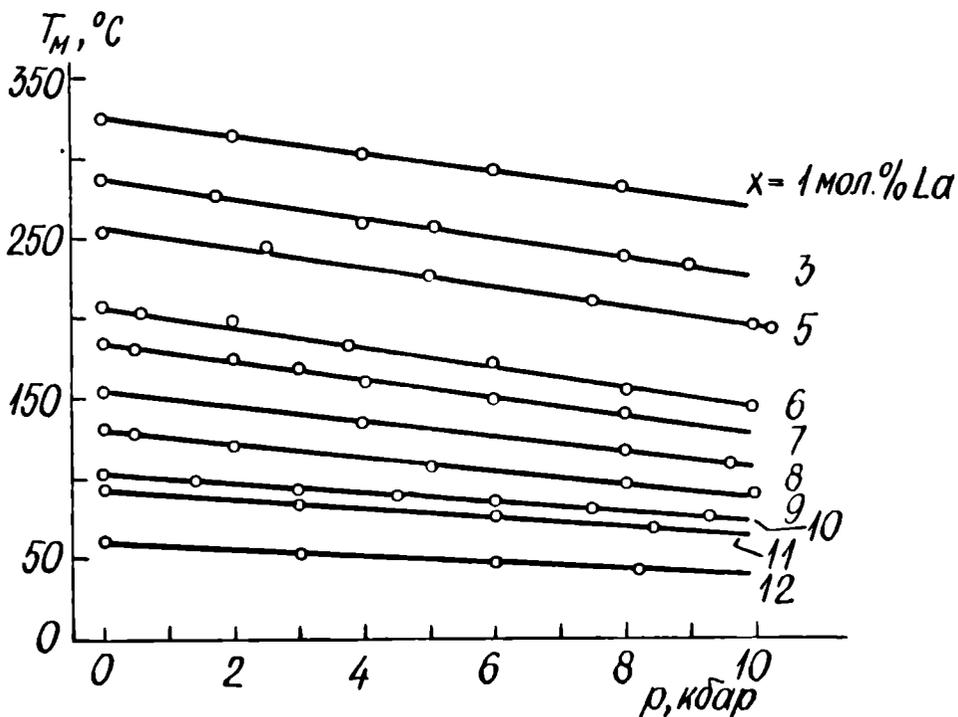


Рис.5.7. Зависимости T_M от ГД для СТР ЦТСЛ X/65/35 (ТД-состояние).

Концентрационная зависимость величины dT_M/dp данной системы приведена на рис.5.8.

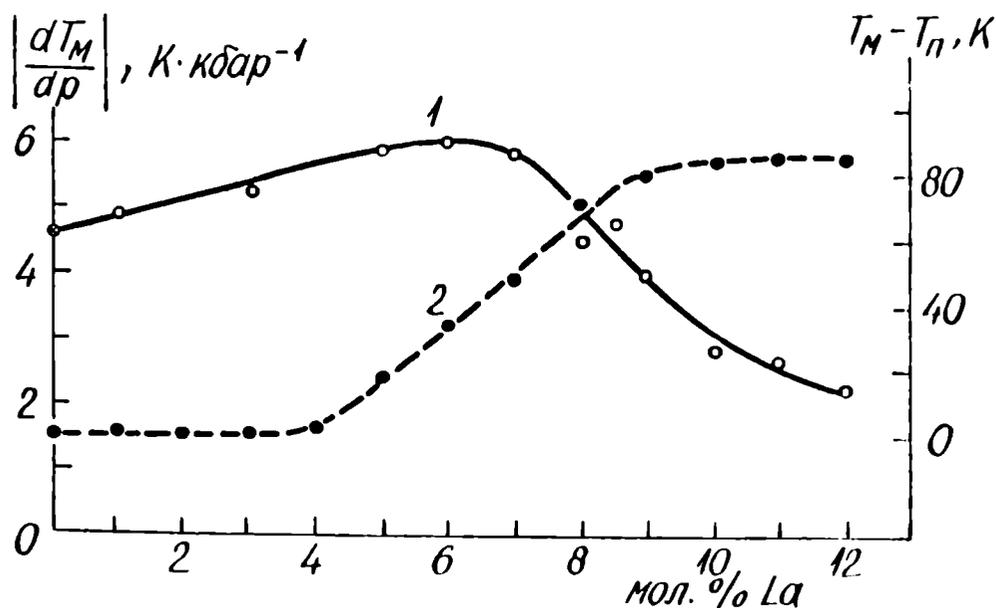


Рис.5.8. Концентрационные зависимости сдвига температуры максимума диэлектрической проницаемости под ГД dT_M/dp (1) и разности температур $T_M - T_n$ (2) для ЦТСЛ X/65/35 (⊙ - данные /53/).

Для составов с относительно резким ФП ($X < 4$), где $T_n \approx T_M$, величина $|dT_M/dp|$ увеличивается одновременно с уменьшением параметра элементарной ячейки /187/ и понижением температуры ФП подобно СТР $(Ba, Sr)TiO_3$ /118/. В случае сильно размытого ФП ($4 \leq X \leq 9$) в концентрационной зависимости $|dT_M/dp|(X)$ наблюдается максимум "чувствительности" T_M к ГД в интервале $6 < X < 8$ мол. % La, совпадающий с максимальными значениями объемной сжимаемости χ в той же области концентраций /180/. С дальнейшим повышением концентрации лантана, увеличением степени размытия наблюдается понижение чувствительности исследованных материалов к внешним воздействиям. Появление экстремума на зависимости $dT_M/dp(X)$ в СТР ЦТСЛ X/65/35 в работе /187/ связано с соответствующей концентрационной зависимостью распределения точечных дефектов по подрешеткам А и В. но может быть связано также постепенной поте-

рей сегнетоэлектрических свойств при $X > 7$ мол.%. Экстраполяция наших данных dT_M/dp к $X = 0$ дает значение $dT_M/dp = -4,6$ К.кбар⁻¹, что хорошо согласуется с результатом, полученным в /53/.

Полученные данные о величине dT_M/dp для исследованных составов приведены в таблице 5.1 (для СТР ЦТСЛ X/65/35 приводятся графически усредненные данные).

Таблица 5.1.

Сдвиг температуры максимума диэлектрической проницаемости под действием ГД для соединений $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ и твердых растворов ЦТСЛ X/65/35 (ТД - состояние)

Сегнетоэлектрик		dT_M/dp , К.кбар ⁻¹
$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$	монокристалл	-3,47
	поликристалл	-3,40
$PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$	монокристалл	-4,38
	поликристалл	-4,33
ЦТСЛ X/65/35	поликристалл	
X = 0	"	-4,60
I	"	-4,80
2	"	-5,10
3	"	-5,30
4	"	-5,60
5	"	-5,90
6	"	-6,00
7	"	-5,80
8	"	-5,00
9	"	-4,00
10	"	-3,20
11	"	-2,80
12	"	-2,20

§ 5.3. Зависимость от гидростатического давления дополнительного максимума $\epsilon(T)$ для некоторых сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом

В настоящем параграфе приводятся результаты исследования поведения под действием ГД дополнительного максимума (ДМ) на температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$, который появляется при температуре T_n у некоторых сегнетоэлектриков с размытым ФП, если проводить их нагрев после предварительной поляризации в электрическом поле. Характерным примером является прозрачная (высокой степени однородности) сегнетокерамика ЦТСЛ /184, 188-191/. Здесь при температуре T_n стремится к нулю эффективное двупреломление $\Delta\bar{n}$ и уменьшается поляризация. Иными словами, ДМ обуславливается разрушением макроскопического сегнетоэлектрического состояния.

По терминологии /188/ вещество в термически деполяризованном (ТД) состоянии находится в "пенсегнетоэлектрическом" состоянии и обладает некубической поляризованной структурой, однако спонтанная поляризация настолько мала, что в отсутствие внешних управляющих полей домены не образуются. Под действием внешнего электрического поля материал переходит в полиморфное состояние, в котором структура отдельного зерна керамики зависит от его ориентации относительно направления поля. Однако в /184/, на основе прецизионного рентгенографического изучения составов ЦТСЛ 8/65/35 и ЦТСЛ 9/65/35 показано, что полиморфизм не является типичным свойством ЦТСЛ, хотя полностью не исключается существование некоторой узкой области смешанных фаз. Так сосуществование двух фаз (см. рис. 5.1 Р и М фазы) в /180/ обнаружено лишь в ТД-образцах состава ЦТСЛ 7÷8/65/35, изготовленных по обычной керамической технологии. Полученные результаты в /184, 192/ интерпретируются на основе двух-

фазной модели. Фаза α' является оптически изотропной, обладает линейными диэлектрическими и упругими свойствами, фаза β' - дву-преломляющая, сегнетоэлектрическая. Переход $\alpha' \leftrightarrow \beta'$ осуществляется при наложении поля E или механического напряжения, после чего фаза β' является стабильной в области температур ниже T_n (выше T_n образец возвращается в α' -фазу). Все же модель /184, 192/ не способна объяснить ряд фактов, полученных при экспериментальном исследовании ЦТСЛ $\chi/65/35$ /180/, в том числе некоторое полярное искажение кубической структуры намного выше T_M , которое не поддается рентгенографическому определению изменения симметрии (об этом свидетельствует также резкое увеличение интенсивности генерации второй гармоники при охлаждении несколько выше T_M /193/).

Итак, по нашему мнению, более достоверным объяснением указанных свойств является подход, развитый в работах /194, 195/. Здесь подразумевается, что в указанных материалах имеет место один, но сильно размытый ФП, который начинается значительно выше T_M , и кончается при $T < T_n$. В этих условиях оказываются существенно смещенными друг относительно друга два этапа, которые в сегнетоэлектриках с четким ФП тесно следуют один за другим: изменение симметрии решетки, связанное с ФП, и образование (соответственно, распад при нагревании) доменной структуры. Последнее тесно связано с "дальним" упорядочением (здесь имеется некоторая корреляция с моделью /189/) структуры кристаллической решетки после искажений, вызванных ФП. Внешнее поле существенно стимулирует этот процесс, что выражается в появлении четких дифракционных рефлексов на рентгенограммах, свидетельствующих о консолидации низкотемпературной фазы под действием поля /180, 184/. Исчезновение дальнего порядка при нагревании в твердых растворах с $\chi = 7+9$ происходит довольно резко (наблюдается сравнительно острый дополнительный максимум $\xi(T)$, быстрый спад предварительно на-

вещной остаточной поляризации и двупреломления сопровождается эндотермическим эффектом /192/. Совокупность этих данных создает впечатление о наличии четкого ФП на фоне размытого ФП, однако достоверность такого явления маловероятна. Существование одного сильно размытого ФП подтверждается также нашими экспериментами с привлечением ГД (см.далее).

Вышеупомянутый ДМ отчетливо выявляется не для всех сегнето-электрических композиций с размытым ФП. Можно полагать, что для этого необходимы следующие условия: 1) ЭП - состояние материала должно распадаться в относительно узком интервале ΔT (как об этом свидетельствует, например, $\Delta \bar{\eta}(T)$ для ЦТСЛ 8+10/65/35); 2) разность $T_M - T_P$ не должна превышать 100 град /180, 184, 188/, т.е. ФП не должен быть очень сильно размытым (иначе слишком размыта форма кривых $\epsilon(T)$). Из-за невыполнения этого условия ДМ не удается обнаружить, например, для ЦТСЛ 10/65/35, хотя $\Delta \bar{\eta}(T)$ и для этого состава в области T_P спадает относительно резко; 3) температурная разница $T_M - T_P$ все-же должна превышать 10+30 град для того, чтобы ДМ не находился слишком близко к области основного максимума ϵ в результате чего ДМ подавляется. Это имеет место, например, для ЦТСЛ 0+5/65/35 и прозрачной сегнетокерамики скандата-ниобата свинца /177/; в последнем случае ввиду того, что $T_M - T_P \approx 5$ град, ДМ не обнаруживается, хотя и здесь $\Delta \bar{\eta}(T)$ для электрически поляризованного соединения спадает весьма резко.

Объектами исследований в настоящей работе были выбраны:

- ЦТСЛ 8/65/35 - материал, характеризующийся максимальной чувствительностью в ряду ЦТСЛ X/65/35 к электрическому полю и ГД /180, 191/ и к тому же удовлетворяющий всем трем условиям появления ДМ на кривых $\epsilon(T)$;

- монокристалл магнониобата свинца $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ - хорошо изученный состав с размытым ФП, для которого также выполняются

необходимые условия появления ДМ ($T_M - T_H \approx 60$ град; $\Delta\bar{n}(T)$ спадает относительно резко /183/). Наличие ДМ в монокристаллах впервые обнаружено Смоленским с сотрудниками /196/. Проводились также исследования поликристаллических образцов того же состава, полученные по обычной двухстадийной технологии.

Зависимости $\epsilon(T)$, исследуя влияние ГД на ДМ, снимались в режиме нагревания с постоянной скоростью нагрева 4°C в минуту. Исследованию подвергались электрически поляризованные образцы. Монокристалл *PMN* поляризовывался полем $E = 15 \text{ кВ.см}^{-1}$ продолжительностью $t = 200 \text{ сек}$ при температуре $T = -100^\circ\text{C}$; ЦТСЛ 8/65/35 - $E = 10 \text{ кВ.см}^{-1}$; $t = 200 \text{ сек}$ при температуре $T = +40^\circ\text{C}$. Для более четкого выявления особенностей диэлектрических свойств в ЭП-состоянии проводились также исследования неполяризованных образцов (ТД-состояние).

Основные экспериментальные результаты данного исследования, проведенные в нашей работе /197/, представлены на рис.5.9 и 5.10. При нагревании электрически поляризованных образцов монокристалла *PMN* и ЦТСЛ 8/65/35 на кривых $\epsilon(T)$ появляется ДМ. В поликристаллических образцах *PMN* дополнительный максимум не обнаружен.

Температура T_H ДМ при $p = 1$ бар равна -67°C и $+79^\circ\text{C}$, соответственно для *PMN* и ЦТСЛ 8/65/35. С повышением ГД максимум зависимости $\epsilon(T)$ и также ДМ сдвигается в область более низких температур. Смещение T_M сопровождается прогрессирующим размытием зависимостей $\epsilon(T)$ (более подробно см. § 5.2). Начальная скорость сдвига ДМ примерно равна dT_M/dp и составляет $-3,5 \pm 0,3 \text{ К.кбар}^{-1}$ и $-4,5 \pm 0,3 \text{ К.кбар}^{-1}$ для *PMN* и ЦТСЛ 8/65/35, соответственно.

ДМ для *PMN* с ростом ГД быстро размывается и при ГД выше 2 кбар констатируется лишь по излому на зависимостях $\epsilon(T)$. Для керамики ЦТСЛ 8/65/35 ДМ до ГД 5,5 кбар существенно не размывается (см.рис.5.10). При дальнейшем повышении ГД размытие очевидное.

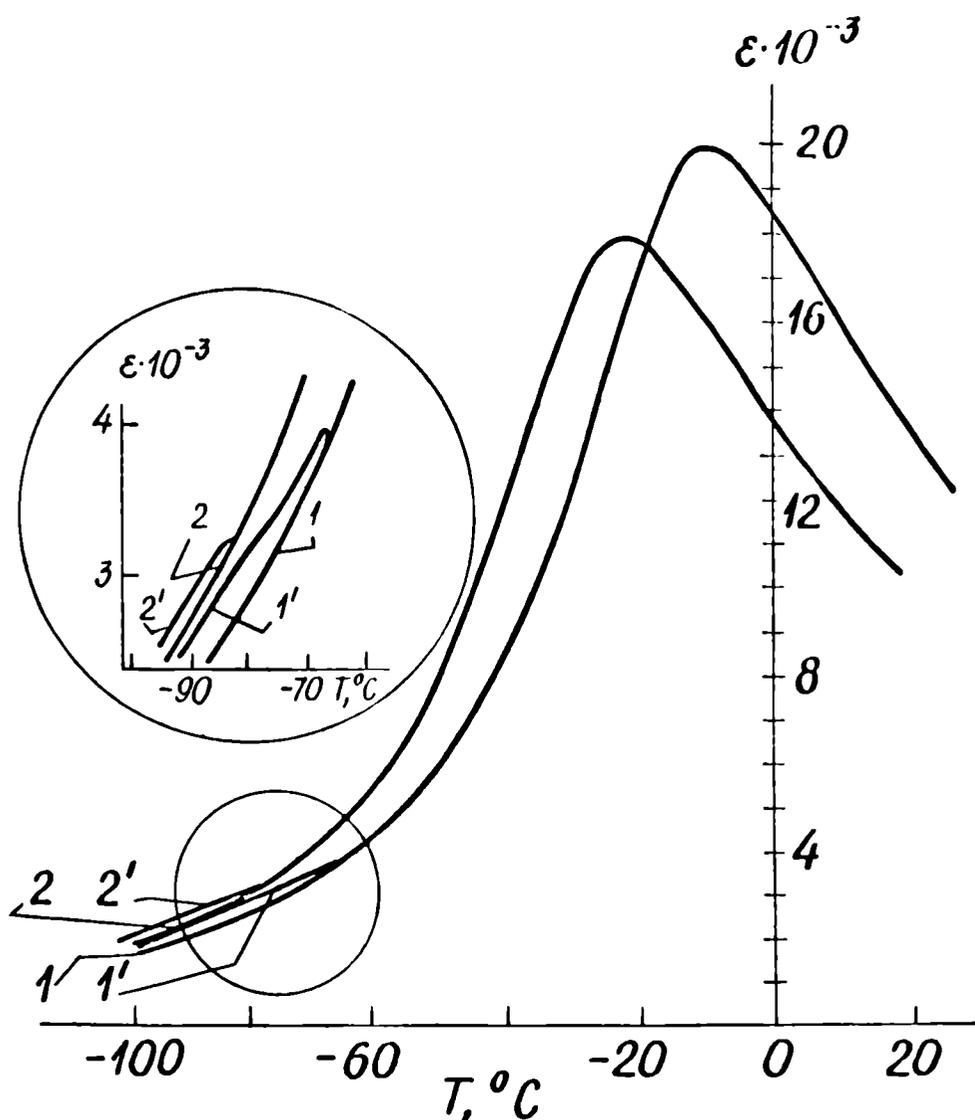


Рис.5.9. Зависимости $\epsilon(T)$ при разных ГД для монокристалла *PMN*:
 1, 1' - 1 бар; 2, 2 - 3,4 кбар;
 1, 2 - при охлаждении и нагревании образцов в ТД-состоянии;
 1', 2' - при нагревании в ЭП-состоянии.

ГД порядка 8,8 кбар полностью размывает ДМ и аномалия в области T_p констатируется аналогично *PMN* по излому и при сравнении кривых $\epsilon(T)$ в ЭП- и ТД- состояниях (кривые $\epsilon(T)$ в ТД-состоянии на рис. 5.10 не показаны).

ДМ для монокристалла *PMN* выражен значительно слабее по сравнению с сегнетокерамикой ЦТСЛ 8/65/35, хотя на первый взгляд можно ожидать другую картину. Действительно, при весьма равных условиях эксперимента ($T_M - T_p \approx 58$ град; $\epsilon_{T_M} \approx 20000$; $\epsilon_{T_p} \approx 3950$ для *PMN* и $T_M - T_p \approx 55$ град; $\epsilon_{T_M} \approx 14560$; $\epsilon_{T_p} \approx 10800$ для

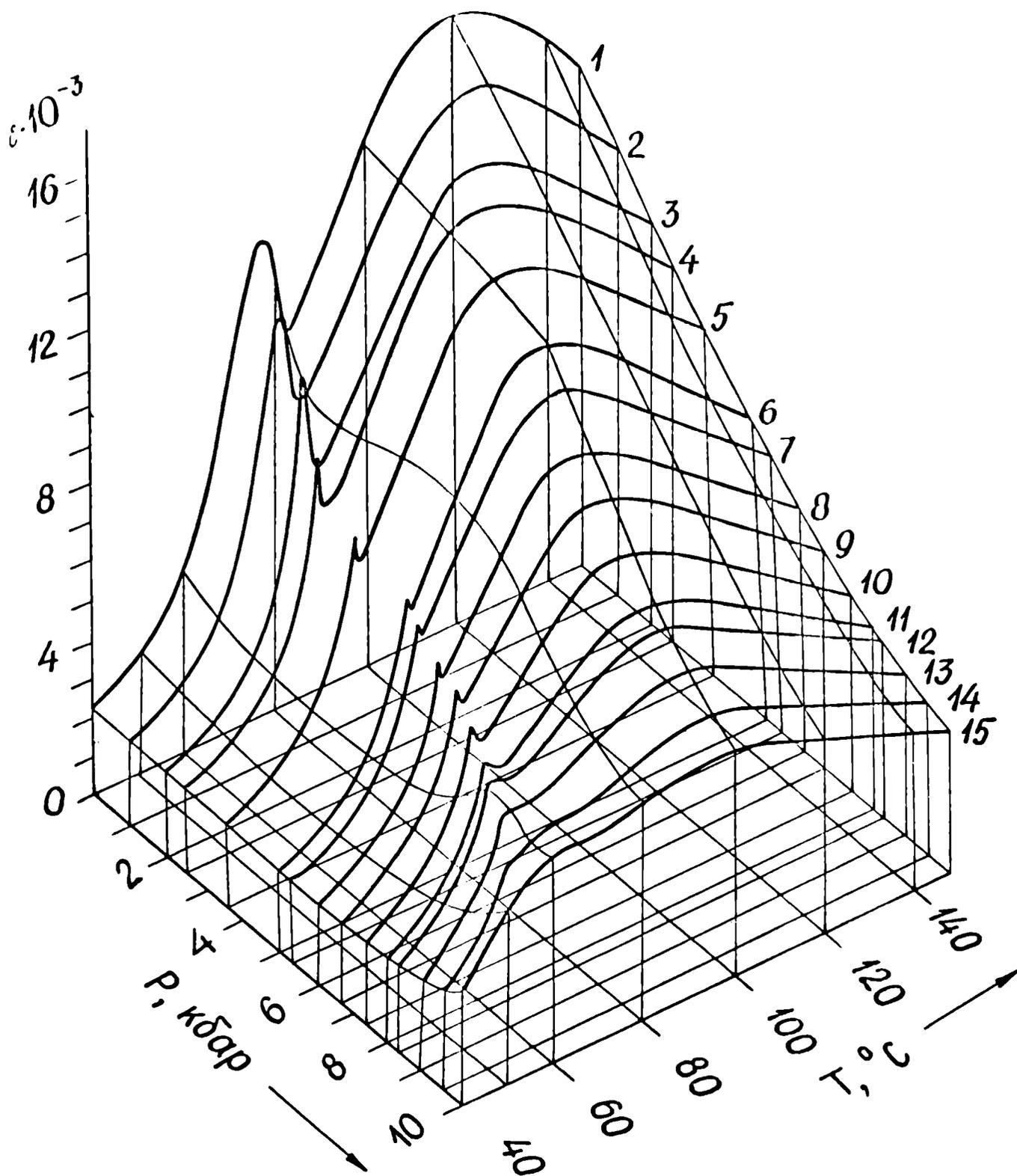


Рис.5.10. Зависимости $\epsilon(T)$ при разных ГД поликристаллического образца ЦТСЛ 8/65/35 (при нагревании в ЭП-состоянии):
 1 - 0,001; 2 - 1,0; 3 - 1,9; 4 - 2,5; 5 - 3,6; 6 - 5,0; 7 - 5,5; 8 - 6,1; 9 - 6,7; 10 - 7,4; 11 - 8,0; 12 - 8,2; 13 - 8,9; 14 - 9,5; 15 - 10,0 кбар.

ЦТСЛ 8/65/35 при $\rho = 1$ бар) должно было бы выявиться преимущество монокристалла перед керамикой в отношении однородности материала, приводящее к более высокому ДМ.

Полученный экспериментальный факт можно попытаться объяснить, пользуясь представлениями о механизме ФП в исследуемых материалах /194, 195/. В *PMN* ЭП-состояние при $T < T_n$ характеризуется слабо выраженной макродоменной структурой /61/, в то время как электрически поляризованная сегнетокерамика ЦТСЛ 8/65/35 имеет четкий, легко обнаруживаемый в микроскопе доменный рисунок /184, 180/. При T_n , ЭП-состояние в *PMN* распадается на мелкие полярные области, которые все же способны рассеивать свет. Число таких областей максимально при T_M /198/, их размеры с повышением температуры постепенно уменьшаются (при $T = 120^\circ\text{C}$ они равны $\approx 0,4$ мкм), что сопровождается уменьшением рассеяния света вплоть до $T \approx 360^\circ\text{C}$ /199/. Для ЦТСЛ 8/65/35 ЭП-состояние при T_n распадается на микрообласти, размер которых оценивается меньше 0,01 мкм /194/; выше T_n рассеяние света в ЦТСЛ 8/65/35 практически отсутствует /184, 188, 189/.

Следовательно, в случае ЦТСЛ 8/65/35 при распаде (т.е. при T_n) макродоменов можно ожидать наличие большего количества микроскопических лабильных полярных образований, которые более легко переориентируются в слабом внешнем поле, чем в случае *PMN*, где слабо выраженное макродоменное состояние распадается на области лишь немногим меньше, чем в поляризованном материале. Отсюда следует, что ДМ для материалов ЦТСЛ (к сожалению, пока не синтезированных в виде монокристаллов) должен быть существенно сильнее выражен по сравнению с монокристаллами *PMN*. Это положение подтверждается в настоящей работе даже для ЦТСЛ 8/65/35, несмотря на поликристаллическое строение материала, которое, безусловно, подавляет ДМ. Подтверждение, что однородность материала приводит к более

четко выраженному ДМ следует из настоящей работы, поскольку нам не удалось обнаружить ДМ для поликристаллического РМН, а также при сравнении наших ранних данных /191/, где исследовалась сегнетокерамика, изготовленная из сырья, полученного методом смещения окислов и настоящей работы (применялось химически соосажденное сырье).

Объяснение прогрессирующего размытия ФП с повышением ГД нами уже рассмотрено в § 5.2. В отношении ДМ можно добавить, что ГД затрудняет переориентацию продуктов разрушения макроскопического сегнетоэлектрического состояния в электрическом поле, что также уменьшает высоту ДМ.

Характерно, что ДМ аномально сильно сдвигается под действием электрического поля /190/, в то же время, как показали наши эксперименты, начальные скорости сдвигов T_M и T_D под действием ГД практически одинаковы. Очевидно, под действием ГД весь ФП сдвигается как целое, в то время как поле существенно стабилизирует доменную структуру и преимущественно сдвигается T_D /200/.

ВЫВОДЫ

1. Впервые для ряда сегнетоэлектриков сложного состава (магнониобата свинца, скандата-ниобата свинца и системы СТР ЦТСЛ X/65/35) установлены величины сдвига под действием ГД температуры T_M , соответствующей максимальному значению зависимостей $\epsilon(T)$. Выявлено, что в концентрационном ряду системы ЦТСЛ X/65/35 зависимость $dT_M/dp(X)$ проходит через экстремум.

2. Сопровождающее сдвиг T_M размытие ФП под действием ГД для моно- и поликристаллических образцов можно объяснить как результат возрастания искажения первоначальной структуры исследуемых материалов и одновременного увеличения внутренних локальных мик-

роскопических напряжений.

3. Впервые для монокристалла магнониобата свинца и твердого раствора ЦТСЛ 8/65/35 установлены величины сдвига дополнительного максимума под действием ГД. Анализируются необходимые условия появления и причины различия в интенсивности появления дополнительного максимума в исследуемых материалах.

4. Данные о характере действия ГД на сдвиг температур T_M и T_D подтверждают представления существования поэтапного механизма размытия фазового перехода /194/.

5. На примере магнониобата свинца показано, что величина dT_M/dp мало отличается для моно- и поликристаллов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе экспериментального изучения диэлектрической проницаемости ϵ под действием гидростатического давления p сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой типа перовскита систем $(Ba, Sr)TiO_3$, $(Pb, Sr)TiO_3$, $(Ba, Pb)TiO_3$, $(Ba, Ca)TiO_3$, $Ba(Ti, Zr)O_3$ и $Ba(Ti, Sn)O_3$ установлена хорошая выполнимость эмпирического соотношения $\epsilon = C^*/(p-p^*)$, впервые предложенного Самара для некоторых сегнетоэлектрических соединений.

2. Впервые экспериментально получены концентрационные и температурные зависимости параметров C^* , p^* и частично впервые величины сдвига температуры фазового перехода под действием ГД - dT_c/dp в концентрационных рядах систем, указанных в п.1.

На основании данных о концентрационных зависимостях величин C^* , dT_c/dp выявлены концентрационные зависимости коэффициента объемной электрострикции $Q_{11} + 2Q_{12}$, изменения постоянной Кюри-Вейсса под ГД - dC_w/dp и параметра Грюнайзена для мягкой моды колебания во взаимных твердых растворах титанатов бария, стронция, свинца, кальция и цирконата, станната бария.

3. Для описания диэлектрических свойств сегнетоэлектрических твердых растворов под действием гидростатического давления впервые показана применимость модели ангармонического осциллятора, дополненная предположением о линейной зависимости от гидростатического давления степени нелинейности колебания и отношения смещающей силы реактивного поля к возвращающей упругой силе. Теоретически обосновано эмпирическое соотношение Самара (см.п.1). Получены зависимости $C^*(T)$ и $p^*(T)$ и соотношения, связывающие экспериментально определяемые макропараметры с микропараметрами мо-

дели. Установлен характер изменения последних под действием гидростатического давления и в зависимости от соотношения компонентов в концентрационных рядах исследуемых сегнетоэлектрических твердых растворов.

4. Впервые для ряда сегнетоэлектриков сложного состава (магнониобата свинца, скандониобата свинца и системы твердых растворов цирконата-титаната свинца, модифицированной лантаном состава ЦТСЛ $\chi/65/35$) определена величина сдвига под действием гидростатического давления максимума $\varepsilon - dT_M/dp$. Показано, что в концентрационном ряду системы ЦТСЛ $\chi/65/35$ зависимость $dT_M/dp(\chi)$ проходит через экстремум.

Впервые для монокристалла магнониобата свинца и твердого раствора ЦТСЛ 8/65/35 установлены величины сдвига дополнительного максимума под действием гидростатического давления, который появляется на кривых $\varepsilon(T)$ если проводить нагрев образца после предварительной поляризации в электрическом поле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Samara G.A. Pressure and Temperature Dependence of the Dielectric Properties of the Perovskites BaTiO_3 and SrTiO_3 - Phys.Rev. 1966, vol.151, N 2, p.378-386.
2. Поландов И.Н., Струков Б.А. и Мылов В.П. Об изменении характера фазового перехода в монокристаллическом титанате бария под действием гидростатического давления.- Физ.твёрд.тела, 1967, т.9, № 5, с.1477-1482.
3. Фрицберг В.Я. Физические явления в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита.- Изв.АН Латв.ССР, 1977, № 2(355), с.6-27.
4. Kay H.F. and Vousden P. Symmetry Change in Barium Titanate at Low Temperatures and their Relation to its Ferroelectric Properties.- Phil.Mag., 1949, vol.40, p.1019-1040.
5. Shirane G. and Hoshino S. On the Phase Transition in Lead Titanate.- J.Phys.Soc.Jap., 1951, vol.6, N 4, p.265-270.
6. Кабалкина С.С., Верещагин Л.Ф. Рентгенографическое исследование влияния гидростатического давления на структуру титаната свинца до 18000 кг.см^{-2} .- Докл.АН СССР, т.143, с.818-822.
7. Кабалкина С.С., Шуленин Б.М., Верещагин Л.Ф. Рентгеновское исследование влияния гидростатического давления на структуру титаната бария.- Докл.АН СССР, 1962, т.144, №5, с.1019-1021.
8. Ikeda T., Inoue K., and Nakaue A. Pressure Dependence of the Lattice Parameters and Electrostriction of the Ferroelectric Perovskite PbTiO_3 .- Rev.Phys.Chem.Jap., Spec.Issue, (Proceedings of the Fourth International Conference on High Pressure, Kyoto, 1974), 1975, p.236-239.
9. Шебанов Л.А. Рентгеноструктурное исследование тетрагонально-кубического фазового перехода в сегнетоэлектрических твердых

- растворов системы $(Ba, Sr)TiO_3$. - Учен. зап. Латв. ун-та (Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах), 1974, т.189, с.145-156.
10. Samara G.A. The Effects of Hydrostatic Pressure on Ferroelectric Properties. - In: *Advancies in High Pressure Research*, New York, Academic Press, 1969, vol.3, p.155-239.
 11. Klimovski J. and Pietrzak J. Effect of Hydrostatic Pressure on the Dielectric Properties of $BaTiO_3$. - *Proc.Phys. Soc.*, 1960, vol.75, p.456-459.
 12. Klimovski J. and Pietrzak J. Dielectric Permittivity Variations in $BaTiO_3$ Single Crystals and Ceramics Resulting from Hydrostatic Pressure. - *Acta physica pol.*, 1960, vol.19, p.369-381.
 13. Klimovski J. Effect of High Hydrostatic Pressure on the Dielectric Properties of $BaTiO_3$ Single Crystals. - *Phys.status solidi*, 1962, vol.2, p.456-459.
 14. Samara G.A. The Effects of Hydrostatic Pressure on Ferroelectric Properties. - *J.Phys.Soc.Jap.*, 1970, vol.28, Suppl., p.399-403.
 15. Поландов И.Н., Мылов В.П. и Б.А.Струков. Исследование спонтанной поляризации титаната бария при гидростатических давлениях до 10000 кг.см^{-2} . - *Изв.АН СССР. Сер.физ.*, 1967, т.31, № 7, с. 1208-1210.
 16. Merz W.J. The Effect of Hydrostatic Pressure on the Curie Point of Barium Titanate Single Crystals. - *Phys.Rev.*, 1950, vol.77, N 7, p52-54.
 17. Minomura S., Kawakubo T., Nakagawa T., Sawada S. Pressure Dependence of Curie Point and Tetragonal-Orthorhombic Transition Point of $BaTiO_3$. - *Jap.J. Appl. Phys.*, 1964, vol.3, p.562-563.

18. Minomura S., Tanaka T., Okai B., Nagasaki H. Pressure Dependence of Transition Temperature and Electrostriction in Perovskite BaTiO_3 .- J. Phys. Soc. Jap., 1970, vol.28, Suppl., p.404-406.
19. Klimovski J., Holderna K., Ožgo D., Wanarski W., Makovski R. Effect of Hydrostatic Pressure on the Dielectric Properties of Barium Titanate with Iron, and Cobalt Admixture.- Wydz., mat. fiz. i chem. UAM Poznania. Ser. fiz., 1974, II 12, p.101-117.
20. Леонидова Г.Г., Поляндов И.Н. Переход в параэлектрическое состояние титаната бария при высоком давлении. - Физ.твeрд. тела, 1962, т.4, № 9, с.2613-261.
21. Леонидова Г.Г., Волк Г.В. Исследование фазового перехода в титанате бария при высоком гидростатическом давлении. - Физ.твeрд. тела, 1965, т.7, с.3344-3347.
22. Hegenbarth E., Frenzel C. The Pressure Dependence of Dielectric Constant of SrTiO_3 and $(\text{Ba}_{0,05}\text{Sr}_{0,95})\text{TiO}_3$ at Low Temperatures.- Cryogenics, 1967, vol.7, N 2, p.331-335.
23. Samara G.A. Pressure and Temperature Dependencies of the Dielectric Properties and Phase Transitions of Ferroelectric Perovskites: PbTiO_3 and BaTiO_3 .- Ferroelectrics, 1971, vol.2, p.277-289.
24. Samara G.A., Giardini A.A. Pressure Dependence of the Dielectric Constant of Strontium Titanate.- Phys. Rev., 1965, vol. 140, N 3a, p.A954-A957.
25. Clarke R., Benguigui L. The Tricritical Point in BaTiO_3 .- J. Phys. C: Solid. State Phys., 1977, vol.10, p.1963-1973.
26. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М., Наука, 1976, 583 с.
27. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков.

M., Наука, 1973, 327 с.

28. Martin G. and Hegenbarth E. The Influence of Hydrostatic Pressure on the Ferroelectric Phase Transition of CdTiO_3 Ceramics.- *Phys. status solidi, a*, 1973, vol.18, p.K151-K152.
29. Брок А.Я., Фрицберг В.Я., Такере З.А., Олехнович Р.Я., Тункун З.А. Экспериментальные результаты исследования обобщенного закона Кюри-Вейсса в системах твердых растворов со структурой перовскита.- *Учен.зап. Латв.ун-та (Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита)*, 1974, т.189, с.5-46.
30. Поландов И.Н., Кафадарова Е.А., Петров В.М. Установка для измерения сверхвысокочастотной диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков при высоких давлениях.- *Приборы и техн.эксперимента*, 1975, № 4, с.201-203.
31. Moreno M. und Granisher. Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten Paraelektrischer Stoffe.- *Helv.phys. acta*, 1964, vol.37, N 7/9, p625.
32. Samara G.A. The Gruneisen Parameter of the Soft Ferroelectric Mode in Cubic Perovskites.- *Ferroelectrics*, 1971, vol.2., p.177-182.
33. Bosman A.J. and Havinga E.E. Temperature Dependence of Dielectric Constant of Cubic Ionic Compounds.- *Phys.Rev.*, 1963, vol.129, N 4, p.1593-1600.
34. Michels and van Meurs. C.R. reunion annu. avec. comm. thermodyn. Paris 1952, 315.
35. Richard M. Hochdruckuntersuchungen on Bariumtitanat-Keramik.- *Annalen der Physik*, 1961, 7.F., 8.B., H.7-8, S.333-341.
36. Shirane G., and Sato K. Effects of Mechanical Pressures on the Dielectric Properties of Polycrystalline Barium-Strontium Titanate.- *J.Phys.Soc.Jap.*, 1951, vol.6, p.20-26.

37. Hegenbarth E. The Shifting of the Transition Temperature of $(\text{Ba}_x, \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ Solid Solutions ($x \leq 0,1$) by Hydrostatic Pressure.- J.Phys.Soc.Jap., 1970, vol.28, Suppl., p.407-409.
38. Мартин Г., Хегенбарт Э., Фрицберг В.Я., Романовский Т.Б. Особенности диэлектрических свойств твердого раствора $(\text{Sr}_{1-x}, \text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ при низких температурах.- Физ.твёрд.тела, 1976, т.18, № 1, с.248-250.
39. Поландов И.Н. К вопросу о диэлектрических свойствах поликристаллического твердого раствора $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ при высоких давлениях.- Докл. АН СССР, 1963, т.150, № 4, с.779-780.
40. Поландов И.Н. и Мылов В.П. Исследование сегнетоэлектрической керамики $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ при высоких давлениях.- Физ.твёрд.тела, 1967, т.9, в.8, с.2319-2323.
41. Поландов И.Н. Исследование сегнетоэлектрического твердого раствора $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,95}, \text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$ при высоких давлениях.- Физ.твёрд.тела, 1965, т.7, с.1874-1876.
42. Поландов И.Н. и Мылов В.П. Диэлектрические свойства поликристаллического твердого раствора $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ в области фазового перехода при высоких давлениях.- Физ.твёрд. тела, 1964, т.6, в.2, с.499-502.
43. Калинин В.И. Исследование сегнетоэлектрической керамики $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ при высоких давлениях.- Диссертация на соиск. уч. ст. канд.физ.-мат.наук, МГУ, Хим.фак., кафедра физики и химии высоких давлений, М., 1977, 142 с.
44. Pietrass B. and Hegenbarth E. The Influence of Pressure on Phase Transitions at Low Temperatures: SrTiO_3 and $(\text{Ba}_x, \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$.- J.Low.Temp.Phys., 1972, vol.7, N 3/4, p.201-209.
45. Barret J.H. Dielectric Constant in Perovskite Type Crystals.- Phys.Rev., 1952, vol.86, N 1, p.118-120.
46. Поландов И.Н., Калинин В.И., Качалов Н.П., Исаев Г.И. Влияние

- давления до 80 кбар на электрические свойства сегнетоэлектрика системы $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$. - Вестн. Моск. ун-та. Химия, 1975, т. 16, № 2, с. 244-246.
47. Поландов И.Н., Калинин В.И., Качалов Н.П., Исаев Г.П. Исследование физических свойств сегнетоэлектриков системы ЦТСЛ при давлениях до 100 кбар. - В кн.: Диэлектрики и полупроводники, Киев, Высшая школа, 1976, № 10, с. 28-32.
48. Поландов И.Н., Малютин Б.И., Калинин В.И., Кочуков А.В. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках системы $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ с содержанием Ti 10, 12, 14, 20 % при высоких давлениях. - В кн.: Физика и химия твердого тела. М., НИФХИ, 1978, вып. 9, с. 63-69.
49. Калинин В.И., Поландов И.Н., Черненко В.А. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов PbTiO_3 - PbZrO_3 при высоких гидростатических давлениях. - Вестн. Моск. ун-та. Химия, 1976, т. 17, № 4, с. 486-489.
50. Поландов И.Н., Калинин В.И. Исследование диэлектрических свойств сегнетоэлектриков ЦТС-19 и ЦТС-300 при высоких гидростатических давлениях. - Вестн. Моск. ун-та. Химия, 1976, т. 17, с. 606-609.
51. Калинин В.И., Поландов И.Н. Фазовые переходы твердых растворов ЦТС с малым содержанием Ti при высоком давлении. - В кн.: Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Калинин, Калининский ун-т, 1977, с. 110-118.
52. Поландов И.Н., Калинин В.И., Черненко В.А. О фазовой p-T диаграмме сегнетоэлектрической керамики $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,05}, \text{Zr}_{0,95})\text{O}_3$ - Докл. АН СССР. Сер. физическая химия, 1977, т. 233, № 4, с. 629-630.
53. Fritz I.J., J.D. Keck. Pressure-Temperature Phase Diagrams for Several Modified Lead Zirconate Ceramics. - J. Phys. Chem. Solids, 1978, vol. 39, p. 1163-1167.

54. Timco G.W., Schloessin H.H. The Low-Pressure Dielectric Response of Lead Zirconate-Titanate Ceramics in Solid-Medium High-Pressure Device.- High Temperatures-High Pressures, 1977, vol.9, p.325-330.
55. Hayashi M., Hasegawa K., Hayashi K. Ferroelectric Phase Transition in Lead Zirconate under High Pressure.- Jap.J.Appl. Phys., 1977, vol.16, N 3, p.505-508.
56. Timco G.W., Schloessin H.H. Dielectric Properties of Ferroelectric Perovskite $Pb(Ti,Zr)O_3$ Ceramics in a Solid Matrix Subjected to Pressure.- High Temperatures-High Pressures, 1976, vol.8, p.73-82.
57. Timco G.W. and Schloessin H.H. The Effects of High Pressure and Temperature on the Dielectric Constant of Ferroelectric Perovskite Ceramic PZT-4.- Ferroelectrics, 1976, vol.11, N 3-4, p.409-412.
58. Lysne P.C., Bartel L.C. Electromechanical Response of PZT 65/35 Subjected to Axial Shock Loading.- J.Appl.Phys., 1975, vol.46, N 1, p.2225-2229.
59. Martirena H.T. and Burfoot J.C. Grain-Size Effects on Properties of Some Ferroelectric Ceramic.- J.Phys.C: Solid State Phys., 1974, vol.7, p.3182-3192.
60. Heartling G.H. and Land C.E. Hot-Pressed $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ Ferroelectric Ceramic for Electrooptics Applications.- J.Amer. Ceram.Soc., 1971, vol.54, N 1, p.1-11.
61. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Щур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., Наука, 1971, 476 с.
62. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества. М., Атомиздат, 1973, 469 с.
63. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., Мир, 1965, 555 с.

64. Барфут Дж. Введение в физику сегнетоэлектрических явлений.- М., Мир, 1970, 351 с.
65. Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки.- М., Мир, 1975, 398 с.
66. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Фазовые переходы в твердых телах. Термодинамический формулизм структурных превращений в упорядоченных кристаллах. Рига, Латвийский ун-т, ч. I, 98 с.
67. Devonshire A.F. Theory of Barium Titanate II.- Phil. Mag., 1951, vol.42, p.1065-1079.
68. Forsberg P.W.Jr. Effect of Two-Dimensional Pressure on the Curie Point of Barium Titanate.- Phys.Rev., 1954, vol.93, N 4, p.686-692.
69. Гинзбург В.Л. О поляризации и пьезоэффекте титаната бария вблизи точки сегнетоэлектрического перехода.- Ж. эксперим. и теор. физики, 1949, т.19, вып. I, с.36-41.
70. Гинзбург В.Л. Теория сегнетоэлектрических явлений.- Успехи физ. наук, 1949, т.38, вып.4, с.490-525.
71. Ширококов М.Е., Холоденко Л.П. К термодинамической теории сегнетоэлектрических явлений в кристаллах типа титаната бария.- Ж. эксперим. и теор. физики, 1951, т.21, с.1239-1249.
72. Холоденко Л.П., Ширококов М.Е. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов типа $BaTiO_3$ вблизи точки Кюри при наличии упругих напряжений.- Ж. эксперим. и теор. физики, 1951, т.21, вып. II, с.1250-1261.
73. Goswami A.K. Theory on the Effect of Hydrostatic Pressure on the Permittivity and Curie Point of Single Crystal Barium Titanate.- J.Phys.Soc.Jap., 1966, vol.21, N 6, p.1037-1040.
74. Goswami A.K., Cross L.E. Pressure and Temperature Dependence of the Dielectric Properties of the Perovskite Barium Titanate.- Phys. Rev., vol.171, N 2, p.549-550.
75. Смоленский Г.А. и Пасынков Р.Е. К термодинамической теории

- сегнетоэлектриков со структурой перовскита.- *Ж.эксперим. и теор.физ.*, 1953, т.24, в.1, с.69-77.
76. Shirane G. and Takeda A. On the Phase Transition in Barium-Lead Titanate (II).- *J.Phys.Soc.Jap.*, 1951, vol.6, N 5, p.329-332.
77. Bhide V.G., Hedge M.S. and Deshmuch K.G. Ferroelectric Properties of Lead Titanate.- *J.Amer.Ceram.Soc.*, 1968, vol.51,N 10, p.565-568.
78. Richard M. Bilan energetique de trasitions ferro-paraelectriques.- *Theses le grade de docteur es sciences physiques*, Lyon, 1963, 79p.
79. Schmidt G. Electrostriction in Bariumtitanat oberhalbdes Curie-Punktes.- *Naturwissenschaften*, 1958, Jg.45,N.1,S.8-9.
80. 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.
81. Борман К.Я., Фрицберг В.Я. и Романовский Т.Б. Анализ поведения теплофизических характеристик сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита. В кн.: *Поликристаллические сегнетоэлектрики*, Под ред. В.Я.Фрицберга, Ред.-изд. отд. Латв.ун-та, Рига, 1976, с.5-54.
82. Пуриныш Э.Х., Фрицберг В.Я. Исследование электрострикции в неполярной фазе у сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита.- *Учен.зап. Латв.ун-та (Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита)*, 1974, т.189, с.161-180.
83. Shirane G., Hoshino S., Suzuki K. X-ray of the Phase Transition in Lead Titanate.- *Phys.Rev.*, 1950, vol.80, N 6, p.1105-1106.

84. Гавриляченко В.Г., Спинко Р.И., Мартиненко М.А., Фесенко Е.Г. Спонтанная поляризация и коэрцитивное поле титаната свинца.- Физ.тв.рлд.тела, 1970, т.12, в.5, с.1532-1534.
85. Фрицберг В.И., Борман К.И. Исследование спонтанной деформации и поляризации при фазовых переходах сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита.- Учен.зап. Латв. ун-та (Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита), 1974, т.189, с.99-150.
86. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Термодинамика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах. Рига, Зинатне, 1978, 214 с.
87. Борн М. и Хуан К. Динамическая теория кристаллических решеток. М., Иностранная литература, 1956, 345 с.
88. Cochran W. Crystal Stability and the Theory of Ferroelectricity. Part I.- Advan.Phys., 1960, vol.9, p.387-403.
89. Cowley R.A. On the Theory of Ferroelectricity and Anharmonic Effects in Crystals.- Phil.Mag., 1965, vol.11, N 12, p.673-706.
90. Samara G.A. The Study of Structural Phase Transition at High Pressure: Soft Modes in Ferroelectrics and Dielectrics.- Rev. Chem. Jap., Spec. Issue (Proceedings of the Fourth International Conference on High Pressure, Kyoto, 1974), 1975, p.247-253.
91. Cowley R.A. Lattice Dynamics and Phase Transition of Strontium Titanate.- Phys.Rev., 1964, vol.134, p.A981-A987.
92. Samara G.A. Effects of Pressure on the Dielectric Properties and the Vanishing of the Ferroelectricity in SbSI.- Ferroelectrics, 1975, vol.9, p.209-219.
93. Samara G.A. On the Role of Competing Forces in Displacive Phase Transitions.- Comment.Sol.State Phys., 1977, vol.8, N 1, p.13-22.

94. Fleury P.A., Worlock J.M. Electrical-Field-Induced Scattering in SrTiO_3 and KTaO_3 .- *Phys. Rev.*, 1968, vol.174, N 2, p.613-623.
95. Shirane G., Axe J.D., Harada J. Soft Ferroelectric Modes in Lead Titanate.- *Phys. Rev.*, 1970, vol.2, N 1, p.155-159.
96. Shirane G., Nathans R. and Minkewicz. Temperature Dependence of Soft Ferroelectric Mode in KTaO_3 .- *Phys. Rev.*, 1967, vol. 157, N 2, p.396-399.
97. Shirane G., Frazer B.C., Minkiewicz V.J., and Leake J.A. Soft Optic Modes in Barium Titanate.- *Phys. Rev. Lett.*, 1967, vol.19, N 5, p.234-235.
98. Samara G.A. Vanishing of the Ferroelectricity in Displacive and Hydrogen-Bond Ferroelectrics at High Pressure.- *Ferroelectrics*, 1974, vol.7, N 1-4, p.221-224.
99. Samara G.A., Morosin B. Anharmonic Effects in KTaO_3 : Ferroelectric Mode, Thermal Expansion, and Compressibility.- *Phys. Rev., B.*, 1973, vol.8, N 3, p.1256-1264.
100. Samara G., Sakudo T., Yoshimitsu K. Important Generalization Concerning the Role of Competing Forces in Displacive Phase Transitions.- *Phys. Rev., Lett.*, 1975, vol.35, N 26, p.1767-1769.
101. Peercy P.S., Samara G.A. Pressure Dependence of Acoustic-Soft-Optic-Mode Interactions in Ferroelectric BaTiO_3 .- *Phys. Rev.*, 1972, vol.6, N 7, p.2748-2751.
102. Fleury P.A., Lazay P.D. Acoustic-Soft-Optic Mode Interactions in Ferroelectrics BaTiO_3 .- *Phys. Rev. Lett.*, 1971, vol.26, N 21, p.1331-1334.
103. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М., Мир, 1974, 288 с.
104. Глозман И.А. Пьезокерамика. М., Энергия, 1972, 288 с.

105. Оказаки К. Технология керамических диэлектриков. М., Энергия, 1976, 336 с.
106. Папроки С.Дж., Ходж Э.С. Изостатическое прессование порошков.- В кн.: Механические свойства материалов под высоким давлением./ Под ред. Х.Л.Пью, М., Мир, ч.2, с.240-287.
107. Weiss J.D., Decker D.L., Vanfleet K.B. Behaviour of a Manganin Coil at Elevated Temperatures and Pressures.- J. Appl. Phys., 1976, vol.47, N 9, p.4188-4189.
108. Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М., Наука, 1976, 431 с.
109. Поландов И.Н., Крюков А.В., Калинин В.И. Модифицированная камера высокого давления.- Ж. физ. химии, 1975, т.49, № 7, с.1840-1841.
110. Иванов В.А., Макаренко И.Н., Стишов С.М. Многоканальный электровод высокого давления.- Приборы и техн. эксперимента, 1972, № 6, с.195-196.
111. Золотых Е.В., Бухаров Ю.Т., Кузнецов Д.И. Исследование вязкости жидкостей при давлениях 10000-15000 кгс/см².- Труды ВНИИ физико-технических и радиотехнических измерений, 1971, вып. 5(35), с.150-170.
112. Бранд Н.Б., Кувшинников С.В., Минина Н.Я., Скипетров Е.П. Способ повышения гидростатичности сжатия при низких температурах в бомбах фиксированного давления.- Приборы и техн. эксперимента, 1973, № 6, с.160-164.
113. Шяйтц Э.Э., Круминь А.Э., Звиргэд Ю.А., Логин М.А., Попов Ю.К., Штернберг А.Р. Экспериментальная установка для синхронного исследования электрооптических и диэлектрических характеристик сегнетоэлектриков в импульсном режиме.- Учен. зап. Латв. ун-та, 1975, т.230. Электрооптическая сегнетокерамика, с.170-185.

- II4. Getting J.C., Kennedy G.C. Effect of Pressure on the emf of Chromel-Alumel and Platinum-Platinum 10% Rhodium Thermocouples.- J. Appl. Phys., 1970, vol.41, N 11, p.4552-4562.
- II5. Фрицберг П.А. Проверка выполнения закона Кюри-Вейсса для системы твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ при гидростатических давлениях до 2,5 кбар.- Учен.зап. Латв. ун-та, 1976, т.250. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах, с.59-66.
- II6. Фрицберг П.А., Фрицберг В.Я. Влияние гидростатического давления на диэлектрические свойства некоторых сегнетоэлектрических твердых растворов кислородно-октаэдрического типа.- Тезисы докладов I Всесоюзного совещания по физике и технике высоких давлений, Донецк, 1973, с.42.
- II7. Фрицберг П.А., Фрицберг В.Я. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры и гидростатического давления в парафазе для сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита.- Тезисы докладов IX Всесоюзного совещания по сегнетоэлектричеству. Ростов-на-Дону, 1979, ч.2, с.79.
- II8. Фрицберг П.А. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрического твердого раствора $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ в области фазового перехода при высоких давлениях.- В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, Зинатне, 1971, с.117-122.
- II9. Перро И.Т., Фрицберг В.Я. Исследование упругих свойств сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита.- Учен. зап. Латв. ун-та, 1976, т.250. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах, с.47-58.
- II0. Такере З.А. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ - В кн.: Сегнетоэлектрические фазовые переходы. Рига, Латв. ун-т, 1978, с.145-161.

121. Фрицберг В.Я. Стабильность спонтанно поляризованного состояния в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита.- Учен. зап. Латв. ун-та, 1976, т.250. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах, с.5-16.
122. Schmidt G., Hegenbarth E. Electromechanische Eigenschaften von Strontiumtitanateinkristallen.- Phys. status solidi, 1963, vol.3, N 2, p.239-338.
123. Фрицберг В.Я. Исследование нелинейности поляризации вблизи фазового перехода у перовскитовых сегнетоэлектриков на модели ангармонического осциллятора.- В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, Зинатне, 1971, с.5-21.
124. Фрицберг П.А., Фрицберг В.Я. Закон Кюри-Вейсса для гидростатического давления в твердых растворах системы $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$. - В кн.: Сегнетоэлектрические фазовые переходы. Рига, Латв. ун-т, 1978, с.94-115.
125. Фрицберг П.А., Фрицберг В.Я. Закономерности диэлектрических свойств сегнетоэлектрических твердых растворов под действием гидростатического давления.- Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Гидростатическая обработка материалов", Донецк, 1979, с.25-26.
126. Hegenbarth E. The Influence of Hydrostatic Pressure on the Phase Transitions of Some Ferroelectrics. - Ferroelectrics, 1978, vol.20, N 1/2, p.79-86.
127. Mitra S.S., Naujoshi K.V. Pressure Dependence of Effective Ionic Charge of Solids.- J. Chem. Phys., 1971, vol.55, N 4, p.1817-1820.
128. Gupta V.P., Sharma H.P., Jai Shanker. Volume Dependence of the Dielectric Constants and Effective Charge Parameters in Alkali Halides under Hydrostatic Pressure.- Solid. State Commun., 1977, vol.24, N 10, p.739-742.

129. Beattie A.G. and Samara G.A. Pressure Dependence of the Elastic Constants of SrTiO_3 .- J. Appl. Phys., 1971, vol.42, N 6, p.2376-2381.
130. Воронов Ф.Ф., Григорьев С.Б. Влияние давления до 100 кбар на упругие свойства хлоридов серебра, натрия и цезия.- Физ. тверд. тела, 1976, т.18, в.2, с.562-567.
131. Демьянов В.В., Щедрин М.И. Механизм радиационно-индуцированного фазового перехода в сегнетоэлектриках типа BaTiO_3 .- Изв. АН СССР. Неорган.материалы, 1974, т.10, № 6, с.1057-1064.
132. Демьянов В.В., Щедрин М.И. Усиление частотной дисперсии диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектриках с дефектами.- Изв.высш.учебн.заведений. Физика, 1978, № 3, с.7-12.
133. Демьянов В.В. и Щедрин М.И. Фазовый переход в облученном молибдате гадолиния.- Физ.тверд.тела, 1972, т.14, с.3064-3065.
134. Kahn M. Influence of Grain Growth on Dielectric Properties of Nb-Doped BaTiO_3 .- J.Amer. Ceram. Soc., 1971, vol.54, p.455-457.
135. Okazaki K. and Nagata K. Effects of Grain Size and Porosity on Electrical and Optical Properties of PLZT Ceramics.- J. Amer.Ceram.Soc., 1973, vol.56, N 2, p.82-86.
136. Yamaji A., Enomoto Y., Kinochita K. and Mukanami T. Preparation, Characterization, and Properties of Dy-Doped Small-Grained BaTiO_3 Ceramics.- J.Amer.Ceram.Soc., 1977, vol.60, p.97-101.
137. Keizer K. and Burgraaf. Grain Size Effects on the Ferroelectric-Paraelectric Transition, the Dielectric Constant, and the Lattice Parameters in Lanthana-Substituted Lead Titanate.- Phys.status solidi, a, 1974, vol.26, p.561-569.

138. Micheron F. Influence of Internal Stresses on the Static and Dynamic Properties of Polycrystalline Ferroelectric Materials.- Rev.Tech.Thomson CSF, 1972, vol.4, p.5-26.
139. Burgraaf A.J. and Keizer K. Effects of Microstructure on the Dielectric Properties of Lanthana Substituted PbTiO_3 and $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Ceramics.- Mater. Res. Bull., 1975, vol. 10, p.521-528.
140. Вербицкая Т.Н., Лаверко Е.Н., Костинков Ю.П., Урмаркин В.К., Штельмах С.В. Влияние механических напряжений на развитие фазового перехода в сегнетокерамике.- Тезисы докладов IX Всесоюзного совещания по сегнетоэлектричеству, Ростов-на-Дону, 1979, с.84.
141. Wolters M. and Burgraaf A.J. Phase Relations and Dielectric Behaviour of $(\text{Pb},\text{La})\text{Zr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45}\text{O}_3$ Ceramic with Diffuse Phase Transition Region.- Phys.status solidi, a , 1974, vol.24, p.341-350.
142. Wolters M. and Burgraaf A.J. Relaxation Polarization and Diffuse Phase Transitions of La-Substituted $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Ceramics.- Mater.Res.Bull., 1975, vol.10, p.417-424.
143. Keizer K. and Burgraaf A.J. The Ferroelectric Phase Transition of Rare Earth Oxide Substituted Lead Titanate Ceramics.- Ferroelectrics, 1976, vol.14, N 1-2, p.671-673.
144. Keizer K., Lansink G.J. and A.J. Burgraaf. Anomalous Dielectric Behaviour of La(III) Substituted Lead Titanate Ceramics.- J.Phys.Chem.Solids, 1978, vol.39, p.59-63.
145. Keizer K. and Burgraaf A.J. Dielectric Properties of Rare Earth (III) Substituted Lead Titanate Ceramics.- Ber. Dt. Keram.Ges., 1978, vol.55, N 7, p.371-372.
146. Peraza J., Tello M.J., Bocanegra E.H., and Manas-Diaz J. Difuse Behaviour of Co-Substituted BaTiO_3 Crystals.- Ferroelectrics, 1978, vol.20, p.289-290.

147. Peraza J., Tello M.J., Bocanegra E.H., and Manus-Diaz J. Characteristic Behaviour of Spontaneous Polarization and Dielectric Constant of Barium Titanate Containing Cobalt Ions.- *Solid State Commun.*, 1978, vol.26, p.127-131.
148. Исупов В.А. К вопросу о причинах образования области Кюри в некоторых сегнетоэлектрических твердых растворах.- *Ж.теор. физики*, 1956, т.26, № 9, с.1912-1916.
149. Кириллов В.В., Исупов В.А. Исследование диэлектрической поляризации $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ в диапазоне частот 10^{-2} + 10^5 Гц.- *Изв. АН СССР. Сер.физ.*, 1969, т.33, № 2, с.313-316.
150. Smolensky G.A. Physical Phenomena in Ferroelectrics with Diffused Phase Transition.- *J.Phys.Soc.Jap.*, 1970, Suppl., vol. 28, p.26-37.
151. Kirillov V.V., Isupov V.A. Relaxation Polarization of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - a Ferroelectric with Diffused Phase Transition.- *Ferroelectrics*, 1973, vol.5, N 1, p.3-9.
152. Benguigui L. Thermodynamics of Diffused Phase Transition in Dirty Ferroelectrics.- *Solid State Commun.*, 1974, vol.14, N T-8, p.669-672.
153. Clarke R. and Burfoot J.C. The Diffuse Phase Transition in Potassium Strontium Niobate.- *Ferroelectrics*, 1974, vol.8, p.505-506.
154. Diamond H. Variation of Permittivity with Electric Field in Perovskite-Like Ferroelectrics.- *J.Appl.Phys.*, 1961, vol. 32, N 5, 909-915.
155. Смоленский Г.А., Аграновская А.И., Калинина А.М. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов на основе титаната станната и цирконата свинца.- *Ж.техн.физики*, 1955, т.25, № 12, с.2134-2141.
156. Tsuzuki K., Sakata K., Wada M. Dielectric Properties of Sing-

- le Crystals of Lead Titanate - Zirconate Solid Solutions.-
Ferroelectrics, 1974, vol.8, p.501.
- I57. Фрицберг В.Я., Тункун З.А. О квадратичной зависимости обратной диэлектрической проницаемости в области размытого сегнетоэлектрического фазового перехода.- В кн.: Сегнетоэлектрические фазовые переходы. Рига, Латв. ун-т, 1978, с.23-29.
- I58. Фрицберг В.Я. Особенности явлений в области сегнетоэлектрического фазового перехода у кристаллов со структурой перовскита.- Учен. зап. ун-та, 1975, т.235. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах, с.5-43.
- I59. Тункун З.А. Феноменологическое описание размытия сегнетоэлектрического фазового перехода в модели элементарных областей и определение степени размытия по кривым $\epsilon(T)$.- В кн.: Сегнетоэлектрические фазовые переходы. Рига, Латв. ун-т, 1978, с.5-22.
- I60. Känzig W. Röntgenuntersuchungen über die Siegnettelectrizität von Bariumtitanat.- Helv. phys. acta, 1951, v.24, p.175-216.
- I61. Фрицберг В.Я., Звиргзде Ю.В. Процесс перестройки структуры кристалла BaTiO_3 при кубически-тетрагональном фазовом переходе.- Физ. тверд. тела, 1977, т.19, в.9, с.1770-1773.
- I62. Burns G. and Skott B.A. Index of Refraction in "Dirty" Displacive Ferroelectrics.- Solid State Commun., 1973, vol.13, p.423-426.
- I63. Burns G. Dirty Displacive Ferroelectrics.- Phys. Rev. B, 1976, vol.13, N 1, p.215-226.
- I64. Френкель Я.И. Статистическая физика. М., Л., АН СССР, 1948, 382 с.
- I65. Фрицберг В.Я. Природа диэлектрической поляризации и особенности сегнетоэлектрических фазовых переходов в твердых растворах систем $\text{PbTiO}_3\text{-SrTiO}_3\text{-Bi}_{2/3}\text{TiO}_3$ $\text{PbTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-Bi}_{2/3}\text{TiO}_3$.-

Автореферат дис. на соиск. учен. ст. канд. физ.-мат.наук. Л., ЛГПИ им.А.И.Герцена, 1961, 15 с.

- I66. Фрицберг В.Я. и Ролов Б.Н. О некоторых факторах, определяющих характер сегнетоэлектрического фазового перехода.- Изв. АН СССР. Сер. физ., 1964, т.28, № 4, с.649-652.
- I67. Fritsberg W.J. On Some Particular Properties of Phase Transformation in Ferroelectric Solid Solutions.- In: Proceedings of the International Meeting on Ferroelectricity, Prague, 1966, vol.1, p.163-171.
- I68. Фрицберг В.Я. Роль фазовых флуктуаций при сегнетоэлектрических фазовых переходах в твердых растворах со структурой типа перовскита.- Физ. тверд. тела, 1968, т.10, вып.2, с.385-390.
- I69. Фрицберг В.Я. Проблемы исследования связи состава и свойств в сегнетоэлектрических твердых растворах типа перовскита.- Изв. АН СССР. Сер. физ., 1970, т.34, № 12, с.2628-2634.
- I70. Ролов Б.Н., Романовский Т.Б. Размеры областей Кенцига и динамика кристаллической решетки.- Изв.АН Латв.ССР. Серия физ. и техн. наук, 1968, № 4, с.55-59.
- I71. Pohanka R.C., Rice R.W., Walker B.E.Jr. Effect of Internal Stress on the Strength of $BaTiO_3$.- J. Amer. Ceram. Soc., 1976, vol.59, N 1-2, p.71-74.
- I72. Ohnishi N. Lattice Strains Induced in Fe-Doped $LiNbO_3$ Crystals by Light.- Jap. J. Appl. Phys., 1977, vol.16, N 8, p.1451-1452.
- I73. Buessem W.R., Cross L.E., Goswami A.K. Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine-Grained Barium Titanate. J. Amer. Ceram. Soc., 1966, vol.49, p.33-36.
- I74. Смоленский Г.А., Аграновская А.И. Диэлектрическая поляризация и потери некоторых соединений сложного состава. - Ж. техн.

- физики, 1958, т.28, с.1491-1493.
175. Звиргзде Ю.В., Брант А.Э. Измерение структуры $Pb_3MgNb_2O_9$ в области размытого сегнетоэлектрического фазового перехода.- Изв.АН Латв.ССР. Сер. физ. и техн., 1976, № 6, с.33-36.
176. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И. Новые сегнетоэлектрики сложного состава типа $A_2^{2+}(B_1^3+B_{11}^{5+})O_6$.- Физ. тверд. тела, 1959, т.1, с.170-171.
177. Штернберг А.Р., Бруверис И.Э., Кните М.Э., Шебанов Л.А., Либертс Г.В., Фрицберг П.А., Борман К.Я., Капениекс А.Э., Бирк Э.Х., Зирните А.В. Получение и физические свойства прозрачной сегнетокерамики $PbSc_{0,5}Nb_{0,5}O_3$. В кн.: Физика и химия твердого тела. М., НИФХИ, 1978, вып.10, с.75-86.
178. Штернберг А.Р. Электрооптические свойства сегнетокерамики и принципы построения светомодулирующих устройств на его основе.- Учен. зап. Латв. ун-та, 1975, т.230, Электрооптическая сегнетокерамика, с.21-133.
179. Штернберг А.Р. Современное состояние в технологии получения в исследовании и применении электрооптической сегнетокерамики.- В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика. Рига, Латв. ун-т, 1977, с.5-105.
180. 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.- В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика. Рига, Латв. ун-т, 1977, с.138-167.
181. Борман К.Я., Земмере М.И. Определение параметров сегнетоэлектрических фазовых переходов в твердых растворах ЦТСЛ X/65/35 на основе измерения теплового расширения.- В кн.: Сегнетоэлектрические фазовые переходы. Рига, Латв. ун-т, 1978, с.65-72.

182. Молчанова Р.А., Чепцов Е.И., Комаров В.Д., Мамренко Т.В.
Исследование диэлектрических свойств керамического $\text{PbSe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$. - Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1977, т.13, № 10, с. 1848-1850.
183. Боков В.А. и Мыльникова И.Е. Электрические и оптические свойства монокристаллов сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом. - Физ. тверд. тела, 1961, т.3, в.3, с.841-855.
184. Keve E.T., Annis A.V. Studies of Phases, Phases Transition and Properties of Some PLZT Ceramics. - Ferroelectrics, 1973, vol.5, N 1/2, p.77-89.
185. Турик А.В., Шевченко Н.Б., Куприянов М.Ф., Зайцев С.М. Диэлектрические свойства монокристаллов $\text{PbSe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$. - Физ. тверд. тела, 1979, т.21, в.8, с.2484-2487.
186. Фрицберг В.Я., Фрицберг П.А. Диэлектрические свойства магнитообата свинца при высоких гидростатических давлениях в области фазового перехода. - Кристаллография, 1979, т.24, в.4, с.856-857.
187. Шебанов Л.А. Особенности образования дефектной структуры прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ. - В кн.: Сегнетоэлектрические фазовые переходы. Рига, Латв. ун-т, 1978, с.73-94.
188. Meitzler A.H., O'Bryan H.M. Polymorphism and Piezoelectricity in PLZT Ceramics. - Proc. IEEE, 1973, vol.61, N 7, p.959-966.
189. Carl K., Geisen K. Dielectric and Optical Properties of a Quasi-Ferroelectric PLZT Ceramic. - Proc. IEEE, 1973, vol.61, N 7, p.967-974.
190. Василевская А.С., Гродненский И.М., Сонин А.С. Фазовые переходы в сегнетоэлектрическом твердом растворе $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$. - Физ. тверд. тела, 1976, т.18, № 12, с.3714-3716.

191. Штернберг А.Р., Капениекс А.Э., Пуриныш Э.Х., Фрейманис В.А., Романовский Т.Б., Гаевскис А.П., Лаздиня З.М., Перро И.Т. Исследование особенностей физических свойств в сегнетокерамике состава ЦТСЛ в области морфотропной границы.- Учен. зап. Латв. ун-та, 1975, т.250, Электрооптическая сегнетокерамика, с.220-239.
192. Simpson G., Kevе E.T. Anomalous Ferroelectric behaviour in PLZT.- *Ferroelectrics*, 1976, vol.12, N 1-4, p.229-231.
193. Либертс Г.В., Стефанович С.Ю. Генерация второй гармоники в керамике цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном.- В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика. Рига, Латв. ун-т, 1977, с.199-207.
194. Фрицберг В.Я., Штернберг А.Р. О возможности описания особенностей фазовых переходов в сегнетокерамике ЦТСЛ на основе модели ангармонического осциллятора.- В кн.: Сегнетоэлектрические фазовые переходы. Рига, Латв. ун-т, 1978, с.43-64.
195. Sternberg A.R., Fritsberg V.Y., Shebanov L.A., Dobre A.Y. Transparent Ferroelectric Ceramic; a Complex Study, Phase Transitions and New Materials.- *IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, June 13-15, 1979, Minneapolis Minnesota USA, Abstracts, p.28.
196. Smolensky G.A., Krainik N.N., Trepakov V.A., Ktitorov S.A., Kamzina L.S., Mylnikova I.E., Zhdanova V.V., Sergeev V.P., Kuznetsova L.A. Critical Electron-Phonon Phenomena and Some Experimental Investigations of Ferroelectrics with Diffuse Phase Transition.- *Ferroelectrics*, 1978, vol.21, p.521-523.
197. Фрицберг П.А., Штернберг А.Р., Фрицберг В.Я. Зависимость от гидростатического давления дополнительного максимума $\epsilon(T)$ для некоторых сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом

(ЦТСЛ РММ).— В печати.— Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1980, т.16.

198. Камзина Л.С., Крайник Н.Н., Нестерова И.И. Аномальное поведение коэффициента поглощения света в монокристаллах магнониобата свинца в области размытого фазового перехода.— Физ. тверд. тела, 1972, т.14, № 7, с.2147-2150.
199. Смоленский Г.А., Трепаков В.А., Крайник Н.Н. Рассеяние света в магнониобате свинца в диапазоне размытия сегнетоэлектрического фазового перехода.— Письма в ЖЭТФ, 1974, т.20, № 5, с.332-335.
200. Ищук В.М., Морозов Е.М. Фазовые превращения в цирконата-титаната свинца, легированного лантаном.— Физ. тверд. тела, 1979, т.21, в.7, с.1937-1942.

Автор искренне благодарен заведующему Отделом физики сегнето-электриков НИИФТТ Латвийского госуниверситета им. П.Стучки доктору физико-математических наук В.Я.Фрицбергу за предоставлении интересной темы диссертации, постоянное внимание и многочисленные полезные дискуссии и ценные советы, а также всему коллективу Отделения физики сегнетоэлектриков, творческая атмосфера которого во многом благоприятно способствовала выполнению работы.

Автор пользуется приятной возможностью выразить глубокую признательность всем химикам технологам отдела синтеза сегнетоэлектрических материалов за предоставлелие высококачественной сегнетокерамики, а также М.А.Петровской за помощь при оформлении рукописи работы.