

УЧЕННЫЕ
ЗАПИСКИ

**фазовые переходы
в
сегнетоэлектриках**
со структурой перовскита

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР
Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки
Проблемная лаборатория физики
сегнето- и пьезоэлектриков

Ученые записки
Латвийского государственного университета
имени Петра Стучки
том 189

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ
СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

Редакционно-издательский отдел ЛГУ им. Петра Стучки
Рига 1974

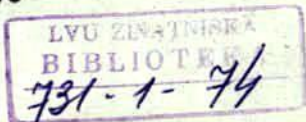
Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита. Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки, 1974, т. 189. 186 с. Отв. редактор Фрицберг В. Я.

Публикуется часть основных результатов экспериментальных работ по комплексному исследованию сегнетоэлектрических твердых растворов (СЭТР), проведенных в Проблемной лаборатории физики сегнето- и пьезоэлектриков ЛГУ им. П. Стучки в течение 1972-1973 г.г. Приводятся соответствующие данные по исследованию таких вопросов, как выполнение обобщенного закона Кюри-Вейсса в неполярной фазе СЭТР и характер отклонения от него в области размытого фазового перехода, выяснение закономерностей, которым подчиняется диэлектрическая нелинейность и эффекты электрострикции в неполярной фазе, а также исследованию эффектов спонтанной деформации при фазовом переходе методами дилатометрии и рентгеноструктурного анализа. Основным результатом представленных работ можно считать экспериментальное установление концентрационных зависимостей таких фундаментальных параметров как постоянной Кюри-Вейсса, приведенного скачка спонтанной деформации и поляризации при фазовом переходе, а также коэффициентов нелинейности и электрострикции в неполярной фазе СЭТР.

Табл. - 6, илл. - 60, библиогр. - 137 назв.

© Редакционно-издательский отдел ЛГУ им. П. Стучки, 1974 г.

Ф 0-2-3-2-029у 418-73
М 812(II)-74



2000 23288

ПРЕДИСЛОВИЕ

В сборнике представлены результаты экспериментальных работ, проведенных коллективом авторов — сотрудниками Проблемной лаборатории физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков Латвийского государственного университета имени Петра Стучки под руководством доцента, канд. физ.-мат. наук В.Я.Фрицберга. Эти работы являются естественным продолжением и дальнейшим развитием исследований, результаты которых сообщены в предыдущем сборнике "Фазовые переходы в сегнетоэлектриках" (изд. "Зинатне", Рига, 1971).

По сравнению с предыдущим этапом значительно усовершенствована методика эксперимента и техника обработки непосредственных результатов измерения. Широко использовались ЭВМ ВЦ Латвийского Госуниверситета. Это позволило осуществить более точное и глубокое изучение выдвинутых проблем при некотором сужении набора изучаемых объектов — в данном случае исследовались исключительно поликристаллические сегнетоэлектрические твердые растворы со структурой перовскита.

В центре внимания настоящего этапа исследований находились такие проблемы, как вопрос о выполнении обобщенного закона Кюри-Вейсса в неполярной фазе и характер отклонений от этого закона в области фазового перехода, вопрос о закономерностях, которым подчиняется диэлектрическая нелинейность и эффекты электро-

стрикции в неполярной фазе, а также исследование эффектов спонтанной деформации при фазовом переходе, где использованы как методы дилатометрии, так и методы рентгеноструктурного анализа.

Основным результатом представленных в настоящем сборнике работ можно считать экспериментальное установление концентрационных зависимостей таких фундаментальных параметров как постоянной Кюри-Вейсса, скачка спонтанной деформации и поляризации при фазовом переходе, коэффициентов нелинейности и электрострикции в неполярной фазе сегнетоэлектрических твердых растворов.

Большое значение, естественно, придавалось тому, чтобы изучаемые явления проявлялись в наиболее "чистом" виде, поэтому очень большое внимание уделялось качеству образцов, изготовление и контроль основных характеристик которых осуществлялись под руководством А.Э.Бранта. В этой связи авторы публикуемых ниже работ выражают глубокую благодарность всем работникам группы синтеза и контроля образцов Проблемной лаборатории.

А.Я.Брок, В.Я.Фрицберг, В.А.Такере, Р.Я.Олехнович,
З.А.Тункун

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБОБЩЕННОГО
ЗАКОНА КЮРИ-ВЕЙССА В СИСТЕМАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПЕРОВСКИТА

В В Е Д Е Н И Е

Сегнетоэлектрические фазовые переходы (СЭФП), как известно, характеризуются поляризационной аномалией, которая на кривых температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ отражается в виде хорошо выраженного максимума. При этом обычно предполагается, что зависимость в неполярной фазе вблизи этого максимума следует так называемому классическому закону Кюри-Вейсса.

Более подробное ознакомление с обширным экспериментальным материалом, накопившимся за последние 15-20 лет, показывает однако, что в этом вопросе следует проявить определенную осторожность.

Во-первых, это относится к классическим системам сегнетоэлектрических твердых растворов (СТР) типа $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ и др. При этом, хотя и имеются соответствующие данные о выполнении закона Кюри-Вейсса, значения его характерных параметров (например, постоянной Кюри-Вейсса) отличаются очень большой неопределенностью, а их концентрационные зависимости расплывчаты и даже противоречивы /1-5/.

Во-вторых, принципиально важным и не решенным является вопрос о выполнении закона Кюри-Вейсса вообще в случае сегнетоэлектриков (соединений и СТР), характеризующихся очень размытым СЭФП. Установлено, что для ряда перовскитовых сегнетоэлектриков сложного состава, например, соединения $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и СТР на его основе, зависимость в определенном диапазоне температур выше её максимума значительно отличается от поведения согласно этому закону

Наконец, в-третьих, необходимо обратить особое внимание на актуальность подробного исследования $\epsilon(T)$ в широкой области температур неполярной фазы, когда $\epsilon(T)$ уже не подчиняется классическому закону Кюри-Вейсса и может быть рассмотрен т.н. обобщенный закон Кюри-Вейсса /4, II/.

Вполне естественно, что указанное положение не только свидетельствует о существенном пробеле в общем плане исследования СТР, но и значительно тормозит дальнейшее развитие теории СЭФП в перовскитах /7+13/. В этой связи была поставлена настоящая работа, посвященная тщательному изучению зависимости $\epsilon(T)$ в её высокотемпературной части для следующих шести систем СТР, включающих вещества как с четкими, так и размытыми СЭФП: $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$, $(\text{Sr}, \text{Bi}_{2/3})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Ni})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. Все исследованные объекты - поликристалличны.

Ставились следующие частные задачи работы:

1) усовершенствование методики измерения зависимости $\epsilon(T)$ и её математической аппроксимации в широкой области параэлектрической фазы вещества;

2) проверка выполнения обобщенного закона Кюри-Вейсса, с последующим определением значений соответствующих параметров и их концентрационных зависимостей;

3) исследование особенности поведения $\epsilon(T)$ в области размытого СЭФП и, в частности, проверка выполнения квадратичной зависимости типа $1/\epsilon(T) = A + B(T - T_m)^2$

ОСОБЕННОСТИ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

А. Некоторые общие вопросы методики исследования

Мы исходим из положения, что в параэлектрической фазе выполняется обобщенный закон Кюри-Вейсса (в.КВ), если температурное изменение относительной статической диэлектрической проницаемости может быть описано следующим выражением:

$$\epsilon(T) = \epsilon_L + \frac{C_M}{T - T_0} \quad (I)$$

где ϵ_L - константа, C_W - постоянная Кюри-Вейсса, T_0 - температура Кюри-Вейсса.

Устанавливая связь приведенной выше записи обобщенного закона Кюри-Вейсса с термодинамической теорией Ландау-Гинзбурга-Девоншира (ЛГД), органически связанной с классическим э.КВ, следует отметить, что в последней при этом фактически рассматривается как бы только температурно зависящая часть полной диэлектрической проницаемости $\tilde{\epsilon} = \epsilon - \epsilon_L$ и, говоря о законе Кюри-Вейсса, имеется в виду выражение

$$\tilde{\epsilon} = \frac{C_W}{T - T_0} \quad (2)$$

Согласно теории ЛГД [14] для параэлектрической фазы имеем

$$\frac{1}{\tilde{\epsilon}(T)} = 2\alpha(T) = 2\alpha_W(T - T_0) \quad (3)$$

где α - коэффициент квадратичного члена разложения электрического термодинамического потенциала в виде ряда $\Phi = \Phi_0 + \alpha P^2 + \dots - EP$; α_W - постоянная, характеризующая данное вещество; T_0 - температура Кюри-Вейсса; $\tilde{\epsilon}$ - температурно зависящая часть диэлектрической восприимчивости.

Далее, с учетом общего соотношения $\tilde{\epsilon} = 1 + 4\pi\tilde{\epsilon}$, которое ввиду того, что $\tilde{\epsilon} \gg 1$ во всем практически рассматриваемом диапазоне температур, может быть заменено через $\tilde{\epsilon} = 4\pi\tilde{\epsilon}$, окончательно имеем следующую связь (1) и (3):

$$\alpha(T) = \frac{2\pi}{\epsilon} (T) = \frac{2\pi}{C_W} (T - T_0) = \frac{2\pi}{\epsilon - \epsilon_L} (T)$$

Отметим кстати, что наличие коэффициента 2π зависит от выбора формы записи квадратичного члена разложения электрического термодинамического потенциала. В случае записи его в форме $\frac{\alpha}{2} P^2$ вместо коэффициента 2π появляется коэффициент 4π . Следует также указать, что иногда обобщенный э.КВ записывается для диэлектрической восприимчивости $\tilde{\epsilon}$ и представляется в форме $\tilde{\epsilon} = \tilde{\epsilon}_L + C_W \tilde{\epsilon} (T - T_0)^{-1}$. При этом необходимо учесть, что $C_W = 4\pi C_W$, где C_W - постоянная

Кюри-Вейсса в записи закона для диэлектрической проницаемости. Ниже всюду будет употребляться значение ϵ_w .

При экспериментальном исследовании выполнения обобщенного закона Кюри-Вейсса, особенно в случае веществ в поликристаллической форме и также при наличии размытого ФП (РФП), необходимо учесть два важных требования:

1) определяемая зависимость $\epsilon(T)$ должна соответствовать вкладу только основного механизма поляризации вещества;

2) определение зависимости $\epsilon(T)$ выше её максимума должно быть проведено в максимально широком диапазоне температур.

Первое требование отражает стремление к тому, чтобы дальнейшей обработке и анализу не подвергались экспериментальные данные, которые кроме вклада основного механизма поляризации в значительной степени содержат также вклады различных других механизмов. В случае интересующих нас перовскитовых материалов основным механизмом поляризации, с которым собственно и связывается выполнение обобщенного закона Кюри-Вейсса, является ионно-электронный механизм, в основе которого лежит вызванное внешним полем возмущение движения образующих регулярную кристаллическую решетку поляризуемых ионов. В качестве неосновных механизмов поляризации обычно выступают механизмы, обусловленные дефектностью структуры (механизм тепловой поляризации слабо закрепленных заряженных частиц), а также не нулевой электропроводностью диэлектриков в комбинации с наличием различного рода внутренних граничных поверхностей, на которых могут накапливаться носители электрического заряда (механизм межслойной поляризации).

Второе требование диктуется необходимостью обеспечения уверенного определения зависимости $\epsilon(T)$ не только в окрестности СЭФП, в которой могут иметь место отклонения от обобщенного з. КВ, но в самой параэлектрической фазе вещества, для которой, собственно, и проводится проверка выполнимости обобщенного з. КВ. Учет этого требования

играет особо важную роль в случае исследования веществ, претерпевающих РФП. Кроме стремления к четкому выделению температурной границы параэлектрической фазы, широкий температурный диапазон зависимости $\epsilon(T)$ необходим также для обеспечения достаточной надежности проверки выполнения в этой фазе обобщенного в.КВ, так как при этом по сути дела проводится анализ возможности аппроксимации экспериментальной зависимости $\epsilon(T)$ аналитическим выражением типа (I). Естественно, что уверенные выводы нельзя сделать на базе рассмотрения лишь узкого участка экспериментально полученной зависимости.

Удовлетворить одновременно обоим основным требованиям можно, соответственно выбрав методику экспериментального определения диэлектрической проницаемости. Эффективным решением вопроса является проведение измерений $\epsilon(T)$ в диапазоне с в е р х ы с о к и х ч а с т о т (СВЧ). При этом, из-за относительно больших собственных времен релаксации, обычно оказываются практически исключенными все неосновные механизмы поляризации. В то же время - в отношении основного механизма поляризации - условия измерения остаются статическими, так как частота измерительного поля все же значительно ниже значений собственных частот этого механизма. Кроме того, применение СВЧ измерительной техники позволяет вести измерения в широком интервале температур, вплоть до $600+1000^{\circ}\text{C}$, ибо эффекты, связанные с ростом электропроводности, при этом также оказываются в достаточной степени подавленными.

Таким образом, основные задачи при усовершенствовании методики исследования выполнения обобщенного в.КВ для поликристаллических твердых растворов с учетом особенностей РФП сводятся к оптимальному выбору соответствующей СВЧ методики определения $\epsilon(T)$ и способа обработки экспериментальных данных.

В. Экспериментальное определение зависимости $\epsilon(T)$
в диапазоне СВЧ

На основании всестороннего изучения СВЧ методов определения зависимости $\epsilon(T)$ для сегнетоэлектриков, т.е. веществ с высоким значением диэлектрической проницаемости, нами была предложена схема классификации известных в настоящее время основных методов измерения и выявлено, что наиболее подходящими для исследования $\epsilon(T)$ в параэлектрической фазе являются резонансные методы. Среди резонансных методов был выбран метод резонанса короткозамкнутого отрезка передающей линии (РОПЛ-К), систематическое изложение и результаты подробного анализа которого были опубликованы одним из авторов настоящей статьи /15/.

Методы резонанса отрезков передающих линий (методы РОПЛ) разработаны на основе образования СВЧ резонаторов в виде отрезков передающих линий, заполненных исследуемым веществом. В связи с большими значениями ϵ сегнетоэлектриков, геометрическая длина соответствующих отрезков передающих линий достаточно мала и это позволяет вести измерения на образцах интересующих нас веществ удобно изготавливаемой формы и размеров. Теория этих методов может быть развита на базе теории СВЧ линий передачи, а сами методы рассмотрены как специфические варианты общих методов линии передачи.

Метод РОПЛ-К представляет собой резонансный вариант общего метода короткого замыкания отрезка линии. При геометрической длине отрезка линии-образца, кратной нечетному числу четверти длины волны в образце, имеет место так называемый параллельный резонанс отрезка передающей линии, характеризующийся минимальным отражением электромагнитных волн. Расчет ϵ производится на основе соответствующего резонансного соотношения, а для определения тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ необходимо измерить также соответствующее резонансное значение модуля комплексного ко-

эфициента отражения или коэффициента стоящей волны напряжения (КСВН).

Блоксхема измерительной системы для определения ϵ и $\text{tg}\delta$ методом РОПЛ-К приведена на рис. I.

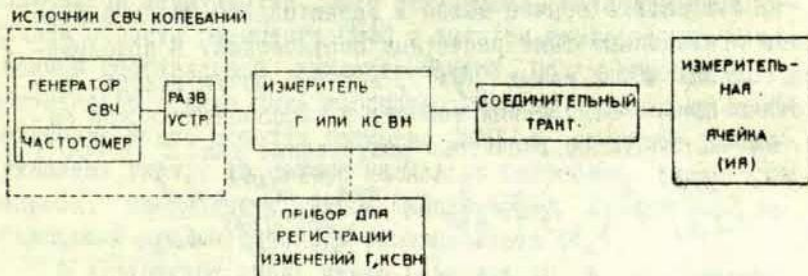


Рис. I. Блоксхема измерительной системы для определения ϵ и $\text{tg}\delta$ методом РОПЛ-К

Наиболее целесообразным при ее построении оказывается применение волноводных линий передачи и автоматических панорамных измерителей модуля комплексного коэффициента отражения или КСВН.

Основные точные расчетные соотношения метода РОПЛ-К следующие:

$$\epsilon' = \epsilon = (\beta_{ve}^2 - \alpha_{ve}^2) \left(\frac{\lambda_0}{2\pi} \right)^2 + \left(\frac{\lambda_0}{\alpha_{кр}} \right)^2$$

$$\epsilon'' = 2\alpha_{ve}\beta_{ve} \left(\frac{\lambda_0}{2\pi} \right)^2$$

где $\beta_{ve} = \frac{\pi m}{2d_x}$, $\alpha_{ve} = \frac{1}{d_x} \text{Ar cth} [R_{xx}^{рез} (\alpha_{ve}^2 + \beta_{ve}^2) / \beta_{v0} \beta_{ve}]$

α_{ve} - коэффициент затухания электромагнитных (ЭМ) волн в образце (отрезке линии передачи); β_{ve} - коэффициент фазы распространения ЭМ волн в образце; β_{v0} - коэффициент фазы распространения ЭМ волн в передающей линии с воздушным заполнением; λ_0 - длина волны в вакууме в свободном пространстве; λ_{v0} - длина волны в передающей линии с воздушным заполнением; $\lambda_{кр}$ - критическая длина волны для основной волны в конкретной линии передачи; d_x - толщина

образца, т.е. длина заполненного исследуемым веществом отрезка линии; R_{xx}^{pez} - резонансное значение активной компоненты входного нормированного полного сопротивления отрезка линии передачи (образца).

На практике обычно можно в значительной степени упростить приведенные выше расчетные соотношения. В приближении больших ϵ и малых $tg\delta$, которое почти всегда допустимо при исследованиях веществ в параэлектрической фазе, имеем следующие расчетные соотношения для ϵ и $tg\delta$:

$$\epsilon = \left(\frac{m\lambda_0}{4d_x} \right)^2; \quad tg\delta = \frac{2}{\pi m} \ln \frac{m\lambda_{vo}^{pez} R_{xx}^{pez} + 4d_x}{m\lambda_{vo}^{pez} R_{xx}^{pez} - 4d_x}$$

В последнем случае для определения значения $tg\delta$ очень удобно пользоваться заранее построенными графиками функции $tg\delta = f(R_{xx}^{pez} \lambda_{vo}^{pez} / d_x)$ для различных значений параметра m , который представляет собой число четвертьволн, укладываемых при резонансе по длине образца d_x .

Анализ погрешностей метода показывает, что для определения ϵ метод РОПЛ-К обычно является нормально сбалансированным (доминируют экспериментальные погрешности) и общая погрешность измерения ϵ практически определяется лишь экспериментальными погрешностями толщины образца и частоты СВЧ колебаний. В целях применения метода для проверки выполнения обобщенного з.КВ в параэлектрической фазе нетрудно добиться погрешности определения ϵ меньше 1%.

Более подробные сведения о методе РОПЛ-К и его практической реализации можно найти в работе /15/.

В. Обработка экспериментальных результатов

Проверка выполнения обобщенного з.КВ в параэлектрической фазе и последующее определение соответствующих параметров заключается в тщательном анализе возможности аппроксимации экспериментально определенной зависимости $\epsilon(T)$ аналитическим выражением обобщенного з.КВ (1). При этом

следует учесть, что экспериментально определенная зависимость $\epsilon(T)$ веществ, претерпевающих размытый СЭФП, в температурном интервале вблизи температуры максимума T_m в общем случае значительно отличается от классической гиперболической зависимости. Эти отклонения, обусловленные наличием области размытого СЭФП и вкладом температурно независимой составляющей диэлектрической проницаемости ϵ_L , обязательно должны быть корректно учтены. Поскольку необходимость учета эффекта размытия СЭФП в основном уже обсуждалась выше, то сейчас несколько подробнее рассмотрим вопросы, связанные с учетом температурно независимой составляющей диэлектрической проницаемости (ϵ_L).

В литературе очень часто (фактически в подавляющем большинстве случаев) вместо более корректного рассмотрения закона Кюри-Вейсса в его обобщенной форме (1) или (2) рассмотрение $\epsilon(T)$ в неполярной фазе ведется согласно выражению классического з.КВ:

$$\epsilon(T) = \frac{C_N}{T - T_0} \quad (4)$$

Таким образом, сохраняя в левой части зависимости (1) полную диэлектрическую проницаемость, в правой части отбрасывает ϵ_L . Поэтому $C_N \neq C_W$ и $T_0 \neq T_0'$. Вполне очевидно, что классическое представление закона Кюри-Вейсса в форме (4) допустимо лишь при выполнении условия $\epsilon \ll C_N (T - T_0)^{-1}$. Тогда с определенной точностью $\epsilon = \bar{\epsilon}$, $C_N = C_W$ и $T_0 = T_0'$. Если учесть, что $\epsilon_L = 20 + 50$, то указанное приближение допустимо только в области значений $\epsilon \gg (2 + 5) \cdot 10^4$, ибо только тогда соответствующая погрешность приближения становится гораздо меньше экспериментальной погрешности определения ϵ (~ 10 раз, если $\Delta\epsilon/\epsilon$ порядка 1%). Такие условия реально могут быть соблюдены только в случае исследования веществ с четкими фазовыми переходами (ЧФП) и даже тогда только в очень узком интервале температур.

Следовательно, классическое представление закона Кюри-Вейсса (4) имеет очень ограниченное применение. Последнее

особо следует иметь в виду потому, что на нем базируется распространенный способ обработки экспериментальных данных, так называемый метод "прямой" - для определения соответствующих значений постоянной и температуры Кюри-Вейсса.

Согласно этому способу используется зависимость $\frac{1}{\epsilon}(T)$, которая в рассматриваемом интервале температур обычно аппроксимируется прямой. По пересечению этой прямой с осью абсцисс определяется значение параметра T_0' , а значение параметра C_W' находится как котангенс угла наклона прямой к этой же оси. Значение параметра ϵ_L не определяется. Естественно, что такой метод, так же как и классическое представление закона Кюри-Вейсса, имеет ограниченные возможности практического применения.

Для наглядной демонстрации результатов некорректного применения метода "прямой" и представления закона Кюри-Вейсса в классической форме (4), когда уже не выполняется условие $\epsilon_L \ll C_W'(T-T_0)'$, на рис.2 схематически отображены некоторые характерные ситуации, встречающиеся при обработке экспериментальных данных непосредственных измерений. Рассматривается гипотетический сегнетоэлектрик, имеющий параметры зависимости Кюри-Вейсса $\epsilon_L = 30$, $C_W = 1,00 \cdot 10^5$ град, $T_0 = 0^\circ\text{C}$, в трех вариантах, различающихся по характеру фазового перехода: а) четкий ФП с высоким значением ϵ_m при температуре максимума T_m (ЧФП-1); б) четкий ФП с относительно невысоким значением ϵ_m (ЧФП-2) и размытый ФП (РФП).

Очевидно, что применение метода "прямой" допустимо только в случае исследования веществ, для которых в параэлектрической фазе достигаются очень высокие значения диэлектрической проницаемости и при построении зависимости $\frac{1}{\epsilon}(T)$ использованы данные интервала температур, примыкающие к T_m . Обычно это реализуется только в случае ЧФП (рис.2а - случай ЧФП-1). Если в параэлектрической фазе достигаются не очень высокие значения диэлектрической проницаемости, то применение метода "прямой" совершенно недопустимо как в случае четкого, так и размытого СЭФП (рис.2б-

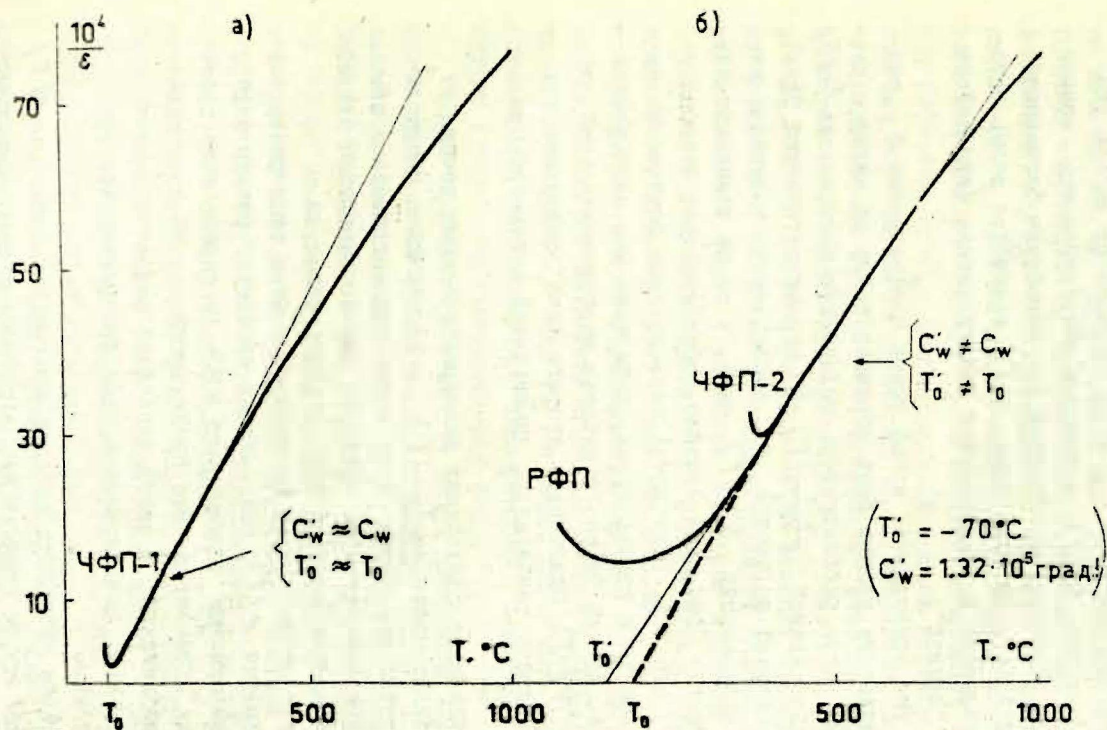


Рис.2. Иллюстрация к вопросу о различии полученных методом прямой значений параметров классического з.КВ (C'_w, T'_0) и обобщенного з.КВ (C_w, T_0)

случаи ЧФП-2 и РФП). При этом видно, что значения C'_W и T'_0 уже весьма существенно отличаются от истинных значений C_W и T_0 . Кроме того, в случае РФП появляется неоднозначность, так как значения C'_W и T'_0 зависят от выбора участка зависимости $1/\epsilon(T)$, в котором конструируется прямая.

Таким образом, на практике при обработке экспериментальных результатов измерения $\epsilon(T)$ требуется очень осторожное отношение к классической записи закона Кюри-Вейсса и методу "прямой".

Как уже отмечалось, кроме учета составляющей ϵ_L , тщательное внимание должно быть обращено также на наличие размытия СВФП. Если рассматривать нелинейную зависимость $1/\epsilon(T)$ относительно прямой $\frac{1}{\epsilon - \epsilon_L}(T)$ (в параэлектрической фазе), то из-за наличия параметра ϵ_L наблюдается отклонение измеренной зависимости $1/\epsilon(T)$ вниз, в то же время как наличие размытия СВФП, как правило, обуславливает отклонение вверх (см. рис. 26). Отклонение первого типа фактически имеет место при всех температурах, хотя явно оно наблюдается только при наличии широкого участка экспериментальной зависимости $1/\epsilon(T)$. Отклонение второго типа обнаруживается только в области температур, прилегающей к температуре максимума T_m .

Закономерное отклонение экспериментальных точек от линейной зависимости $\frac{1}{\epsilon - \epsilon_L}(T)$, наступающее с приближением к точке максимума $\epsilon(T)$, можно рассматривать в качестве экспериментального критерия для установления нижней границы параэлектрической фазы данного вещества.

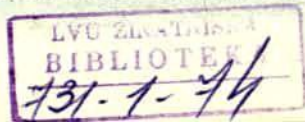
Можно предложить два способа обработки экспериментальной зависимости $\epsilon(T)$, позволяющих адекватно решить задачу проверки выполнения обобщенного з.КВ и определения соответствующих параметров. Это графический способ последовательных приближений и метод численной аппроксимации с применением ЭВМ, реализованный нами при выполнении настоящей работы.

Первый из указанных методов анализа зависимости $\epsilon(T)$ представляет собой графическую обработку экспериментальных

данных. Сначала, следуя зависимости $\chi \epsilon(T)$, оценивается исходное приближенное значение параметра T_0 . Далее строится зависимость $\epsilon\left(\frac{1}{T-T_0}\right)$, которая путем последовательного подбора параметра ϵ_L максимально выпрямляется. Если зависимость $\epsilon\left(\frac{1}{T-T_0}\right)$ представляется прямой, то значение параметра T_0 соответствует температуре Кюри-Вейсса, тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс определяет постоянную Кюри-Вейсса C_W , а отсеченный прямой отрезок на оси ординат дает значение параметра ϵ_L . Аналогично можно вместо зависимости $\epsilon\left(\frac{1}{T-T_0}\right)$ "выпрямлять" зависимость $\chi \epsilon(T)$, подбирая соответствующее значение ϵ_L . Значения параметров C_W и T_0 тогда определяются по наклону прямой и точке пересечения горизонтальной оси. Следует однако заметить, что эти методы очень трудоемкие, особенно в случае веществ с широкой областью размытия СВФ. В последнем случае из-за наличия экспериментальных точек вне области параэлектрической фазы графические зависимости $\epsilon\left(\frac{1}{T-T_0}\right)$ и $\chi \epsilon(T)$ вообще нельзя полностью выпрямить подбором соответствующего значения параметров T_0 или ϵ_L и можно найти лишь наиболее оптимальную аппроксимацию, одновременно определяя также нижнюю границу параэлектрической фазы.

Более эффективным является метод численной аппроксимации с применением ЭВМ. Суть этого метода состоит в определении значений параметров ϵ_L, C_W, T_0 путем решения систем трех уравнений типа $\epsilon(T) = \epsilon_L + C_W(T-T_0)^{-1}$, составляемых на основе экспериментальных данных зависимости $\epsilon(T)$. Применение ЭВМ позволяет перебрать достаточно большое число систем уравнений с последующим усреднением полученных соответственно совокупностей значений ϵ_L, C_W, T_0 . При этом для расчета на ЭВМ целесообразно использовать не непосредственные данные экспериментальных точек, а данные из графически сглаженной экспериментальной кривой $\chi \epsilon(T)$, что значительно упрощает математическую обработку.

В настоящей работе, применяя метод численной аппроксимации с использованием ЭВМ, вся подлежащая аппроксимации аналитическим выражением обобщенного в.КВ область зависи-



мости $\epsilon(T)$ делилась на 3 равных участка. В каждом из них по сглаженной кривой $\frac{1}{2}\epsilon(T)$ бралось 5 точек и на ЭВМ решались соответствующие системы уравнений с перебором всех комбинаций точек, при чем каждая тройка точек всегда охватывала все 3 участка (точки распределяются в интервале аппроксимации равномерно, всего решаются 125 систем уравнений). Последующее усреднение и определение среднего квадратичного отклонения от средних значений дает искомые значения параметров ϵ_L , C_W , T_0 и позволяет провести оценку качества аппроксимаций данного участка экспериментальной зависимости $\epsilon(T)$, т.е. дает возможность судить о степени выполнения обобщенного в.КВ. О качестве аппроксимации можно убедиться также путем непосредственного построения (согласно определенным значениям ϵ_L , C_W , T_0) аппроксимирующей зависимости $\frac{1}{2}\epsilon(T)$ и сравнивая ее с экспериментальной зависимостью.

Некоторые трудности обычно бывает связаны с анализом зависимости $\frac{1}{2}\epsilon(T)$ для веществ с широкой областью размытия СЭФП, так как заранее не известна нижняя граница области параэлектрической фазы и при первоначальной обработке данных среди выбранных экспериментальных точек могут оказаться также точки вне этой области. В этом случае соответствующая граница определяется путем последовательных приближений, постепенно исключая экспериментальные точки при более низких температурах в выбранном для аппроксимации интервале зависимости $\frac{1}{2}\epsilon(T)$ и добиваясь оптимальной аппроксимации в наиболее широком интервале этой зависимости. Те значения параметров ϵ_L , C_W , T_0 , при которых это достигается, рассматриваются в качестве параметров закона Кюри-Вейсса данного материала.

В заключение следует указать на необходимость коррекции полученных значений параметров ϵ_L и C_W в случае, когда исследуемые вещества представляют собой поликристаллы (керамику). Дело в том, что реальные поликристаллы обычно характеризуются наличием в них газовых включений или пор^{ж)}.

^{ж)} Практически беспористые поликристаллы могут быть получены методом горячего прессования.

Это несколько снижает величину непосредственно измеренных значений ϵ по сравнению с "идеальным" поликристаллом, не обладающим порами. Коррекция на пористость требует экспериментального определения величины последней, после чего скорректированные значения ϵ_L и C_N определяются в соответствии с выражениями /16/

$$\epsilon_L = \frac{\epsilon_L \sim}{1 - 1,5 P_p} ; \quad C_N = \frac{C_N \sim}{1 - 1,5 P_p}$$

где P_p - величина пористости поликристалла (определение P_p см. ниже).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

А. Некоторые исходные характеристики исследуемых объектов и замечания к технике эксперимента

Исследовались образцы веществ в поликристаллической форме, изготовленные в нашей лаборатории в соответствии с обычной двухстадийной сегнетокерамической технологией. Исходные образцы изготовлялись в виде дисков с диаметром 30 мм и толщиной около 5 мм, после чего из них вырезались пластины размеров, соответствующих поперечному сечению волноводного тракта СВЧ измерительной системы. В настоящей работе все пластины имели сечение 22x10 мм, а толщина их менялась в пределах от 1 до 4 мм в зависимости от конкретных требований, возникающих при измерениях. Электроды наносились методом вжигания серебра.

Для контроля качества изготовленных образцов (пластин) последовательно проводились следующие операции: проверка открытой пористости и влагопоглощения, определение плотности методом гидростатического взвешивания, определение величины пористости керамики, измерение температурных зависимостей $\epsilon(T)$ и $\operatorname{tg} \delta$ в диапазоне частот $10^2 \div 10^4$ гц. В отдельных случаях проводились также рентгеновский

фазовый анализ и исследование макроструктуры керамики (зернистость, соотношение кристаллической, аморфной и газовой фаз). Совокупность этих данных, дополненная в некоторых случаях результатами других физических исследований, проведенных параллельно на этих же образцах (например, снятие реверсивных характеристик диэлектрической проницаемости, dilatометрические измерения), позволяла отобрать для наших измерений образцы достаточно высокого качества.

Определение величины пористости P_p керамических образцов проводилось на основе данных о рентгенографической плотности и плотности, определяемой гидростатическим методом, производя соответствующий расчет по формуле $P_p = 1 - \rho / \rho_T$, где ρ_T - рентгенографическая плотность, ρ - гидростатическая плотность.* Плотность ρ_T определялась путем использования имеющихся рентгеноструктурных данных о значениях параметров элементарных ячеек (ее объема) при комнатной температуре. Для всех твердых растворов, за исключением растворов системы $(\text{Bi}_{2/3}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, плотность ρ_T определялась путем линейной интерполяции между соответствующими значениями ρ_T исходных компонент. Использовались следующие значения плотности ρ_T веществ (с указанием источника рентгенографических данных): BaTiO_3 - 6,02 г/см³ /17/, BaZrO_3 - 6,25 г/см³ /18/, BaSnO_3 - 7,30 г/см³ /19/, $\text{Pb}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$ - 8,18 г/см³ /17/, $\text{Pb}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$ - 8,56 г/см³ /17/. Для $(\text{Bi}_{2/3}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ $V_{\text{эл.яч.}} = 59,32 \cdot 10^{-24}$ см³ и не зависит от концентрации /20/. Дальнейшему исследованию не подвергались образцы со значениями P_p больше 0,1.

Определение зависимостей $\epsilon(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ в диапазоне низких частот проводилось параллельно при трех значениях частот (10^2 , 10^3 и 10^4 гц) и служило в основном для оценки качества образцов по уровню $\text{tg}\delta$. Нас интересовали также характеристики зависимости $\epsilon(T)$ в области ее максимума (максимальное значение ϵ_m , размытие максимума, диспер-

* Следует отметить, что примененный способ определения пористости по нашему мнению все же не является совершенным и обуславливает завышенные значения последней.

сия ϵ). Дальнейшему исследованию не подвергались образцы, если их значение ϵ_m оказывалось значительно ниже значений, приведенных в литературе различными авторами, использовавших керамику достаточно высокого качества /1,2,21-24/. Для отобранных таким образом качественных образцов результаты контрольных измерений на низких частотах были далее использованы также для общего рассмотрения особенностей поведения зависимости $\epsilon(T)$ в области размытого СЭФП.

Основные измерения зависимости $\epsilon(T)$ проводились в 3-см диапазоне СВЧ. В начале исследований была собрана измерительная система на базе следующих узлов блок-схемы: СВЧ генератор ГЗ-25, рефлектометр из комплекта импедометра Р2-6, измерительный усилитель типа 28-ИИ и самописец КСП-4. Измерения методом РОПЛ-К при этом велись способом дискретной перестройки частоты /15/. Позже измерительная система была реализована на основе автоматического панорамного измерителя коэффициента стоячей волны Р2-27Б, вследствие чего обеспечивались наиболее оптимальные условия измерений в параэлектрической фазе веществ. Погрешность определения диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе порядка 1%, а в области СЭФП (из-за необходимости применения тонких образцов) порядка 3+5%.

Температурный диапазон измерений распространялся от азотных температур вплоть до 600°C. Расширение его выше 600°C ограничивается из-за чрезмерного при этом окисления волноводного тракта измерительной ячейки и "вгорания" измеряемого образца. Измерение температуры проводилось ручным потенциометрическим методом с применением термопар типа хромель-алюмель, хромель-коппель, а также медь-константан.

Из-за возможного случайного характера влияния различных технологических факторов изготовления на физические свойства интересующих нас образцов, для получения достоверной информации о соответствующих значениях их количественных характеристик использовался статистический набор полученных экспериментальных данных с последующим усреднением. Это значительно увеличивает продолжительность работы, но зато позволяет гораздо увереннее судить о наличии

определенных закономерностей при изменениях физических свойств внутри систем сегнетоэлектрических твердых растворов (СТР). В этой связи для каждого состава СТР были исследованы как минимум 3+5 качественных образцов различных технологических партий изготовления. Приведенные ниже результаты представляют собой усредненные значения параметров обобщенного з.КВ, а зависимости $\epsilon(T)$, $1/\epsilon(T)$, $[\epsilon(T)-\epsilon_L]^{-1}$ соответствуют конкретным образцам, значения соответствующих параметров которых наиболее близки к их средним значениям. Из-за влияния технологических факторов $\Delta C_w/C_w \approx 10+15\%$, $\Delta T_0 \approx 5+7$ град, $\Delta \epsilon_L/\epsilon_L \approx 30\%$, в то время как погрешность измерения одного образца $\Delta C_w/C_w \approx 1\%$, $\Delta T_0 \approx 1+2$ град, $\Delta \epsilon_L/\epsilon_L \approx 5\%$.

Б. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости

На рис.4+6 приведены зависимости $1/\epsilon(T)$ для исследованных систем твердых растворов. Поскольку вид зависимостей $\epsilon(T)$, определенных на низких частотах, для исследованных сегнетоэлектрических растворов в общем не отличается от ранее опубликованных /1,2,21+24/, они нами не приводятся. Из приведенных рисунков следует, что зависимость $1/\epsilon(T)$ очень наглядно отражает интересующие нас закономерности.

Приведенные зависимости представляют собой совмещенные данные низкочастотных и СВЧ измерений. В этой связи внимание заслуживают приведенные на рис.3 зависимости для одного из твердых растворов системы $(\text{Bi}_{2/3}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, наглядно демонстрирующие преимущества и необходимость применения СВЧ методики. Из рассмотрения этого рисунка следует, что таким образом действительно удается надежно выделить вклад в диэлектрическую проницаемость основного, единого для всех перовскитовых диэлектриков, квазиупругого ионно-электронного механизма поляризации, в то время как соответствующие низкочастотные измерения включают значительный вклад различных неосновных механизмов. Это особенно характерно

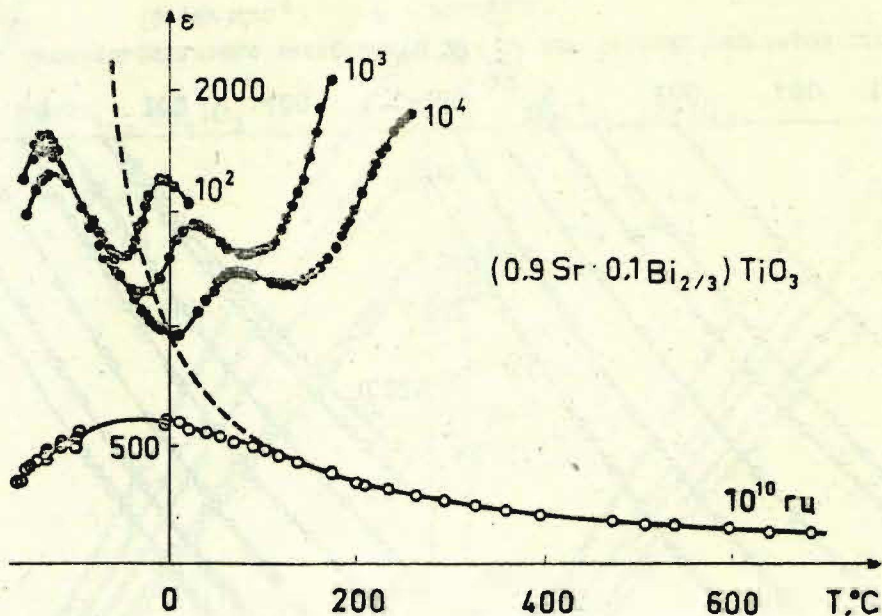


Рис.3. Иллюстрация эффективности применения СВЧ методики для определения $\epsilon(T)$, обусловленной основным механизмом поляризации

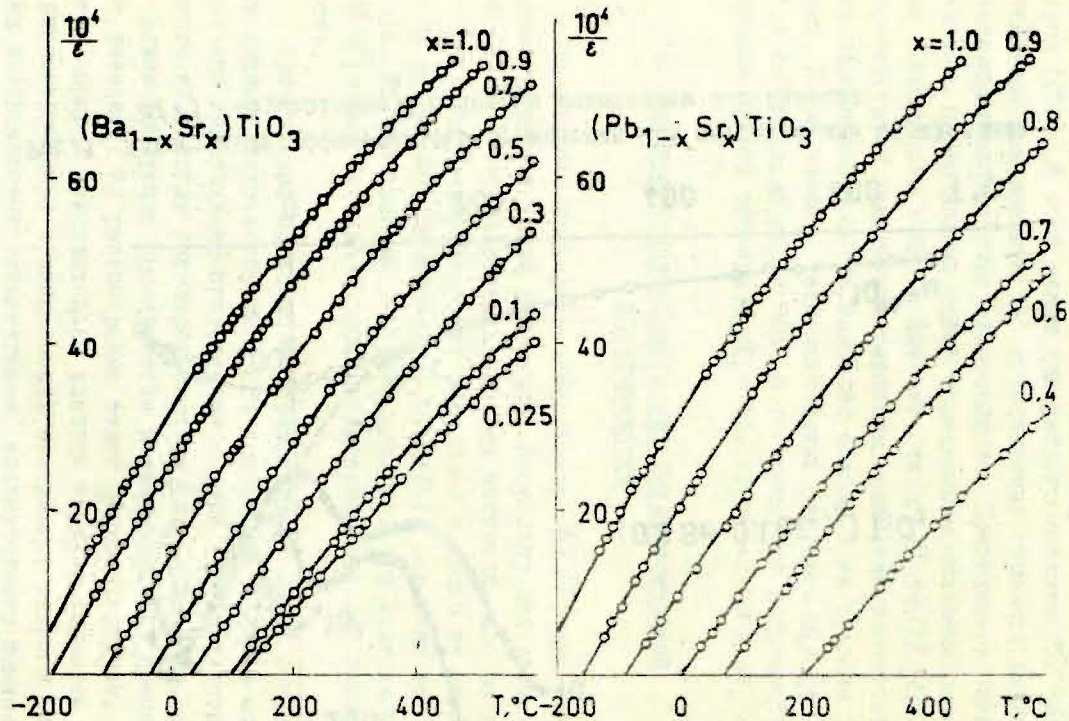


Рис.4. Экспериментальные зависимости $\frac{1}{\epsilon}(T)$ для твердых растворов систем $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ и $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$

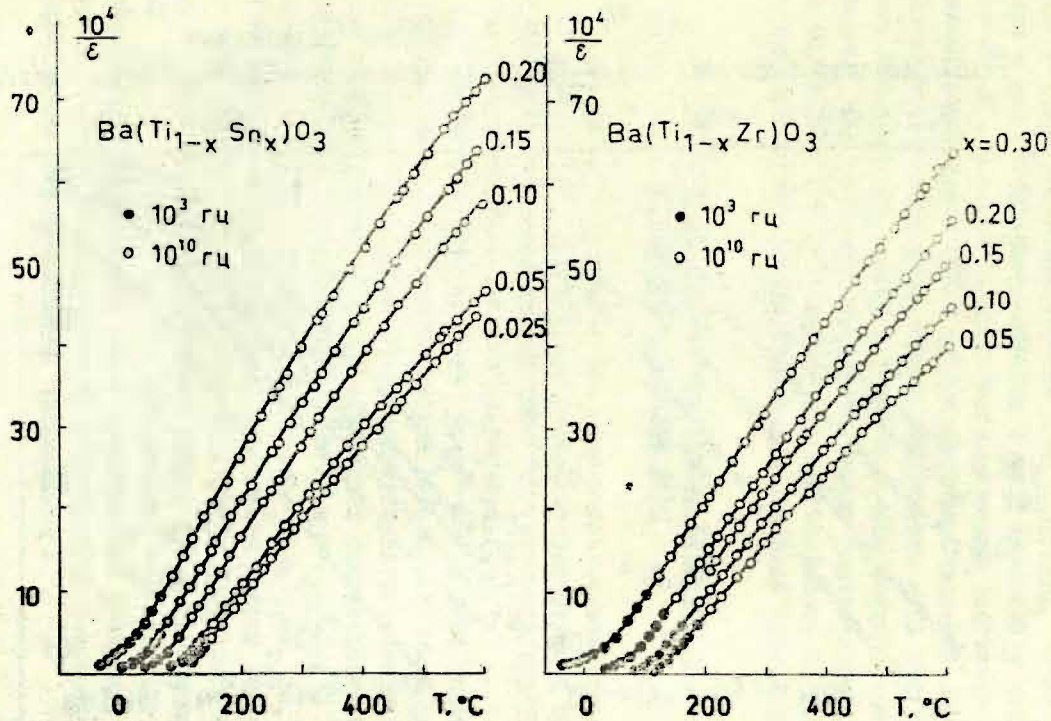


Рис.5. Экспериментальные зависимости $1/\epsilon(T)$ для твердых растворов систем $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ и $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$

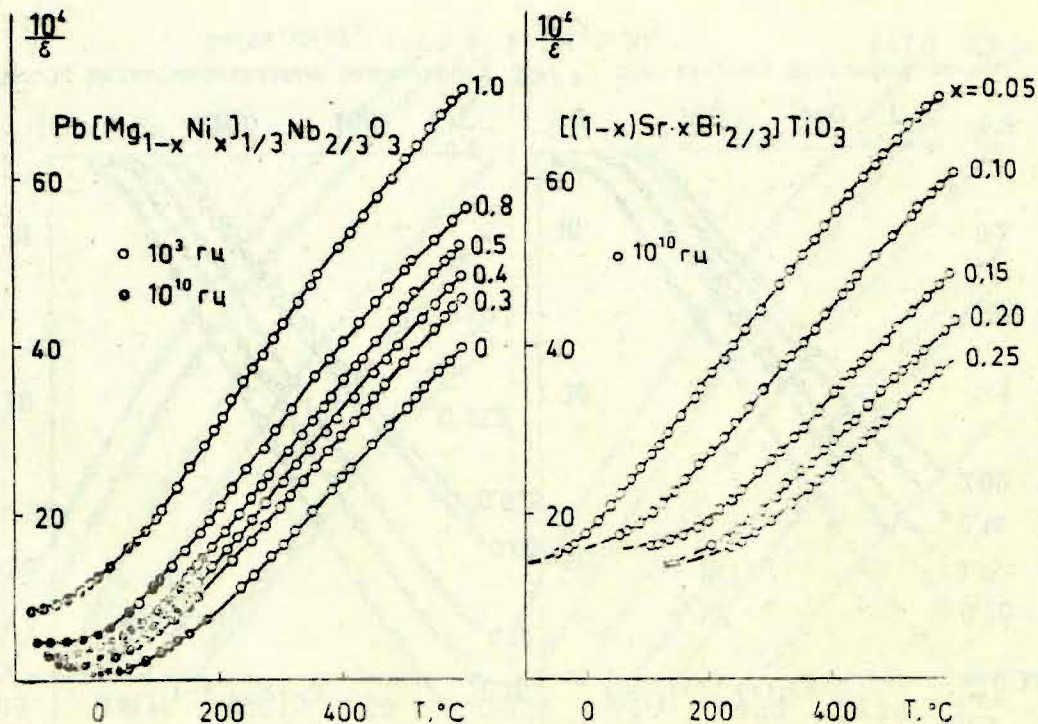
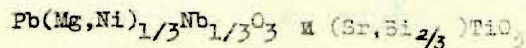


Рис.6. Экспериментальные зависимости $\frac{1}{\epsilon}(T)$ для твердых растворов систем



для твердых растворов системы $(\text{Bi}_{2/3}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ из-за наличия у них структурных дефектов в виде вакансий в подрешетке Bi-Sr . В случае других систем твердых растворов различие результатов СВЧ и низкочастотных измерений $\epsilon(T)$ в параэлектрической фазе обычно наблюдается лишь при высоких температурах, когда в связи с ростом концентрации свободных носителей электрического заряда значительный вклад в низкочастотную диэлектрическую проницаемость поликристаллов начинает вносить механизм межслойной поляризации.

В. Выполнение обобщенного закона Кюри-Вейсса в параэлектрической фазе

На рис. 7+9 приведены экспериментальные зависимости $\frac{1}{\epsilon - \epsilon_L}(T)$, построенные после соответствующей обработки исходных зависимостей $1/\epsilon(T)$, т.е. после определения соответствующих значений параметра ϵ_L .

Линейность зависимостей $\frac{1}{\epsilon - \epsilon_L}(T)$ служит прямым экспериментальным доказательством выполнения обобщенного з.КВ для всех исследованных сегнетоэлектрических твердых растворов независимо от конкретных особенностей СЭФП. Из рассмотрения зависимостей $1/\epsilon(T)$ и $\frac{1}{\epsilon - \epsilon_L}(T)$ для системы твердых растворов соединений $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$ можно заключить, что авторы работы [6] определяли зависимость $\epsilon(T)$ этих соединений в основном только в пределах той области температур, где обобщенный з.КВ уже не выполняется. Это убедительно подтверждает необходимость тщательного учета особенностей размытых СЭФП при постановке и интерпретации исследований температурной зависимости диэлектрической проницаемости.

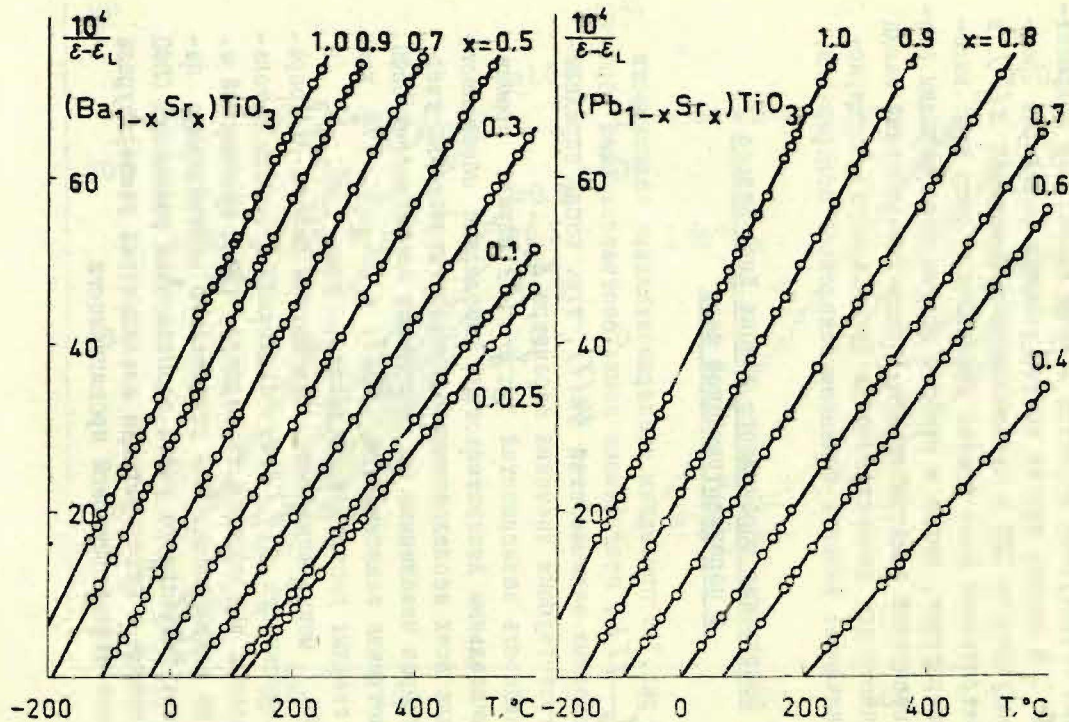


Рис.7. Зависимости $[\epsilon(T) - \epsilon_L]^{-1}$, полученные на основании экспериментальных зависимостей $1/\epsilon(T)$, для твердых растворов систем $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ и $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$

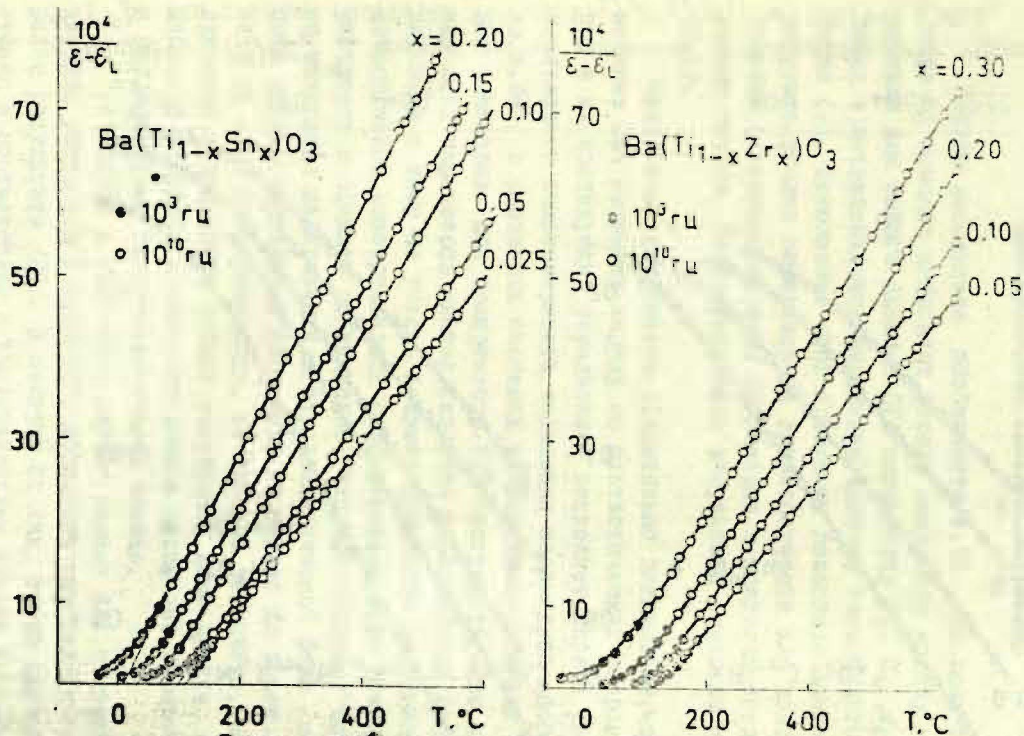


Рис. 8. Зависимости $[\epsilon(T) - \epsilon_L]^{-1}$, полученные на основании экспериментальных зависимостей $1/\epsilon(T)$, для твердых растворов $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ и $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$

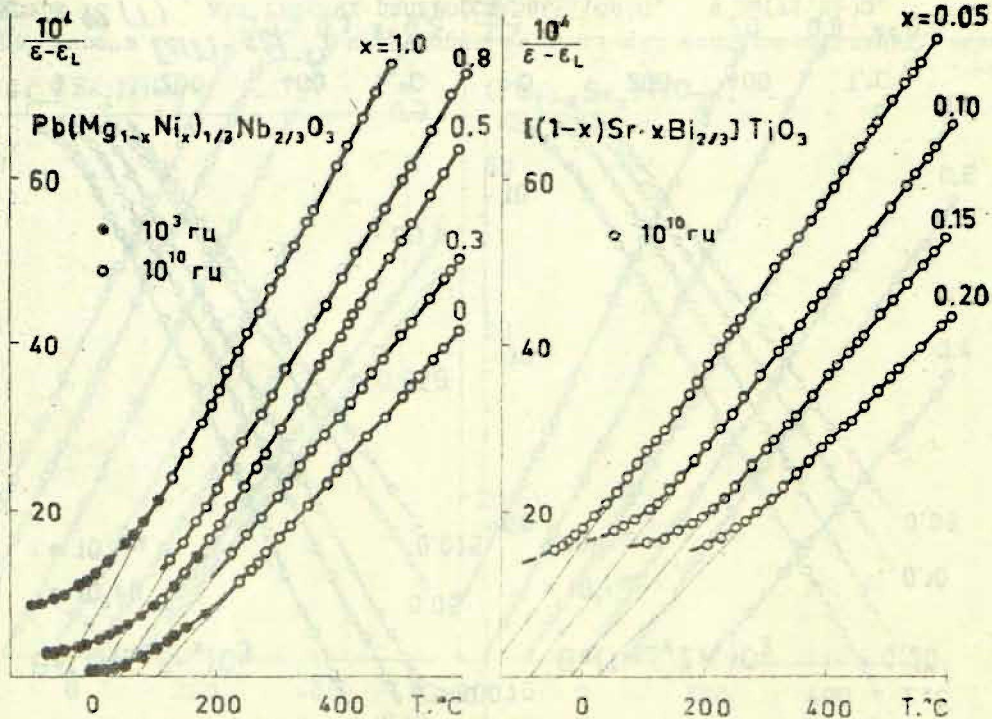


Рис.9. Зависимости $[\epsilon(T) - \epsilon_L]^{-1}$, полученные на основании экспериментальных зависимостей $1/\epsilon(T)$, для твердых растворов $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Ni})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и $(\text{Sr}, \text{Bi}_{2/3})\text{TiO}_3$

Г. Концентрационная зависимость параметров обобщенного закона Кюри-Вейсса для параэлектрической фазы исследованных твердых растворов

Четкое выполнение обобщенного в.КВ для всех исследованных веществ позволяет решить следующую задачу - определение для любого данного СТР параметров T_0 , C_M , ϵ_L , входящих в математическое выражение закона, записанного в форме (I). Выполнение этой программы позволило впервые обнаружить вполне определенные закономерности для концентрационных зависимостей этих параметров в пределах исследованных систем. Соответствующие результаты отражены на рис. 10+12.

Полученные результаты убедительно показывают, что применение СВЧ методики наряду со статистическим сбором данных и их последующим усреднением позволяет вполне уверенно исследовать закономерности поведения параметров обобщенного в.КВ в различных системах сегнетоэлектрических твердых растворов. Для конкретного СТР соответствующие значения этих параметров закона являются характерными величинами. Если к тому же учесть большие трудности изготовления качественных монокристаллов рассмотренных нами твердых растворов и принять во внимание, что исследование основного механизма поляризации в параэлектрической фазе может быть вполне достоверно проведено не только на монокристаллах, но и на поликристаллах, то следует заключить, что полученные в настоящей работе результаты дают ценную информацию об основном ионно-электронном механизме поляризации в перовскитовых сегнетоэлектриках вообще.

Приводимые в настоящей работе данные для системы твердых растворов $(Ba, Sr)TiO_3$ дополняют сообщенные нами ранее результаты /25/. В отличие от них, новые данные получены в соответствии с представлением закона Кюри-Вейсса в обобщенной форме (с учетом параметра ϵ_L), а также содержат коррекцию на пористость керамики. Однако ввиду четкого характера ФП этих твердых растворов и примерно

одинакового качества исследуемых образцов /их пористости ρ_p /, эти уточнения лишь немного изменяют приведенные ранее абсолютные значения постоянной Кюри-Вейсса C_M , не меняя качественный ход соответствующей концентрационной зависимости.

При исследованиях твердых растворов системы $(Pb, Sr)TiO_3$ некоторые трудности доставила известная проблема изготовления качественных образцов с высокой концентрацией титаната свинца. Поэтому в настоящей работе отсутствуют надежные данные в этой области концентраций. Весьма характерно, что наблюдается линейное уменьшение значений C_M с ростом концентрации титаната стронция. Если предпринять экстраполяцию на основании определенной нами концентрационной зависимости постоянной Кюри-Вейсса C_M в область относительно больших концентраций титаната свинца, то нет никаких противоречий с данными, известными для монокристаллов чистого $PbTiO_3$ /26/.

Концентрационные зависимости параметров обобщенного в.КВ для твердых растворов $Ba(Ti, Sn)O_3$ и $Ba(Ti, Zr)O_3$ определены только в интервале предполагаемого существования твердых растворов. Концентрационная зависимость постоянной Кюри-Вейсса C_M при этом в пределах погрешностей соответствует нелинейному монотонному закону изменения, где C_M уменьшается при постепенном замещении ионов Ti ионами Zr или Sn . Нелинейна также концентрационная зависимость температуры Кюри-Вейсса.

Для системы $Ba(Ti, Sn)O_3$ полученные в настоящей работе данные о концентрационной зависимости C_M не согласуются с результатами работы /1/, в которой заключение об увеличении значений C_M с ростом концентрации $BaSnO_3$ явилось следствием определения зависимости $\epsilon(T)$ только в пределах области РФП, а не в параэлектрической фазе твердых растворов.

Особый интерес представляет определение постоянной C_M для чистого $BaTiO_3$, учитывая то, что литературные данные дают весьма сильный разброс значений этой величины. Час-

точно это объясняется довольно плохой воспроизводимостью свойств чистого титаната бария как в монокристаллическом, так и в поликристаллическом виде. Поэтому чистый BaTiO_3 нами в настоящей работе не исследовался, а соответствующие значения параметров обобщенного з.КВ определялись путем экстраполяции концентрационных зависимостей для твердых растворов, содержащих титанат бария в качестве одной из компонент. Определенное таким образом значение постоянной Кюри-Вейсса $C_M = 1,15 \cdot 10^5$ град в пределах погрешностей хорошо совпадает при экстраполяции для всех трех систем твердых растворов, содержащих титанат бария. Найденное значение хорошо согласуется также с результатами исследования поликристаллического титаната бария другими авторами, тоже использующих СВЧ методику определения зависимости $\epsilon(T)$: $C_M = (1,20 + 1,28) \cdot 10^5$ град / 4,5,27/.

В связи с имеющимся в литературе весьма значительном разбросе значений постоянной Кюри-Вейсса следует иметь в виду, что приводимые различными авторами абсолютные значения C_M могут отличаться из-за сильного влияния различных технологических факторов при изготовлении образцов. Принимая во внимание кроме того немалую роль метода определения зависимости $\epsilon(T)$ и способа обработки экспериментальных данных, наблюдаемый разброс результатов находит вполне естественное объяснение. По-видимому, в этой связи следует указать на некоторое достоинство настоящей работы, которое заключается в обеспечении высокой точности определения именно относительных значений соответствующих параметров, позволившее обнаружить приводимые концентрационные зависимости. Очевидно, что при этом значительную роль имело соблюдение одних и тех же основных технологических условий при изготовлении исследуемых образцов, а также единство метода определения зависимости $\epsilon(T)$ и способа обработки экспериментальных данных.

Проверка выполнения обобщенного з.КВ и определение соответствующих его параметров для систем твердых растворов $(\text{Bi}_{2/3}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ и $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Ni})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ проведено

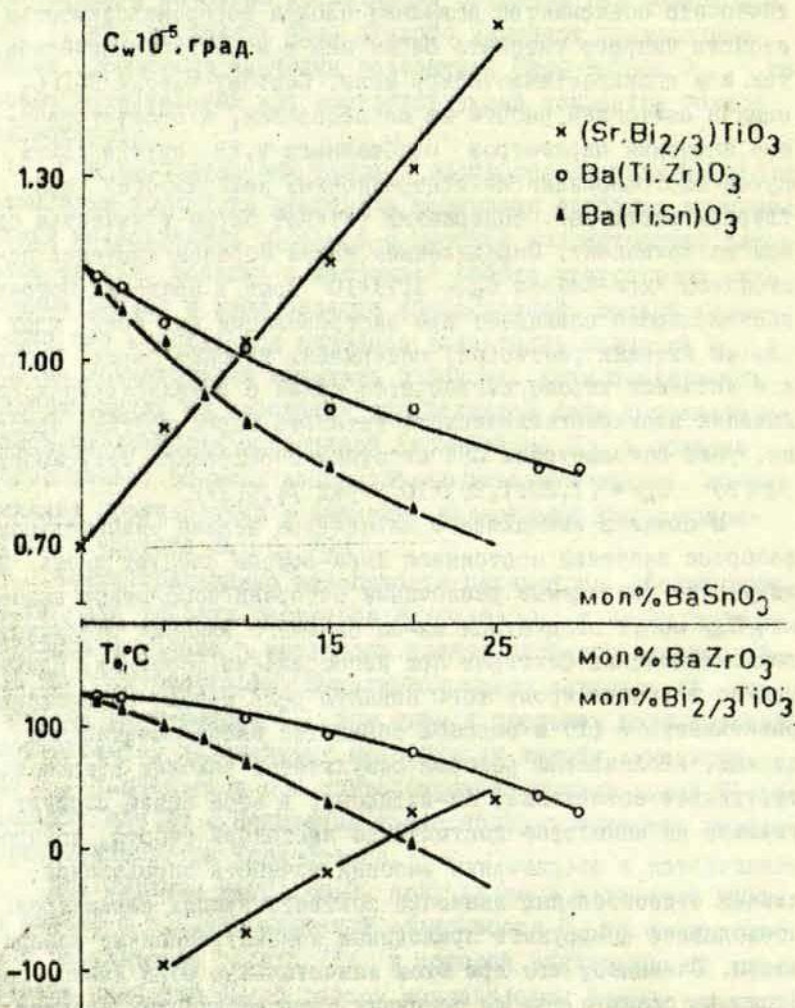


Рис. II. Концентрационные зависимости постоянной (C_w) и температуры (T_0) Кюри-Вейсса для систем Ba(Ti, Sn)O₃, Ba(Ti, Zr)O₃ и (Sr, Bi_{2/3})TiO₃

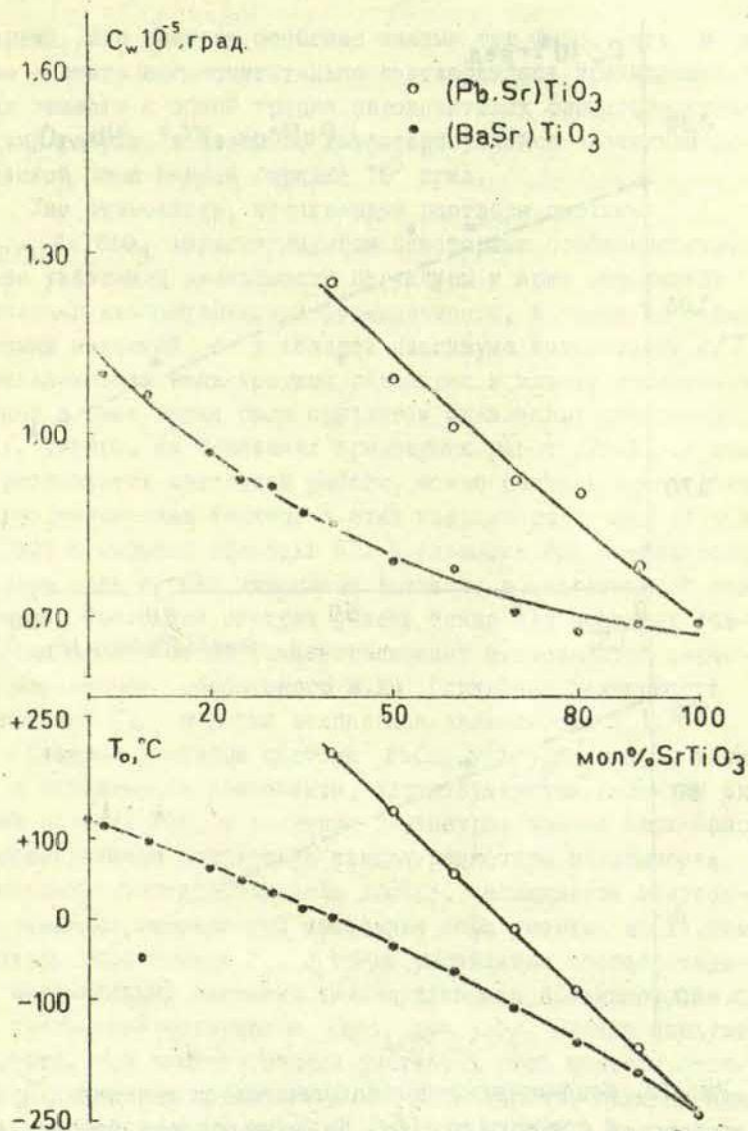


Рис. 10. Концентрационные зависимости постоянной (C_W) и температуры (T_0) Кюри-Вейсса для систем (Ba,Sr)TiO₃ и (Pb,Sr)TiO₃

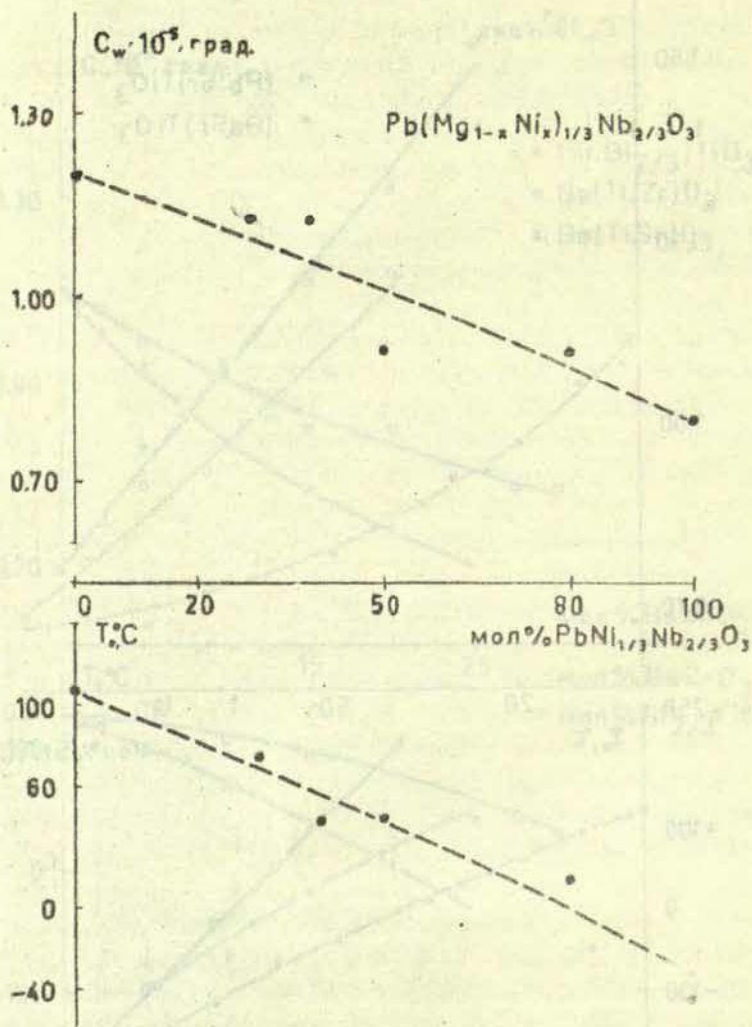
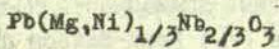


Рис. 12. Концентрационные зависимости постоянной (C_w) и температуры (T_0) Кюри-Вейсса для системы



впервые. Нам кажется особенно важным тот факт, что и в этом аспекте экспериментально подтвердилась принадлежность этих веществ к общей группе перовскитовых сегнетоэлектрических твердых растворов, характеризующейся значением постоянной Кюри-Вейсса порядка 10^5 град.

Уже отмечалось, что твердые растворы системы $(\text{Bi}_{2/3}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ характеризуются некоторыми особенностями. Из-за указанной дефектности структуры и ярко выраженной дисперсии диэлектрической проницаемости, а также не очень высоких значений ϵ в области максимума зависимости $\epsilon(T)$, принадлежность этих твердых растворов к классу сегнетоэлектриков в свое время была предметом оживленных дискуссий /28/. Теперь, на основании предыдущих работ /29+31/, а также результатов настоящей работы, можно считать экспериментально доказанным наличие в этих твердых растворах размытого СЭФП с широкой областью ФП. В размытии ФП, по-видимому, немалую роль играют имеющиеся вакансии в подрешетке Sr этих веществ. Последние следует учесть также при попытках объяснения особенностей концентрационных зависимостей значений параметров обобщенного з.КВ (линейная зависимость постоянной C_W и резко нелинейная зависимость T_0).

Твердые растворы системы $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Ni})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, также как и исходные ее компоненты, характеризуются наличием широкой области РФП, а значения параметров закона Кюри-Вейсса обнаруживают монотонную концентрационную зависимость. С изменением концентрации, как обычно, наблюдается монотонное смещение температуры максимума зависимости $\epsilon(T)$, температуры Кюри-Вейсса T_0 , а также уменьшение соответствующих максимальных значений диэлектрической проницаемости ϵ_m при увеличении содержания $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. Однако следует отметить, что синтез твердых растворов этой системы отличается некоторой сложностью, ибо очень часто, если не принять соответствующие меры, в образцах наряду с перовскитовой фазой наблюдается также фаза со структурой пирохлора. В этой связи при исследовании данной системы для всех образцов был проведен рентгеновский фазовый анализ и отобра-

ны лишь те, которые имели одинаковое минимальное содержание "посторонней" фазы (порядка 7+8%).

Пока еще ничего не говорилось о значениях и концентрационной зависимости параметра ϵ_L , представляющего собой температурно независимую часть полной диэлектрической проницаемости. В этой связи следует отметить, что соответствующие значения для различных образцов одного и того же состава характеризуются весьма сильным разбросом в пределах от 25 до 45, а на основе рассмотрения их усредненных значений можно полагать, что этот параметр имеет примерно одинаковое значение $\epsilon_L = 35$ для всех исследованных систем твердых растворов и не зависит от их состава и концентрации. Этот результат также находится в хорошем согласии с работами /4,5/.

Д. Особенности поведения зависимости $\epsilon(T)$ в области размытых СЭФП

Отклонение зависимости $\frac{1}{\epsilon - \epsilon_L}(T)$ от прямой в области более низких температур исследованного интервала можно рассматривать как вступление в область размытого СЭФП, в пределах которой поведение физической системы уже существенно отличается от поведения в параэлектрической фазе вещества (рис.7+9). При этом следует ожидать, что обобщенный з.КВ в этой области не выполняется, что действительно и наблюдается на опыте.

Из рассмотрения рис.7+9 следует, что ширина области размытия СЭФП в аспекте диэлектрических измерений для различных систем исследованных твердых растворов различается и по-разному зависит от их концентрации. Весьма четко выделяются системы с относительно узкой ($(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $(\text{Fb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$) и широкой ($(\text{Bi}_{2/3}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Ni})_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_7$) области ФП. В третью группу можно выделить системы с переменной шириной области ($\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$). По-видимому, замещение ионов в подрешетке В более существ-

венно сказывается на ширину области размытия ФП, чем соответствующие замещения в подрешетке A (при общей формуле кислородных перовскитов ABO_3). Наличие широкой области размытого СЭФП у твердых растворов системы $(Bi_{2/3}, Sr)TiO_3$ имеет более сложную природу, ибо, как уже отмечалось, последние из-за гетеровалентного замещения в подрешетке A обладают также некоторой концентрацией вакансий в этой же подрешетке. Переменную ширину области размытия ФП в случае твердых растворов систем $Ba(Ti, Zr)O_3$ и $Ba(Ti, Sr)O_3$ можно связать с тем, что в этом случае исходное вещество $BaTiO_3$ обладает малой шириной этой области, в то время как $BaZrO_3$ и $BaSnO_3$ вовсе не являются сегнетоэлектриками.

В связи с обнаруженной в работе /6/ квадратичной зависимостью типа $\frac{1}{\epsilon}(T) = A + B(T - T_m)^2$ у перовскитов сложного состава типа $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ в пределах области РФП нами было более подробно исследовано выполнение этой закономерности в ряде других систем СТР. Некоторые результаты этого исследования иллюстрируются на рис. 13, где по построенным графикам $\frac{1}{\epsilon}(T - T_m)$ и $\frac{1}{\epsilon}[(T - T_m)^2]$ можно судить о выполнении той или иной зависимости. Следует отметить, что при этом, как и прежде, использовались не непосредственные экспериментальные точки зависимостей $\frac{1}{\epsilon}(T)$, а точки из графически сглаженной экспериментальной кривой.

Наши результаты полностью подтверждают выполнение указанной выше квадратичной зависимости поведения $\frac{1}{\epsilon}(T)$ для соединений $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ и $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ в отдельности (рис. 13), а также в пределах системы твердых растворов этих соединений. Однако в то же время оно не имеет места для твердых растворов остальных систем. Системы твердых растворов с узкой областью РФП в этом аспекте не рассматривались.

Область размытых СЭФП характеризуется также дисперсией диэлектрической проницаемости в широком диапазоне частот. Эта проблема нами подробно не исследовалась, если не считать сравнения данных контрольных измерений в диа-

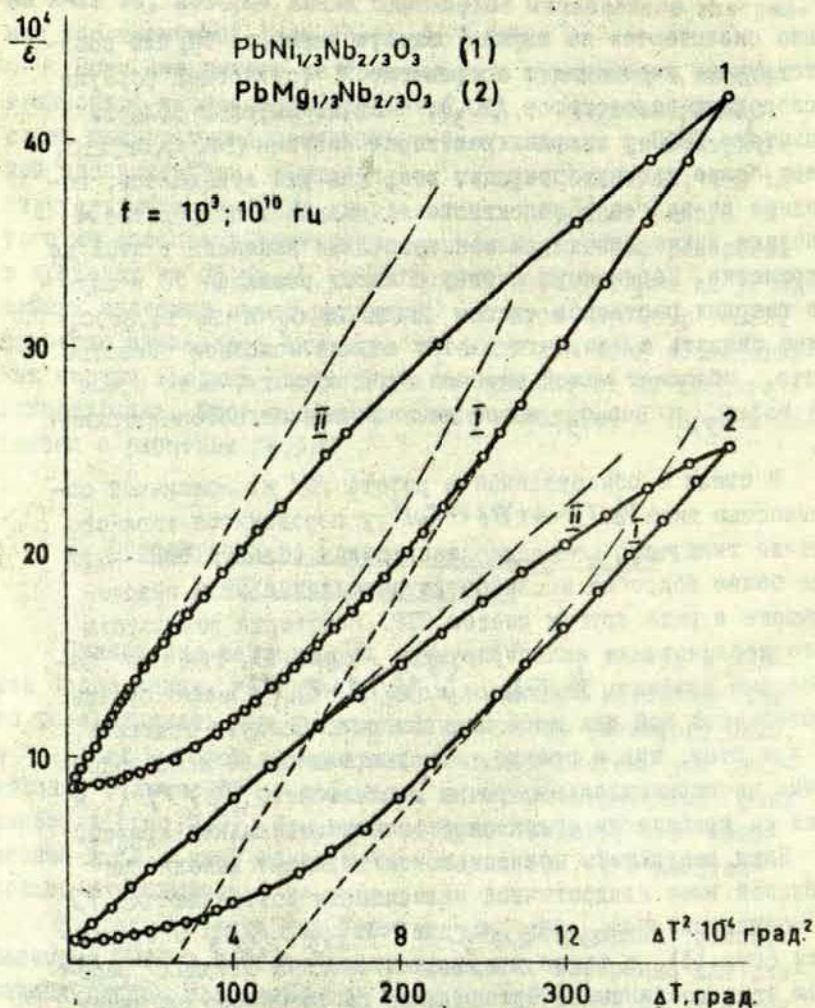


Рис. 13. Зависимости $\frac{1}{\epsilon}(\Delta T)$ (I) и $\frac{1}{\epsilon}(\Delta T^2)$ (II), где $\Delta T = T - T_m$, демонстрирующие, соответственно, выполнение квадратичной зависимости в области РФП и обобщенного з.КВ в парафазе для соединений $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. (Пунктиром показаны экстраполяции, соответственно, квадратичной и квазилинейной зависимостей вне области их экспериментального подтверждения)

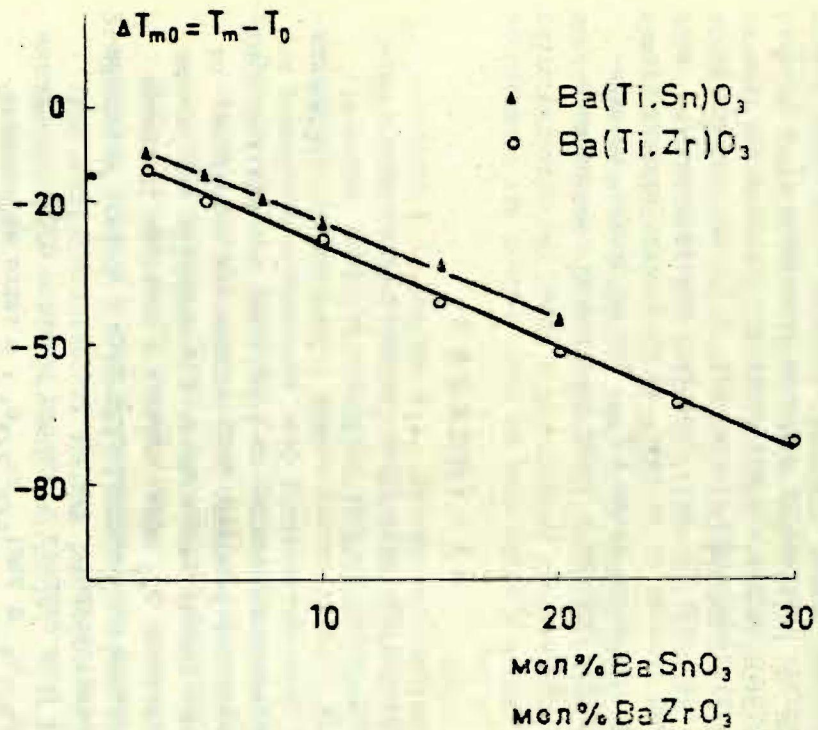


Рис. 14. Концентрационная зависимость разности температур $T_m - T_0$ для систем твердых растворов Ba(Ti,Sn)O₃ и Ba(Ti,Zr)O₃

пазоне частот $10^2 + 10^4$ гц с результатами основных измерений, проводимых на СВЧ.

Наконец, определенное внимание привлекает наблюдаемое обращение знака разности температур Кюри-Вейсса T_0 и температур максимума T_m в зависимости $\epsilon(T)$. Для всех исследованных систем твердых растворов с широкой областью размытого СЭФП имеем $T_0 > T_m$. На рис. 14 приведена концентрационная зависимость разности температур $\Delta T_{m0} = T_m - T_0$ для некоторых систем твердых растворов (температура T_m соответствует максимуму зависимости $\epsilon(T)$ при частоте измерительного поля 10^3 гц). Поскольку температура T_m в случае РФП зависит от частоты, то от частоты зависит также эффект обращения знака ΔT_{m0} . Это обращение, по-видимому, следует отнести к числу характерных особенностей размытых СЭФП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя вышеизложенные результаты проведенного исследования, можно сделать следующие основные выводы:

1) для $\epsilon(T)$ всех исследованных перовскитовых сегнетоэлектриков в параэлектрической фазе выполняется обобщенный закон Кюри-Вейсса независимо от конкретных особенностей СЭФП;

2) в области размытия СЭФП наблюдается отклонение от обобщенного закона Кюри-Вейсса, а температура наступления этого отклонения $T_{гр}$ может служить в качестве указателя нижней границы параэлектрической фазы в аспекте диэлектрических исследований;

3) в ряде случаев в области размытия СЭФП (соединения $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ и $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, а также их взаимные твердые растворы) зависимость $\epsilon(T)$ описывается квадратичным выражением типа $\epsilon(T) = A + B(T - T_m)^2$, однако оно не является универсальным для всех исследованных систем твердых растворов;

4) для всех исследованных систем СТР установлена ко-

нотонная концентрационная зависимость значений характерных параметров обобщенного закона Кюри-Вейсса C_w и T_0 , а значение параметра ϵ_L в пределах погрешностей работы оценивается величиной $\epsilon_L = 35$, независимо от состава и концентрации твердых растворов;

5) применение описанной методики исследований позволяет успешно вести изучение основных диэлектрических свойств поликристаллических сегнетоэлектриков и вполне надежно определить их количественные характеристики, обеспечивая этим получение важной информации для совокупного комплексного рассмотрения физических свойств поликристаллических сегнетоэлектриков.

Принимая во внимание, что исследованные вещества являются типичными представителями перовскитного класса сегнетоэлектриков, можно с достаточной уверенностью распространять эти выводы также на весь класс в целом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смоленский Г.А., Исупов В.А. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов стannата бария в титанате бария. - "Журнал технической физики", 1954, т.24, вып.8, с. 1375-1386 с илл.
2. Смоленский Г.А., Розгачев К.И. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов в системе титанат бария-титанат стронция. - "Журнал технической физики", 1954, т.24, вып.10, с. 1751-1760 с илл.
3. Kizaka S., Ikegami I., Sasaki H. Диэлектрические свойства монокристаллических твердых растворов $(Ba, Sr)TiO_3$. - J. Phys. Soc. Japan., 1959, v.14, No.12, p. 1680-1685.
4. Rupprecht G., Bell R.O. Диэлектрическая проницаемость параэлектриков перовскитного типа. - Phys. Rev., 1964, v.135, No.3A, p.748-752.

5. Bethe К. О поведение нелинейных диэлектриков в диапазоне СВЧ. - *Philips Res.Repts.Suppl.*, 1970, № 2.
6. 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. "Известия АН СССР. Сер.Физ." 1969, т.33, № 2, с.313 с илл.
7. Исупов В.А. К вопросу о причинах образования области Кюри в некоторых сегнетоэлектрических твердых растворах. - "Журнал технической физики", 1956, т.26, вып.9, с. 1912-1916 с илл.
8. Фрицберг В.Я., Ролов Б.Н. О некоторых факторах, определяющих характер сегнетоэлектрического фазового перехода. - "Известия АН СССР. Сер.Физ." 1964, т.28, № 4, с.649-652.
9. Исупов В.А. К объяснению некоторых свойств сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом. - "Известия АН СССР. Сер.Физ." 1964, т.28, № 4, с.653-657 с илл.
10. Фрицберг В.Я. Роль фазовых флуктуаций при сегнетоэлектрических фазовых переходах в твердых растворах со структурой типа перовскита. - "Физика твердого тела", 1968, т.10, № 2, с. 385-390.
11. Вакс В.Г. Корреляционные эффекты при фазовых переходах типа смещения в сегнетоэлектриках. Препринт Ин-та Атомной энергии-1877, М., 1969, 22с. с илл.
12. Рез А.И. Исследование термодинамических функций методом самосогласованного поля. Автореферат канд.диссертации. Московский физ.-техн.ин-т, 1972.
13. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига, "Зинатне", 1972, 311 с. с илл.
14. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, "Зинатне", 1971, 225 с. с илл.

15. Брок А.Я. Метод резонанса короткозамкнутого отрезка линии передачи для СВЧ исследований сегнетоэлектриков. Рига, Изд. ЛГУ им.П.Стучки, 1972, 147 с. с илл.
16. Шубников А.В., Желудев И.О., Константинова В.Л., Сильвестрова И.М. Исследование пьезоэлектрических текстур. М.-Л., Изд. АН СССР, 1955, о. 132.
17. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., "Наука", 1971, 475 с. с илл.
18. Вербицкая Т.Н., Жданов Г.С., Веневцев Ю.Н., Соловьев С.П. Электрические и рентгенографические исследования системы $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$. - "Кристаллография", 1958, т.3, вып.2, с. 186-196.
19. Вербицкая Т.Н., Александрова Л.М., Смицица Л.С. Влияние окислов хрома на электрические свойства титаната бария. - В кн.: Физика диэлектриков. Изд. АН СССР, М., 1960.
20. Сканапи Г.И., Ксендзов Я.М., Тригубенко В.А., Прохвятилов В.Г. Релаксационная поляризация и потери в не-сегнетоэлектрических диэлектриках с высокой диэлектрической проницаемостью. - "Журнал экспериментальной и теоретической физики", 1957, т.33, вып.2(8), с.320-333.
21. Смоленский Г.А., Тарутин Н.П., Трудцин Н.П. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов цирконата бария в титанате бария. - "Журнал технической физики", т.24, вып.9, с 1584-1593.
22. Новосильцев Н.С., Ходаков А.Л. Диэлектрические свойства некоторых твердых растворов, содержащих титанат бария. - "Журнал технической физики", 1956, т.26, вып.2, с.310-322.
23. Боков В.А. К вопросу о природе высокой диэлектрической проницаемости некоторых твердых растворов, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. - "Журнал технической физики", 1957, т.27, вып.8, с.1784-1793.

24. Смоленский Г.А., Аграновская А.И. Диэлектрическая поляризация ряда соединений сложного состава. - "Физика твердого тела", 1959, т. I, вып. 10, с. 1562-1572.
25. Брок А.Я., Вециле З.А. Концентрационная зависимость постоянной Кюри-Вейсса в поликристаллических твердых растворах системы $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TlO}_3$. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, "Зинатне", 1971, с. 109-115.
26. Фесенко Е.Г., Гавриляченко В.Г., Зароченцев Е.В. Сегнетоэлектрические свойства монокристаллов титаната свинца. - "Известия АН СССР. Сер. физ.", 1970, т. 34, № 12, с. 2541-2549.
27. Поплавко Ю.М., Цыкалов В.Г. Исследование антисегнетоэлектриков на миллиметровых волнах. - "Физика твердого тела", 1967, т. 9, вып. II, с. 3305-3310.
28. Богданов С.В., Киселева К.В. О природе диэлектрических свойств твердых растворов $\text{SrTiO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TlO}_3$. - "Известия АН СССР. Сер. физ.", 1964, т. 28, № 4, с. 636-642.
29. Смоленский Г.А., Исулов В.А., Аграновская А.И., Попов С.Н. Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом. - "Физика твердого тела", 1960, т. 2, вып. II, с. 2906.
30. Фрицберг В.Я. Природа диэлектрической поляризации и особенности сегнетоэлектрических фазовых переходов в твердых растворах систем " $\text{PbTiO}_3 - \text{SrTiO}_3 - \text{V}_{1/2/3}\text{TlO}_3$ " и " $\text{PbTiO}_3 - \text{CaTiO}_3 - \text{V}_{1/2/3}\text{TlO}_3$ ". Автореферат канд. диссертации. Ленинградский ГПИ им. А.И. Герцена, 1961.
31. Круминь А.Э. Исследование динамики поляризации сегнетоэлектрических твердых растворов типа перовскита в широкой области температур, напряженностей и времен действия электрического поля. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, "Зинатне", 1971, с. 155-204.

Фрицберг В.Я., Гринвалд Г.Ж., Гаевский А.П.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ НЕЛИНЕЙНОСТИ В ТВЕРДЫХ
РАСТВОРАХ ТИПА ТИТАНАТА БАРИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ
ТОЧКИ КЮРИ

В В Е Д Е Н И Е

Настоящая работа посвящена исследованию диэлектрической нелинейности выше точки Кюри в двух системах сегнетоэлектрических твердых растворов (СТР) на базе титаната бария - $(Ba, Sr)TiO_3$ и $Ba(Ti, Sn)O_3$. Постановка проблемы проводится однако в более широком плане и экспериментальные данные сопоставляются с рядом теоретических выводов. Как будет показано ниже, в свете результатов, полученных на твердых растворах, под новым углом зрения могут быть рассмотрены проблемы, актуальные для сегнетоэлектриков типа титаната бария вообще.

Отметим, что под диэлектрической нелинейностью обычно понимается отклонение от линейности зависимости $P(E)$, существующей между поляризацией P и напряженностью электрического поля E . Другими словами, имеется в виду зависимость от поля диэлектрической восприимчивости $\epsilon(E)$ или, соответственно, проницаемости $\epsilon(E)$.

В последнее время изучение нелинейности в неполярной фазе привлекает все большее внимание. С точки зрения физики сегнетоэлектриков это обусловлено тем, что явление поляризации во внешнем поле здесь происходит, как бы, в более простых условиях (отсутствуют домены) и его легче изучать. С практической точки зрения важно то, что ввиду

отсутствия доменной структуры здесь малы электрические потери на переполяризацию в переменном поле, но в то же время сохраняется возможность в некоторых пределах управлять диэлектрической проницаемостью ϵ , которая в связи с нелинейностью поляризации оказывается зависящей от внешнего поля.

Анализ явлений нелинейности в неполярной фазе перовскитов проведен в ряде работ (см. Обзор литературы) однако подход к проблеме в большинстве работ носит эпизодический характер. В качестве теоретической основы используется феноменологическая теория Девоншира-Гинзбурга (Д.-Г.) /1,2/, но в последнее время делаются попытки включить в рассмотрение и микроскопические аспекты проблемы /29,30/.

В исследуемых нами СТР, принадлежащих к структурному типу перовскита, как известно, имеет место фазовый переход (ФП) I рода из тетрагональной фазы в кубическую. В центре внимания работы находилось поведение диэлектрической восприимчивости (проницаемости) под действием поля в области температур неполярной (кубической) фазы. Учитывая квазистатические условия проведения опыта, мы считали возможным в качестве теоретической базы использовать разложение термодинамического потенциала по степеням поляризации в обычной форме теории Д.-Г.

С точки зрения классической теории ФП в своеобразном свете возникает проблема о характере фазового перехода. Действительно, выше определенных значений параметров $T > T_{кр}$ и $E > E_{кр}$ исчезает скачок спонтанной поляризации, являющийся признаком ФП I рода. Критерий ФП II рода вообще отпадает, так как при $E \neq 0$ отсутствует температурная точка, в которой скачкообразно могла бы измениться симметрия (поле индуцирует полярную симметрию также в кубической фазе). В то же время вещество в широком интервале температур несомненно пребывает в некотором особом состоянии, так как обладает значительной нелинейностью при полном отсутствии доменного строения.

§I. Обзор литературы. Постановка задачи.

Диэлектрическая нелинейность - отклонение от линейности связи, существующей между поляризацией P и напряженности внешнего электрического поля E - является фундаментальным свойством сегнетоэлектриков. Возникновение спонтанной поляризации при достижении определенной температуры T_c - следствие нелинейности, которая в сильной степени проявляется уже в неполярной фазе вещества ($T > T_c$), задолго до сегнетоэлектрического фазового перехода (СЭФП). Характер СЭФП, таким образом, оказывается тесно связанным с особенностями нелинейности в неполярной фазе.

Принципы описания нелинейности поляризации содержатся в основоположных работах по феноменологической теории сегнетоэлектриков Девоншира-Гинзбурга /1,2/. Достаточно подробному изучению нелинейности в неполярной фазе у перовскитовых сегнетоэлектриков посвящено сравнительно мало работ; в основном они относятся к монокристаллам титаната бария /3-9/. Эпизодически этот вопрос рассмотрен в монографиях, см., например, /11-15/.

Накопленный опыт показывает, что исследование нелинейности в неполярной фазе у веществ типа титаната бария, несмотря на кажущуюся простоту постановки задачи, является достаточно сложной проблемой. Наиболее важным параметром для количественной оценки нелинейности является коэффициент β (при учете анизотропии нелинейности следует различать два коэффициента: β_1 и β_2), стоящий наряду с некоторым числовым коэффициентом перед P^4 в разложении термодинамического потенциала χ и перед P^2 в разложении обратной восприимчивости χ^{-1} по степеням поляризации при $T > T_c$ (см. §I). Оказывается, что корректное измерение этого параметра (так называемого коэффициента нелинейности) наталкивается на некоторые трудности, хотя предложен

*) В записи Девоншира, которой мы последовательно придерживаемся, этот коэффициент равен $1/4$.

ряд методов для его определения (см., например, обзор в /II/). В результате для монокристаллов BaTiO_3 наблюдается разброс полученных значений порядка 25% (см. /9,10/). Последнее говорит о том, что исследуемое явление, очевидно, сильно зависит от условий проведения эксперимента с одной стороны, и от особенностей конкретного изучаемого объекта - с другой. При сопоставлении результатов теоретических исследований с экспериментом для монокристаллов BaTiO_3 часто используются данные о коэффициентах нелинейности, приведенные в /II/ для "свободного" кристалла (ед. СГСЭ):

$$\beta_1 = 1,8 \cdot 10^{-14} (T - T_2); \quad T_0 = 119^\circ\text{C}; \quad \beta_1(T_0) = -1,0 \cdot 10^{-12}$$

$$\beta_2 = 1,2 \cdot 10^{-12}; \quad T_2 = 175^\circ\text{C};$$

При уточнении условий измерения весьма важно, является ли образец "свободным" или "зажатым" по отношению к измерительному и смещающему полю. Так для монокристаллов титаната бария "свободных" в отношении обеих полей оказывается $\beta_1 < 0$, а "зажатых" по отношению к измерительному полю - $\beta_1 > 0$ /8/. Поправка на "зажатие" в монокристалле BaTiO_3 , вблизи T_0 при полном подавлении электрострикционных деформаций, как показано в работе /6/, достигает величины $3 \cdot 10^{-12}$, что, как мы видим, сравнимо с абсолютной величиной коэффициента нелинейности у "свободного" кристалла.

Большое влияние может оказать электропроводность образца, если она больше некоторого допустимого предела, так как смещающее поле оказывается экранированным /7/.

В принципе следует учитывать также адиабатичность условий измерения в переменных полях, однако оценка показывает, что поправка на адиабатичность составляет величину порядка 10^{-14} СГСЭ /4/ и может быть опущена.

Значительно больший разброс данных о величине β наблюдается у сегнетокерамики.^{*)} В работе /16/ для титаната

^{*)} Вследствии макроскопической изотропии для описания нелинейности в данном случае достаточно одного коэффициента β .

бария получено $\beta = +(4+5) \cdot 10^{-12}$ ОГСЭ; в работе /17/ на основании измерений в стационарном режиме $\beta = +(5+10) \times 10^{-12}$, в импульсном режиме $\beta = -2,2 \cdot 10^{-12}$ /18/, а в работе /19/, где применялось НЧ сдвигающее поле $\beta = +(0,2+2) \cdot 10^{-12}$. Естественно возникает вопрос о причинах столь значительного разброса данных.

Во-первых, отметим, что у монокристаллов BaTiO_3 установлена положительная линейная температурная зависимость коэффициента $\beta_1/5,8/$. В приведенных выше работах по керамике BaTiO_3 /16+19/ измерения проводились при различных температурах $T > T_c$, однако это различие (пределы интервала $T - T_c \approx 5 + 20^\circ$) не должно приводить к такому большому разбросу данных.

Далее заметим, что феноменологическая теория Д.-Г. (в соответствии с которой рассчитывается коэффициент β_1) в ее обычной форме пригодна для подстановки экспериментальных данных, полученных только в стационарном (квазистационарном) режиме измерений. Таким образом, оценка нелинейности, которая, например, изучается в режиме кратковременных импульсов внешнего поля, в общем случае, требует дополнительного учета временных зависимостей, характерных для переходных процессов. Эта оговорка может быть осуществленной при анализе результатов работы /18/.

Потенциальным источником разброса данных в керамике могут оказаться также эффекты зажатия отдельных кристаллитов, хотя, как правило, измерения в работах /16-19/, для образца как целого проводились в условиях "свободного" кристалла. Такое локальное зажатие, которое следует рассматривать как физическую неоднородность, может возникать уже в процессе синтеза образца. Заслуживает внимания также высказанное в работе /18/ предположение о возможном понижении значения ϵ на границах кристаллитов и возникновении межслойной поляризации.

В большой мере на разброс результатов измерений должна сказываться неоднородность фазового состава в температурной области СЭФП. Опыт показывает, что, например, в

системе СТР системы $(Ba, Sr)TiO_3$ при определенных условиях синтеза получают образцы, у которых сохраняются крупные островки полярной фазы (порядка нескольких мкм) при температуре 20 и больше градусов выше температуры T_M , соответствующей максимуму проницаемости и отождествляемой с температурой СЭФП /20/. В таких образцах остатки полярной фазы могут вызвать эффект прохождения через максимум зависимости $\epsilon(E)^*$ при некоторой $T > T_M$, в результате чего возможен недостаточно обоснованный вывод о знаке коэффициента β . Поэтому контроль керамических образцов на фазовую однородность при температурах выше T_M приобретает первостепенную важность для получения однозначных данных о нелинейности. Попутно отметим, что такой контроль однородности с достаточной уверенностью может быть проведен методом, описанным в /20/, или предложенным нами в /22/.

Наконец, отметим еще одно немаловажное обстоятельство, которое следует учитывать при сравнении данных о нелинейности для монокристаллов и поликристаллов в неполярной фазе вблизи СЭФП. Мы имеем в виду эффекты корреляции, которые для ФП типа смещения в теоретическом плане были исследованы Вансом и др. /23+25/. В этих работах подробно анализируется взаимосвязь эффектов корреляции с характером ФП в сегнетоэлектриках со структурой перовскита и, в частности, определены так называемые корреляционные поправки для коэффициентов классического разложения термодинамического потенциала типа Д.-Г. (включая коэффициенты нелинейности). Из результатов указанных работ следует вывод, что характерные признаки ФП I рода (в том числе отрицательное значение коэффициента β ,) непосредственно связаны с корреляционными эффектами, которые в сегнетоэлектриках типа титаната бария не малы.

Следует обратить внимание на то, что эффекты корреляции и вместе с тем особенности характера ФП в большой

* В полярной фазе такое явление хорошо известно, (см., например, /21/).

мере определяются микроструктурой объектов при идентичности их химического состава. Об этом, в частности, свидетельствует различие в степени размытия СЭФП, при сравнении хороших монокристаллов BaTiO_3 с керамикой, а также при сравнении между собой образцов керамики, которые значительно отличаются в отношении их кристаллитной структуры /26/. В последней работе содержатся убедительные доказательства того, что подавление эффектов корреляции ведет к увеличению размытия СЭФП и утрате характерных признаков ФП I рода.

Необходимо подчеркнуть, что в цитированных выше работах по монокристаллам BaTiO_3 измерение β , проводилось в небольших смещающих полях ($E < 5 \text{ кв}\cdot\text{см}^{-1}$) и вблизи СЭФП ($T - T_c$ порядка 10^0), где корреляционные эффекты по-видимому и обуславливают картину, характерную для ФП I рода. К особенностям такой картины относится индуцирование внешним полем фазового перехода и скачка спонтанной поляризации при некоторой температуре T , где $T_c < T < T_{кр}$ (появление "двойных" петель гистерезиса в достаточно сильном переменном поле). Если температура T в указанном интервале задана, то при достижении определенной напряженности E , где $0 < E < E_{кр}$ весь кристалл практически одновременно испытывает индуцированный ФП /28/. Детали этого явления определяются ориентацией поля E по отношению к кристаллографическим направлениям /5/.

В керамике, как правило, наблюдается другая картина, даже если образцы максимально однородны (к чему следует стремиться при синтезе) и имеют оптимальную кристаллитную структуру, обеспечивающую минимальное искажение эффектов корреляции по сравнению с монокристаллом. Действительно, в керамике, ввиду того, что вектор внешнего поля E оказывается хаотически ориентирован в отношении кристаллографических направлений отдельных упорядоченных комплексов элементарных ячеек, скачки спонтанной поляризации в этих микроучастках при данной температуре $T > T_c$ происходят при различных по величине E . Поэтому индуцированный ФП - для

образца в целом - размывается и макроскопическое проявление этого эффекта в виде скачка, как правило, отсутствует.

Нет необходимости доказывать, что аналитическое описание температурного поведения нелинейности в поликристалле с одновременным учетом её микроскопической анизотропии (см. §2) и корреляционных эффектов, крайне затруднительно. Ограничимся констатацией, что интервал значений параметров, где $T < T_{кр}$ и $E < E_{кр}$ является своеобразным интервалом "неопределенности", поэтому проводя измерения на керамических образцах в слабых полях смещения и при малых значениях $T - T_c > 0$ нельзя рассчитывать на получение данных о коэффициенте β , представляющих фундаментальные свойства вещества. Очевидно, преследуя цель выявления именно таких свойств - концентрационной зависимости $\beta(x)$ для системы твердых растворов или температурной зависимости $\beta(T)$ для данного состава - следует по возможности выйти из области СЭФП и проводить измерения при значениях параметров $T > T_{кр}$ и $E > E_{кр}$, где, в частности, возникновение индуцированных СЭФП невозможно.

Наконец, весьма существенно, что при такой постановке опыта исключаются характерные черты ФП I рода и это обстоятельство позволяет выдвинуть предположение, что для описания явлений нелинейности в указанной области достаточно математического аппарата, используемого в феноменологической теории ФП II рода. Действительно, отсутствие скачка спонтанной поляризации приводит к тому, что $\beta > 0$, и по сути дела отпадает необходимость в разложении потенциала сохранять член, содержащий P^6 . Экспериментальная проверка правильности такого предположения составляла одну из главных задач настоящей работы. Решение ее позволяет сформулировать теоретическую базу для правильной интерпретации наблюдаемых явлений нелинейности. Наряду с этим преследовалась цель выявить основные закономерности, которым подчиняются явления диэлектрической нелинейности в СТР со структурой перовскита в неполярной фазе при достаточном удалении от области СЭФП.

Объекты исследования и методика измерений были выбраны, руководствуясь принципами, следующими из приведенного выше рассмотрения.

1. Для исследования были отобраны поликристаллические (керамические) образцы, имеющие достаточно четкий ФП и максимальную однородность, которая контролировалась по методу /22/.

2. Измерения проводились в квазистатическом режиме: смещающее поле E было постоянным; измерительное поле $E_{из}$ - слабым, с частотой, значительно ниже частоты "закатия" образца.

3. Ширина области температур, при которых велось измерение, как минимум на $30+40^{\circ}$ превышала $T_{кр}$. В то же время температурная область измерений в основном находилась в пределах, где проводимость не могла существенно повлиять на результаты ($\sigma < 10^{-10} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

4. Данные измерений были получены при различных величинах смещающего поля, достигающего $40+50 \text{ кв} \cdot \text{см}^{-1}$. В расчет принимались данные, полученные при $E > E_{кр}$, где $E_{кр} \approx 10 \text{ кв} \cdot \text{см}^{-1}$. Во избежание частичного закатия кристаллитов в сильном поле опыт проводился на твердых растворах с относительно малой объемной электрострикцией

$Q_v = Q_{II} + 2 Q_{I2}$ (по уравнению с исходным компонентом $\text{BaTi(O}_3\text{)}/31/$).

Указанным требованиям в достаточной мере соответствуют СГР системы $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ (концентрационный интервал $30 + 80 \text{ мол.}\% \text{ Sr TiO}_3$) и системы $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ (концентрационный интервал $10 + 15 \text{ мол.}\% \text{ BaSnO}_3$), которые и были основными объектами исследований настоящей работы.

§2. Анализ явлений нелинейности на основании феноменологической теории Девоншира-Гинзбурга

В предыдущем разделе было показано, что для четкой постановки опытов предварительно необходимо определить параметры $T_{кр}$ и $E_{кр}$. Решить эту задачу с достаточной строгостью можно на основании феноменологической теории ФП I рода для монокристаллов титаната бария, для которых известны коэффициенты разложения потенциала в форме Д.-Г. По-видимому, в некотором приближении (во всяком случае по порядку величины) полученные данные $T_{кр}, E_{кр}$ сохраняют свои значения также для СТР на основе титаната бария.

Если поле E приложено вдоль оси $-z$, совпадающей с направлением $[001]$, и рассматривается температурная область неполярной фазы, то разложение термодинамического потенциала для ФП I рода в записи Девоншира принимает вид (учитывая $E_x = E_y = 0$; $E_z = E \neq 0$; $P_x = P_y = 0$; $P_z = P \neq 0$):

$$\Phi(P, T) = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta_1}{4} P^4 + \frac{\gamma_1}{6} P^6 - EP \quad (1)$$

где коэффициенты $\alpha > 0$, $\beta_1 < 0$ и $\gamma_1 > 0$ все зависят от температуры (см., например, /13/, где эта зависимость дана в наглядной графической форме).

Из условий минимальности термодинамического потенциала $1/(\frac{\partial \Phi}{\partial P})_T = 0$; $(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2})_T > 0$ следует связь между поляризацией и полем

$$E = \alpha P + \beta_1 P^3 + \gamma_1 P^5 \quad (2)$$

а также выражение для обратной восприимчивости под полем при $T = const$.

$$\frac{1}{\chi_T} = \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T = \alpha + 3\beta_1 P^2 + 5\gamma_1 P^4 \quad (3)$$

Коэффициент α равен обратной восприимчивости при нулевом поле и в рамках справедливости классического закона Кюри-Вейсса является линейной функцией температуры

$$\alpha = \frac{1}{\alpha_0} = A_W (T - T_0) = \frac{1}{C_W^{\alpha}} (T - T_0), \quad (4)$$

где C_W^{α} - постоянная Кюри-Вейсса, определенная по $\alpha(T)$ при $E = 0$; T_0 - температура Кюри-Вейсса.

Постепенное убывание скачков спонтанной поляризации при возрастании смещающего поля E показано на рис. 1, 2.

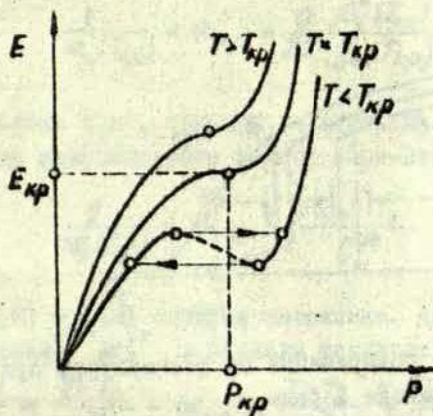


Рис. 1. Связь поляризации и поля при фазовом переходе I рода.

Из рис. 1 видно, что скачок поляризации, вызывающий появление так называемых двойных петель гистерезиса, полностью исчезает при некоторой температуре $T_{кр}$. Экстремумы на кривой $E(P)$ вырождаются в точку перегиба, которой соответствуют значения $P_{кр}$, $E_{кр}$. Условие этой точки перегиба, согласно (3) может быть записано

$$\left(\frac{\partial \alpha^{-1}}{\partial P}\right)_{T_{кр}} = 6\beta_1 P_{кр} + 20\gamma_1 P_{кр}^3 = 0, \quad (5)$$

отсюда для определения $P_{кр}$ имеем выражение

$$P_{кр}^2 = -\frac{3}{10} \frac{\beta_1(T_{кр})}{\gamma_1(T_{кр})}. \quad (6)$$

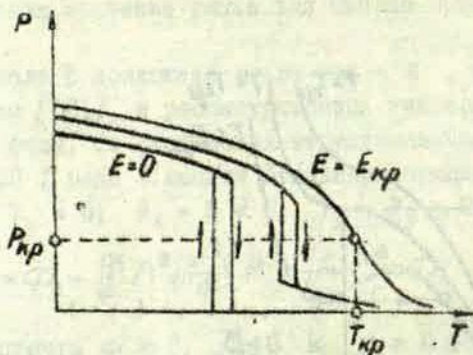


Рис.2. Зависимость поляризации от температуры при фазовом переходе I рода.

Из рис.1 легко заметить, что при любой $T > T_{кр}$ обратная восприимчивость $\alpha^{-1}(E) = (\partial E / \partial P)_T$ имеет экстремум (минимум), общее условие которого может быть задано в форме

$$\left(\frac{\partial \alpha^{-1}}{\partial P}\right)_T = 0 \quad (7)$$

Последнее приводит к выражению типа (6), но в более общем виде, где вместо $P_{кр}$ стоит P_B , соответствующие экстремуму α , зависимости $\alpha_T(E)$ при некоторой температуре $T > T_{кр}$. Подставляя это выражение в (3), которое, таким

образом, должно давать α_3^{-1} в функции температуры, и учитывая (4), получаем

$$\frac{1}{\alpha_3} = \frac{1}{\alpha_0(T)} - \frac{g}{20} \frac{\beta_1^2(T)}{\gamma_1(T)} \quad (9)$$

Известно, что коэффициенты β_1 и γ_1 от температуры зависят слабо,^{*} поэтому в небольшом интервале температур второй член практически является константой, которую мы обозначим через θ (следует отметить, что $\theta > 0$).

При $T = T_{кр}$, как легко заметить на рис. I, величина α_3^{-1} , соответствующая $E_{кр}$, обращается в нуль, поэтому из (9) следует

$$\frac{1}{\alpha_0(T_{кр})} = \alpha_{кр} = \frac{g}{20} \frac{\beta_1^2(T_{кр})}{\gamma_1(T_{кр})} \quad (10)$$

Если, кроме того, принять во внимание, что вследствие выполнения классического закона Кюри-Вейсса

$$\frac{1}{\alpha_0(T_{кр})} = \alpha_{кр} = \frac{T_{кр} - T_0}{C_N^{\alpha}} \quad (11)$$

то из (9) и (10) следует выражение, дающее геометрическое место точек α_3^{-1} в функции температуры

$$\frac{1}{\alpha_3} \approx \frac{T - T_0}{C_N^{\alpha}} - \alpha_{кр} = \frac{T - T_0}{C_N^{\alpha}} - \frac{T_{кр} - T_0}{C_N^{\alpha}} = \frac{T - T_{кр}}{C_N^{\alpha}} \quad (12)$$

Попутно отметим, что выражение (12) имеет интересную геометрическую интерпретацию (см. рис. 3): если выполняется классический закон Кюри-Вейсса по отношению к α_0^{-1} , то точки α_3^{-1} (соответствующие различным температурам) лежат на прямой, которая практически параллельна $\alpha_0^{-1}(T)$. Последнее приводит к выводу, что при любой температуре $T > T_{кр}$ всегда $\alpha_3 > \alpha_0$, и, следовательно, кривая $\alpha_3(T)$

^{*} При повышении температуры β_1^2 и γ_1 одновременно уменьшаются.

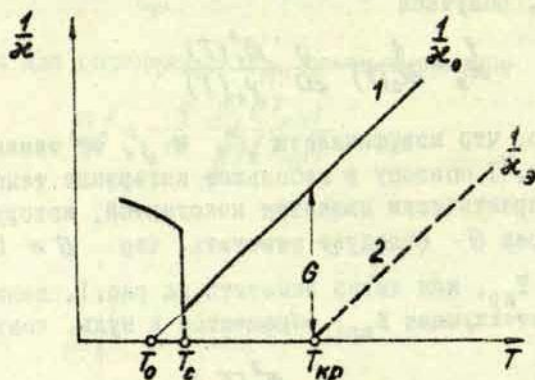


Рис.3. Температурная зависимость обратной восприимчивости при $E = 0$ (1) и экстремальных значений $\chi(E)$, полученных при различных $T = const$ (2) при фазовом переходе I рода

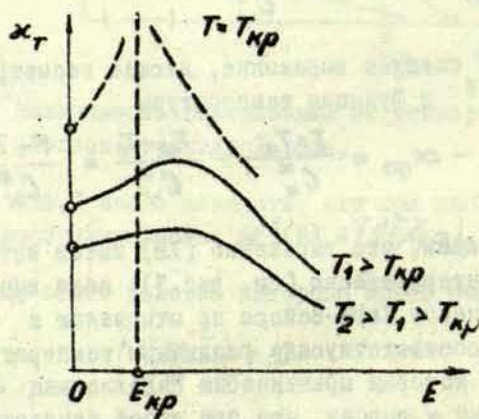


Рис.4. Полевая зависимость реверсивной восприимчивости при различных $T = const$ в случае фазового перехода I рода

при $E = const > E_{кр}$ должна хотя бы частично проходить над кривой $\alpha_0(T)$. Кроме того (что легко обнаружить также по рис. I, исследуя зависимость $\alpha^{-1}(E) = (\partial E / \partial P)_T$), на кривой $\alpha(E)$ при $T = const$ должен наблюдаться максимум (см. рис. 4).

Искомый параметр $T_{кр}$ легко определить из выражений (I0) и (II):

$$T_{кр} - T_0 = \frac{9}{20} C_w \frac{\beta_1(T_{кр})}{\gamma(T_{кр})} \quad (13)$$

Проведем расчет для $BaTiO_3$, приближенно принимая постоянство β_1 и γ_1 в интервале $T_0 + T_{кр}$ и подставляя их значения для $T = T_0$ (используя данные /13/) в выражение (13). Далее, заимствуя из /33/ $C_w = 0,92 \cdot 10^4$ °К, получаем $T_{кр} - T_0 = 19^\circ$. Известно, что для $BaTiO_3$ разность $T_0 - T_C = 9 + 10^\circ$ /11/ и, следовательно, $T_{кр} - T_0 \approx 10^\circ$ (последний результат согласуется с шириной интервала, в котором наблюдаются двойные петли гистерезиса /28/).

Величину $E_{кр}$ легко получить, подставляя в выражение (2) $P_{кр}$ из (6) и $\alpha_{кр}$ из (I0):

$$E_{кр} = \frac{9}{20} \frac{\beta_1}{\gamma_1} \left(-\frac{3}{10} \frac{\beta_1}{\gamma_1} \right)^{\frac{1}{2}} + \beta_1 \left(-\frac{3}{10} \frac{\beta_1}{\gamma_1} \right)^{\frac{3}{2}} + \gamma_1 \left(-\frac{3}{10} \frac{\beta_1}{\gamma_1} \right)^{\frac{5}{2}} \quad (14)$$

Учитывая, что все члены имеют общие множители и $\beta_1 < 0$, следует

$$E_{кр} = 0,132 \sqrt{\frac{|\beta_1|^5}{\gamma_1^3}} \quad (15)$$

Подставляя для β_1 и γ_1 при $T = T_{кр}$ данные из /13/, получаем $E_{кр} = 37$ ед. СГСВ = II кв.см⁻¹, что приблизительно согласуется с данными, полученными другим путем /10/.

Заметим, что отношение $(T_{кр} - T_0)$ к $E_{кр}$ приблизительно равно I град.кв⁻¹.см, что находится в согласии с экспериментальными данными о сдвиге температуры T_C под

действием поля $E < E_{кр}$ /28/. Из результатов термодинамической теории /II/ следует, что этот сдвиг точки СЭФП I рода должен линейно зависеть от смещающего поля E , так как в выражение для $\frac{\Delta T_C}{\Delta E}$ входят только коэффициенты разложения потенциала $\Delta \Gamma$.

Ниже перечислим ряд признаков, которые вблизи СЭФП при $T > T_C$ (где T_C - температура перехода в нулевом поле) могут свидетельствовать о том, что исследуемый СЭФП является ФП I рода (коэффициент β , имеет отрицательный знак):

1) наблюдаются скачки спонтанной поляризации (рис. I), связанные с индуцированным СЭФП (двойные петли гистерезиса в переменном поле);

2) зависимость $\chi_e(T)$ при $E = const > 0$ частично проходит над кривой $\chi_0(T)$ при $E = 0$ (рис. 3);

3) зависимость $\chi_e(E)$ при $T = const$ проходит через максимум, который смещается при повышении температуры $T > T_{кр}$ (рис. 4);

4) температурный сдвиг СЭФП $\Delta T_C = T_C(E > 0) - T_C(E = 0)$ линейно зависит от E .

В монокристаллах $BaTiO_3$ двойные петли гистерезиса впервые наблюдались Мерцем /28/; прохождение $\epsilon(E)$ через максимум было установлено Трибвассером /7/, линейная зависимость $\Delta T_C(E)$ следует из данных Мейерхофера /5/. Данных о выполнении закономерности, показанной на рис. 3, в литературе нет; надеяться на ее подтверждение можно лишь в очень хороших монокристаллах при условии устранения побочных эффектов, которые, например, в значительной мере сказывались на результатах работы /7/.

В отношении керамики $BaTiO_3$ отметим, что в большинстве известных работ /9, 16, 17, 19/ указывается на отсутствие признаков ФП I рода и положительность коэффициента β . Исключением является работа /18/, где наблюдалось прохождение через небольшой максимум зависимости $\epsilon(E)$, и работа /32/, где сообщается о появлении двойных петель гис-

терезиса при $T > T_C$. В этой связи следует еще раз подчеркнуть, что при оценке данных, полученных на керамических образцах, но имеющих принципиальное значение (в нашем случае дискуссионным является характер СЭФП) совершенно необходимы дополнительные сведения о фазовой однородности образцов в исследуемом интервале температур, так как остатки полярной фазы могут "симулировать" эффекты, нетипичные для основной - неполярной фазы. В частности, заметим, что в полярной фазе эффект прохождения $\epsilon(E)$ через максимум выражен достаточно сильно /21/.

Рассмотрим более подробно вопрос о принципиальной возможности наблюдения эффектов, характерных для СЭФП I рода на образцах сегнетокерамики типа титаната бария. Если поле E по отношению к кристаллографическим осям, оказывается направленным произвольно (что характерно для поликристалла), то необходимо в качестве отправной точки для анализа явлений в неполярной фазе воспользоваться разложением термодинамического потенциала в более общем виде /1/:

$$\begin{aligned} \Phi(P,T) = & \Phi_0 + \frac{\alpha}{2}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{\beta_1}{4}(P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) + \\ & + \frac{\beta_2}{2}(P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_z^2 + P_x^2 P_z^2) + \frac{\delta_1}{6}(P_x^6 + P_y^6 + P_z^6) - \vec{E} \vec{P} \quad (16) \end{aligned}$$

В работе /34/ показано, что связь между поляризацией и полем для монокристалла, которая может быть получена на основании разложения типа (16) после перехода к сферическим координатам (поле \vec{E} ориентировано вдоль оси $-z$):

$$\begin{aligned} P_x &= P \cos \psi \sin \varphi \\ P_y &= P \sin \psi \sin \varphi \\ P_z &= P \cos \psi \end{aligned} \quad (18)$$

можно получить в общем виде,

$$E = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5, \quad (17)$$

где коэффициент β является линейной комбинацией коэффициентов β_1 и β_2 , вид которой зависит от ориентации \vec{E} по отношению к кристаллографическим направлениям.*)

Усреднение, по углам (полярному φ и азимутальному ψ) в случае BaTiO_3 при подстановке β_1 и β_2 из /II/ по нашим подсчетам дает для $T = T_C = 120^\circ\text{C}$ величину $\bar{\beta} = -7 \cdot 10^{-14}$. Отметим, что аналогичный подход, примененный в работе /19/, дал для $T = 135^\circ\text{C}$ величину $\bar{\beta} = +4 \cdot 10^{-14}$. Это понятно, так как абсолютное значение β_1 при повышении температуры уменьшается и усредненное значение $\bar{\beta}$ должно увеличиться.

Следует подчеркнуть, что указанные результаты усреднения для керамики титаната бария получаются при подстановке данных, взятых для монокристалла, где, как известно, эффекты корреляции проявляются иначе, чем в поликристалле. Очевидно, что для монокристаллических участков, из которых состоит керамика, коэффициент β_1 хотя и имеет отрицательный знак, но его абсолютное значение меньше чем в массивном монокристалле и, следовательно, $\bar{\beta}$ для всего поликристалла в целом нуждается в положительной коррекции, величина которой нам неизвестна. Во всяком случае следует признать, что эффекты, характерные для СЭФП I рода в однородных керамических образцах, если и наблюдаемы, то только в непосредственной близости от СЭФП и выражены они очень слабо.

Приведенные выше соображения позволяют предположить, что для описания диэлектрической нелинейности в перовскитной сегнетокерамике при $T > T_{кр}$ и $E > E_{кр}$ можно использовать более простое выражение чем (2) и (17), а именно:

$$E = \alpha P + \beta P^3, \quad (19)$$

где $\alpha > 0$ и зависит от температуры в соответствии с (4); $\beta > 0$ является изотропным параметром и зависимость по-

*) Коэффициент γ , соответственно, является линейной комбинацией коэффициентов γ_1, γ_2 и γ_3 , которые в самом общем случае фигурируют в разложении (16).

следнего от температуры должна быть определена в эксперименте.

С формальной точки зрения (19) соответствует связи $E(P)$, которая следует из феноменологической теории ФП II рода. Подтверждение правильности указанного предположения и уточнение границ его применимости может быть получено только экспериментальным путем. Поэтому ниже мы попытаемся сформулировать ряд закономерностей, которые вытекают из (19) и могут быть с достаточной достоверностью проверены путем измерения ряда характерных параметров.

Следуя намеченному пути в первую очередь из (19) определим реверсивную восприимчивость для случая, когда смещающее поле e , следовательно, и индуцированная поляризация отличны от нуля (при этом будем иметь в виду, что поляризация и восприимчивость зависят от температуры):

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0} + 3\beta P^2 \quad (20)$$

На основании (20) можно сразу указать на два важных следствия:

1) для $\chi_E(T)$, измеренной при смещающем поле $e = \text{const} \neq 0$, классический закон Кюри-Вейсса нарушается;

2) $\chi_E^{-1} - \chi_0^{-1} > 0$ или $\chi_E < \chi_0$ при любой $T > T_0$; таким образом, кривая $\chi_E(T)$ имеет более пологий вид, чем кривая $\chi_0(T)$ и проходит ниже последней.

Последнее следствие иногда более удобно представить, переписав (20) в форме

$$\chi_E(T) = \frac{\chi_0(T)}{1 + 3\chi_0(T)\beta P^2(T)} \quad (21)$$

Попытаемся установить поведение кривых $\chi_E(T)$ при различных значениях $E = \text{const} \neq 0$. Для этого продифференцируем выражение (19) по температуре, учитывая связь (4) и считая β пока независимым от температуры

$$A_W P + A_W (T - T_0) \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E + 3\beta P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E = 0 \quad (22)$$

Отсюда следует

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E = - \frac{A_W P(T)}{A_W (T - T_0) + 3\beta P^2(T)} \quad (23)$$

Последнее выражение имеет наглядную геометрическую интерпретацию, если принять - согласно опыту - что при $T > T_{кр}$ зависимость $P(T)$ монотонно убывает с ростом температуры. (см. рис.2). Действительно, при $E \neq 0$, как видно из (23), в процессе роста температуры величина $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E$ проходит через экстремум, что соответствует наличию точки перегиба на кривой $P(T)$. Условие $T \rightarrow \infty$ приводит к $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E \rightarrow 0$, что свидетельствует об асимптотическом убывании $P(T)$.

Для анализа зависимости $x_E(T)$ представим (20) в форме

$$x_E(T) = \frac{1}{A_W (T - T_0) + 3\beta P^2(T)} \quad (24)$$

из которой отчетливо видно, что с ростом температуры ($T > T_0$) в знаменателе первый член растет, а второй убывает, вследствие чего $x_E(T)$ проходит через максимум при температуре $T_M > T_0$ (см. рис.5).*)

Найдем далее поляризацию P_{x_M} , соответствующую температуре T_M при $E \neq 0$. Для этого определим температурный экстремум зависимости (20) из условия $\left(\frac{\partial x^{-1}}{\partial T} \right)_E = 0$, которое дает

$$A_W + 6\beta P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E = 0$$

*) На основании замечаний, приведенных выше, следует подчеркнуть, что T_M не имеет ничего общего с точкой СЭП.

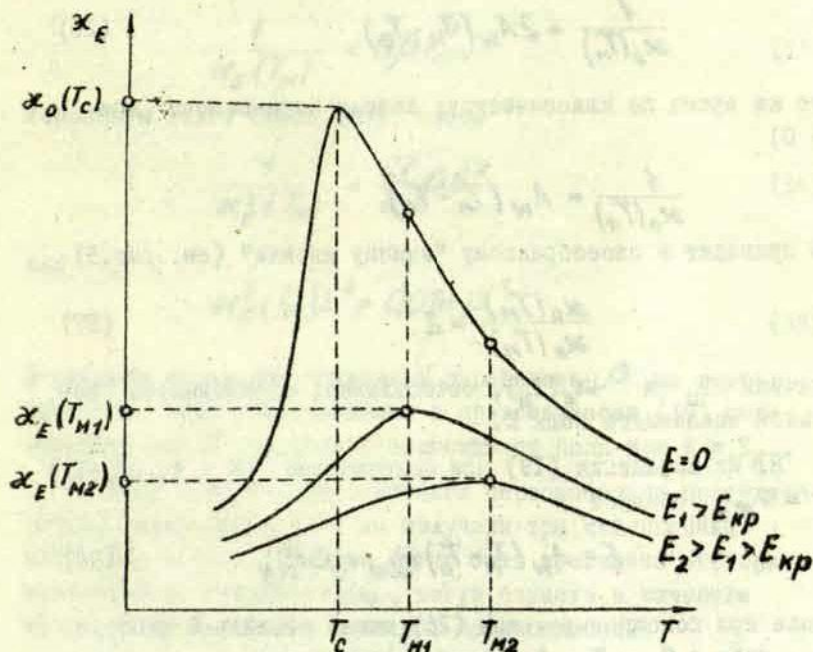


Рис.5. Температурная зависимость реверсивной восприимчивости при различных смещающих полях $E = const$

После подстановки в это уравнение $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$ из (23) при температуре $T = T_M$ получаем искомое выражение для $P_{\alpha M}$:

$$P_{\alpha M}^2 = \frac{A_W}{3\beta} (T_M - T_0). \quad (25)$$

При помощи последнего выражения удается установить ряд закономерностей, которым должны подчиняться эффекты нелинейности в неполярной фазе.

I. Подставляя в выражение (20) $P^2 = P_{\alpha M}^2$ из (25) и $\alpha_0^{-1}(T_M) = A_W (T_M - T_0)$ из (4), получаем для температур-

ного максимума кривой $\alpha_E(T)$

$$\frac{1}{\alpha_E(T_M)} = 2A_W(T_M - T_0). \quad (26)$$

В то же время по классическому закону Кюри-Вейсса (при $E = 0$)

$$\frac{1}{\alpha_0(T_M)} = A_W(T_M - T_0).$$

Это приводит к своеобразному "закону двойки" (см. рис.5)

$$\frac{\alpha_0(T_M)}{\alpha_E(T_M)} = 2. \quad (27)$$

Величины T_M и $\alpha_E(T_M)$, естественно, определяются величиной смещающего поля E .

2. Из выражения (19) при подстановке $\alpha = A_W(T_M - T_0)$ и $P = P_{\alpha M}$ следует

$$E = A_W(T_M - T_0)P_{\alpha M} + \beta P_{\alpha M}^3 \quad (28)$$

Отсюда при помощи выражения (25) можно связать E либо с $P_{\alpha M}$, либо с $T_M - T_0$. В первом случае имеем

$$E = 4\beta P_{\alpha M}^3, \quad (29)$$

во втором -

$$E^2 = \frac{16}{27} \frac{A_W^3}{\beta} (T_M - T_0)^3 \quad (30)$$

Последнее выражение можно переписать в виде (смотрите также /37/)

$$T_M - T_0 = 12\beta^{\frac{1}{3}} C_W \alpha E^{\frac{2}{3}} \quad (31)$$

3. Можно связать с величиной E также высоту максимума $\alpha_E(T_M)$. Действительно, из (28) и (29) следует

$$A_W(T_M - T_0) = 3\beta P_{\alpha M}^2 \quad (32)$$

и подставляя эту величину в выражение (26), получаем

$$\frac{1}{\alpha_E(T_M)} = 6\beta P_{\text{эм}}^2 \quad (33)$$

Используя далее связь (29), имеем

$$\frac{1}{\alpha_E^3(T_M)} = \frac{27}{2} \beta E^2 \quad (34)$$

или

$$\alpha_E^3(T_M) E^2 = 0,074 \beta^{-1} \quad (35)$$

Последнее выражение позволяет определить β из опыта; при этом, если предположение о правомерности (19) справедливо, то β не должно зависеть от поля при $E > E_{\text{кр}}$.

Таким образом, на основании первоначально постулированной зависимости (19) мы получили три соотношения - (27), (31) и (35), которые могут быть проверены экспериментально и, следовательно, могут служить в качестве критерия правильности исходных предположений.

Далее остановимся на проблеме получения аналитической зависимости $\alpha(E)$ при $T = \text{const}$, которая представляет самостоятельный интерес (напомним, что восприимчивость измеряется в слабом переменном поле под действием постоянного смещающего поля). Исходным может служить ранее полученное нами выражение /20/ в следующей записи

$$\alpha_T(E) = \frac{\alpha_0}{1 + 3\alpha_0 \beta P^2(E)} \quad (36)$$

Для дальнейшего необходимо введение аналитической зависимости $P(E)$, что связано с большими осложнениями. Можно, конечно, воспользоваться некоторым линейным приближением, но следует иметь в виду, что такое приближение быстро становится непригодным по мере возрастания E .

Наиболее простым приемом является подстановка в (36) $P \approx P_I = \alpha_0 E$, приводящей к выражению

$$\alpha_T(E) = \frac{\alpha_0}{1 + 3\beta \alpha_0^3 E^2} \quad (37)$$

Поскольку $P_I \approx P$ (см. ниже (40)) формула (37) будет давать заниженные значения $\alpha_T(E)$ и пригодна только в области слабых полей ($E < 10$ ед. СГСЭ = 3 кв.см⁻¹).

Если известна экспериментальная зависимость $\alpha_T(E)$, то теоретическому анализу может способствовать подстановка в (36) $P \approx P_2 = \alpha_T(E)E$, приводящая к выражению

$$\alpha_T(E) = \frac{\alpha_0}{1 + 3\beta \alpha_0 \alpha_T^2(E) E^2}, \quad (38)$$

которое для сильных полей ($E > 100$ ед. СГСЭ = 30 кв.см⁻¹) переходит в

$$\alpha_T(E) = (3\beta E^2)^{-\frac{1}{3}} \quad (39)$$

Следует однако отметить, что поскольку $P_2 \leq P$ (см. ниже (41)), то формуле (38) будет давать завышенные значения $\alpha_T(E)$ по мере возрастания E . *)

*) В этом свете некоторым компромиссным решением вопроса являются эмпирические формулы, предложенные Джонсоном /35/

$$\alpha = \alpha_0 (1 + 3\beta \alpha_0^3 E^2)^{-\frac{1}{2}}$$

и Вербицкой /36/:

$$\alpha = \alpha_0 (1 + \kappa |E|)^{-1}$$

Эти формулы, также как и (37) и (38), качественно правильно отражают основные черты поведения зависимости $\alpha_T(E)$: $\alpha \approx const$ при слабых полях; существование точки перегиба, и асимптотическое стремление к нулю - при высоких полях.

Представление о величине погрешности в каждом из рассмотренных нами случаев (37) и (38) дает поправочный множитель, который следует ввести для сохранения корректности формулы (36) при подстановке P_I или P_2 очевидно:

"истинная" поляризация $P = \kappa_I P_I = \kappa_2 P_2$, где

$$\kappa_1 = \frac{3\alpha_T(E)}{\alpha_0 + 2\alpha_T(E)} \quad (40)$$

и

$$\kappa_2 = \frac{3\alpha_0}{\alpha_0 + 2\alpha_T(E)} \quad (41)$$

Как видно, для определения поправочных множителей κ_I и κ_2 необходимо предварительное экспериментальное определение зависимости $\alpha_T(E)$, что можно осуществить по методу измерения реверсивной диэлектрической проницаемости.

Выражения для поправочных множителей (40) и (41) можно получить из следующих рассуждений. На основании исходного выражения (19) можно формально записать

$$P = \frac{\alpha_0 E}{1 + \beta \alpha_0 P^2} \quad (42)$$

Далее, из формулы (36) легко выразить

$$\alpha_0 \beta P^2 = \frac{\alpha_0 - \alpha_T(E)}{3\alpha_T(E)} \quad (43)$$

и после подстановки в (42) получить

$$P = \frac{3\alpha_0 \alpha_T(E)}{\alpha_0 + 2\alpha_T(E)} \cdot E \quad (44)$$

Выражение (44) удобно тем, что позволяет определить зависимость $P(E)$, если известна зависимость $\alpha_T(E)$, которая экспериментально определяется относительно проще. Коэффициент β можно определить из выражения, которое

получается после подстановки (44) в (43):

$$\beta = \frac{(\alpha_0 - \alpha_E)(\alpha_0 + 2\alpha_E)^2}{27\alpha_0^3 \alpha_E^3 E^2} \quad *) \quad (45)$$

Общий вид кривой $\alpha_T(E)$ согласно выражению (36) определяется монотонной зависимостью $P(E)$. Можно учесть также влияние температуры, принимая, что $\alpha_0(T)$ плавно изменяется согласно классическому закону Кюри-Вейсса.

Анализ производной

$$\left(\frac{\partial \alpha(E)}{\partial E} \right)_T = - \frac{6\beta \alpha_0^2 \alpha_T P}{(1 + 3\beta \alpha_0 P^2)^2}, \quad (46)$$

полученной дифференцированием (36) и с учетом $\left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_T = \alpha_T$ показывает, что кривая $\alpha_T(E)$ должна иметь точку перегиба. Действительно, если ввести фактор изотермической нелинейности ($T = const$) согласно определению

$$N_T(E) = - \frac{1}{\alpha_T} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial E} \right)_T, \quad (47)$$

то на основании (46), используя последовательно (36) и (44), можно записать четыре эквивалентных выражения, в которые входят коэффициент β :

$$N_T(E) = \frac{6\beta \alpha_0^2 P}{(1 + 3\beta \alpha_0 P^2)^2}; \quad (48)$$

$$N_T(E) = \frac{6\beta \alpha_0 \alpha_T P}{1 + 3\beta \alpha_0 P^2} \quad (49)$$

*) Аналогичное выражение было получено в работе /8/, однако использовано без достаточного обоснования для определения β_1 в монокристалле $BaTiO_3$ вблизи ФП.

$$N_T(E) = 6\beta \alpha_T^2 P \quad (50)$$

$$N_T(E) = \frac{18\beta \alpha_0 \alpha_T^3}{\alpha_0 + 2\alpha_T} \quad (51)$$

Легко показать, что кривая $N_T(E)$ имеет экстремум (что соответствует точке перегиба на $\alpha_T(E)$), величину которого определяют обычным путем из условия

$$\left(\frac{\partial N}{\partial E}\right)_T = 0$$

Дифференцирование (49) и поиск экстремального значения нелинейности χ) дает при данной $T = \text{const}$:

$$N_m = \frac{\chi_{Nm}}{2P_{Nm}} \quad (52)$$

где χ_{Nm} и P_{Nm} соответствуют напряженности поля E , при котором фактор нелинейности имеет максимум (типичные кривые $N_T(E)$ показаны на рис.12).

Подстановка P_{Nm} согласно (44) в выражение (52) дает

$$N_m = \frac{\alpha_0 + 2\alpha_{Nm}}{6\alpha_0 E_{Nm}}, \quad (53)$$

откуда следует, что

$$N_m E_{Nm} < \frac{1}{2} \quad (54)$$

Близость произведения (54) к величине $1/2$ определяется близостью величин α_{Nm} и α_0 , как это следует из (53). Этот вывод также может быть использован для проверки

*) Это выражение наиболее удобно для поиска дифференциала по E ; принимается также во внимание, что $\frac{\partial P}{\partial E} = \chi$.

теории, так как определение N_m и E_{Nm} не представляет сложности.

В заключение отметим, что большой интерес представляет нахождение зависимости фактора нелинейности N от температуры. Выше мы рассмотрели поведение $N(E)$ при $T = \text{const}$; очевидно, для получения зависимости $N(T)$ необходимо фиксировать величину поля E . Целесообразно для этой цели выбрать точку, где $\alpha_T(E) = \frac{\alpha_0(T)}{2}$ (то есть,

берется поле E , при котором реверсивная восприимчивость вдвое меньше, чем начальная восприимчивость при той же температуре), так как на кривой $\alpha_E(T)$ этой точке соответствует температурный максимум $\alpha_E(T_M)$. Итак, для каждой температуры $T > T_{KD}$ можно подыскать E , при котором данная температура соответствует T_M , и для этой пары параметров из зависимости $\alpha(T, E)$ найти нелинейность, которую назовем "характерной" ($N_{\text{хчн}}$). Последнюю легко найти, комбинируя выражения (50), (32) и (33):

$$N_{\text{хчн}}(T) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3A}{A_N^2 (T - T_0)^3}} \quad (55)$$

Как видно, характерная нелинейность, кроме коэффициента β , в значительной степени определяется постоянной Кюри-Вейсса $C_N^0 = A_N^{-1}$; температурная зависимость подчиняется степенному закону $N_{\text{хчн}} \sim (T - T_0)^{-3/2}$.

§3. Методика измерений

Для исследования реверсивной нелинейности использовалась установка, блок-схема которой показана на рис.6. Емкость образца измерялась при помощи измерительного моста полных проводимостей типа *СWM-2*. Источником измерительного напряжения служил генератор Г4-18А. Измерительное поле на образце составляло несколько $\text{в}\cdot\text{см}^{-1}$. В качестве индикатора равновесия измерительного моста использовался селективный вольтметр В6-1.

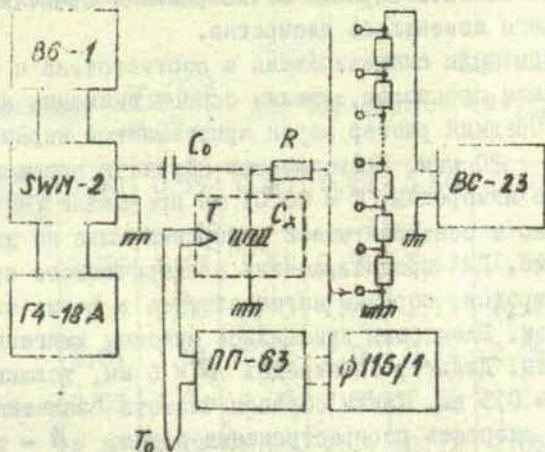


Рис.6. Блок-схема измерительной установки

Смещающее напряжение от стабилизированного выпрямителя ВС-23 на образец подается через ступенчатый делитель напряжения и отделяющее сопротивление $R = 1 \text{ Мом}$. Сопротивление R отделяет измерительную цепь от выпрямителя и предотвращает короткое замыкание в случае электрического пробоя образца. Максимальное смещающее напряжение достигало $3,5 \text{ кв}$, что на образце создавало поле смещения $70 \text{ кв}\cdot\text{см}^{-1}$. Образец подключается к измерительному мосту через блокирующий конденсатор $C_0 = 5 \cdot 10^5 \text{ пф}$, который служит для

отделения цепи смещающего напряжения от измерительной цепи. Так как емкость образцов не превышала $5 \cdot 10^3$ пф, то влияние блокирующего конденсатора на величину измеряемой емкости можно не учитывать.

Температура образцов в диапазоне температур $-160^{\circ} + 80^{\circ} \text{C}$ поддерживалась в заданной точке с точностью $\pm 1^{\circ} \text{C}$ и измерялась термопарой медь-константан.

Термо-ЭДС термопары измерялась потенциометром ПП-63 и микровольтметром Ф-116/1.

Измерения велись в режиме охлаждения. При достижении необходимой температуры ($T = \text{const}$) снималась зависимость реверсивной емкости образца от напряжения смещения, величина которого изменялась дискретно.

Образцы были синтезированы в соответствии с обычным двухстадийным процессом, уделяя особое внимание их однородности. Средний размер зерен кристаллитов керамики был порядка $10 + 20$ мкм. Проводимость образцов при наивысшей температуре измерений ($T = 80^{\circ} \text{C}$) не превышала $\sigma = 10^{-8}$ ом $^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, но в основной части измерений была на два-три порядка ниже. Для предотвращения электрического пробоя по краям электродов, образцы изготавливались в форме цилиндрических чашек. Электроды наносились методом вжигания серебрянной пасты. Диаметр электродов $d = 6$ мм, толщина дна чашки $h = 0,5$ мм. Таким образом частота "зажигания" $\sim \frac{c}{h}$, где c - скорость распространения звука, h - характерный линейный размер, была значительно выше частоты измерительного поля.

Перед измерением образцы проходили тренировку, которая заключалась в циклическом наложении сильного поля ($E = 70$ кв.см $^{-1}$ в максимуме). Это позволяло ликвидировать явление гистерезиса на кривых $\sigma_r(E)$, отмеченное в работе /17/.

§4. Экспериментальные данные. Сравнение с выводами теории

В настоящем разделе будет проведено последовательное сопоставление экспериментальных данных с результатами, полученными в §2. Особое внимание уделяется вопросу о том, в какой мере эксперимент подтверждает предположение о возможности описать основные эффекты диэлектрической нелинейности в неполярной фазе при помощи математического аппарата, базирующегося на выражении (19) и формально совпадающим с рядом выкладок, характерных для теории ФП II рода.

Таблица I

Отношение $\frac{\alpha_0(T_M)}{\alpha_E(T_M)}$ для СТР системы $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$.

Е, X-концентрация кв. см / TiO_3	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,60	0,70	0,80
5	1,66	1,69	1,63	1,91	1,67	1,72	1,79	1,66
10	2,00	1,88	1,90	1,97	1,77	1,96	1,98	1,94
15	2,01	1,94	2,02	2,04	2,14	2,05	1,95	2,02
20	2,03	1,98	2,07	2,09	2,18	2,16	1,86	2,12
25	2,12	2,02	2,05	2,14	2,11	2,08	1,92	2,11
30	2,08	2,12	2,04	2,06	2,15	2,08	1,93	2,06
35	2,06	2,17	2,05	2,05	2,05	2,08	1,96	2,04
40	2,06	2,19	2,00	2,00	1,96	2,04	1,96	2,00
Среднее для $E > E_{кр} \approx 10^{10} \text{ в. см}^{-1}$	2,05	2,05	2,02	2,05	2,05	2,05	1,95	2,04

В первую очередь остановимся на температурных зависимостях восприимчивости (проницаемости), снятых в слабом переменном поле при различных постоянных смещающих полях.

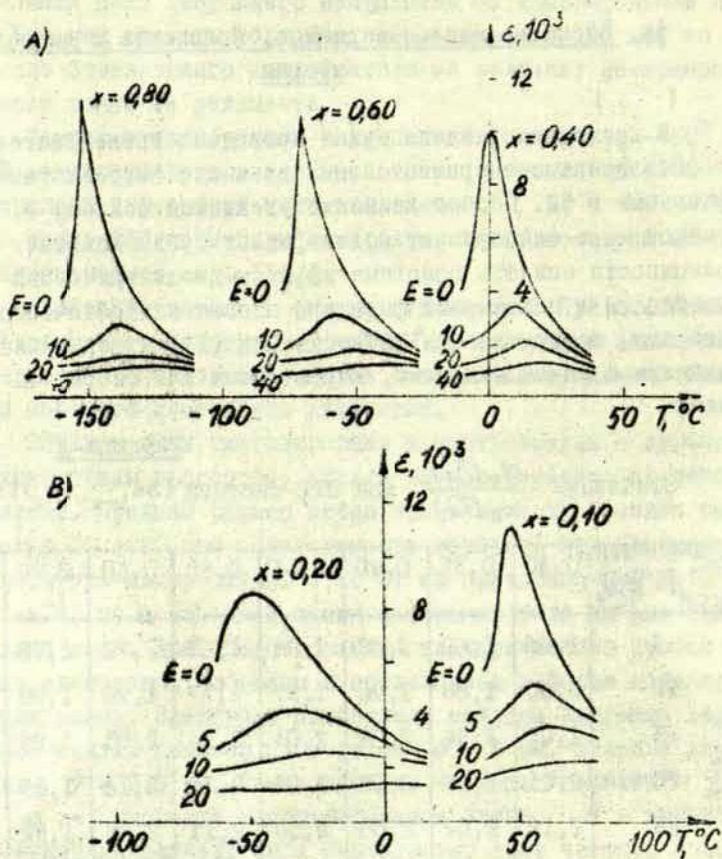


Рис.7. Температурные зависимости реверсивной проницаемости $\epsilon_2(T)$ при различных смещающих полях (E указано в кв·см $^{-1}$) для твердых растворов систем $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{TiO}_3$ (А) и $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ (В)

Из общего вида кривых на рис.7 следует, что в соответствии с выражениями (2I) и (3I) полностью подтверждается вывод о возрастании пологости температурных характеристик и сдвига максимума по мере увеличения смещающего поля E. Количественная сводка наблюдаемых эффектов содержится в таблицах I и 2 и рис.8.

Таблица 2

Отношение $\frac{\alpha_0(T_M)}{\alpha_E(T_M)}$ для СТР системы $Ba(Ti_{1-x}, Sn_x)O_3$.

E, кв·см ⁻¹	X - концентрация BaSnO ₃				
		0,10	0,12	0,15	0,20
2,5		1,27	1,35	1,45	1,27
5,0		1,65	1,76	1,94	1,74
7,5		1,87	1,88	2,14	2,02
10		2,00	2,05	2,05	2,09
12,5		2,03	2,03	2,06	2,11
15		2,12	2,09	2,10	2,14
20		2,14	2,11	2,16	2,27
25		2,19	2,15	2,20	2,32
Среднее для E > E _{кр} > 10 кв·см ⁻¹		2,09	2,10	2,10	2,19

Данные таблицы I показывают, что для СТР системы $(Ba, Sr)TiO_3$ (в дальнейшем система А) отношение $\alpha_0(T_M)/\alpha_E(T_M) = 2$, следующее из выражений (26), (27) выполняется хорошо - с точностью до $3 + 5\%$. Для СТР системы $Ba(Ti, Sn)O_3$ (в дальнейшем система В), как это видно из таблицы 2, наблюдается тенденция к некоторому превышению этого отношения - в среднем приблизительно на $9 + 10\%$. Из данных таблиц можно заметить, что для относительно слабых полей ($E < E_{кр} < 10 \text{ кв·см}^{-1}$) "закон двойки"

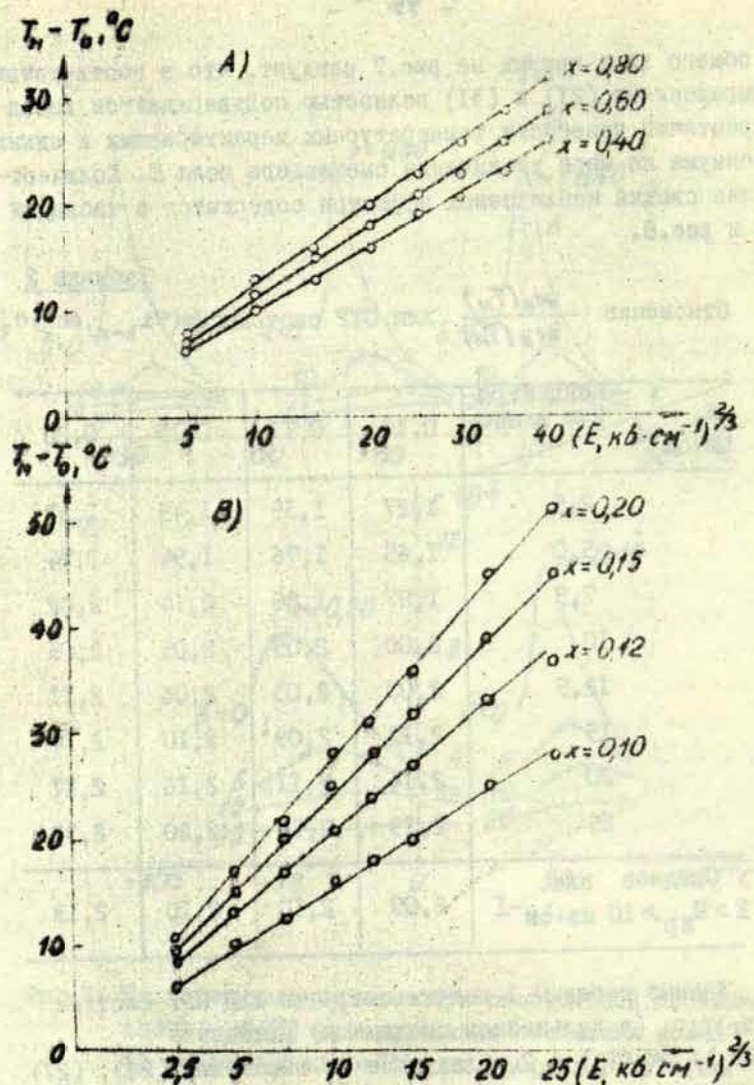
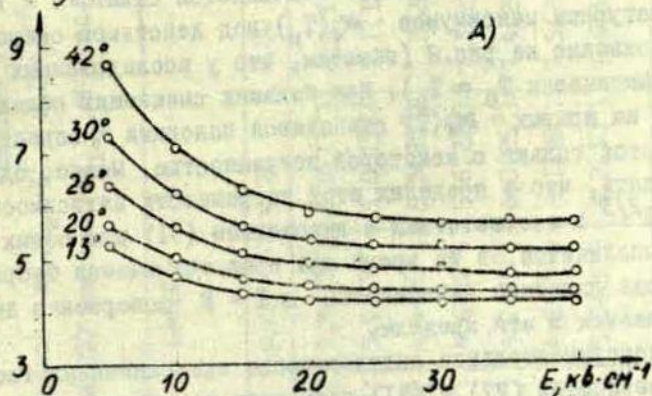


Рис. 8. Сдвиг температурных максимумов кривых $\epsilon_E(T)$ под действием сдвигающего поля E для твердых растворов систем $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ (А) и $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ (В).

$\beta, 10^{-12}$ eg. cTГCЭ



$\beta, 10^{-12}$ eg. cTГCЭ

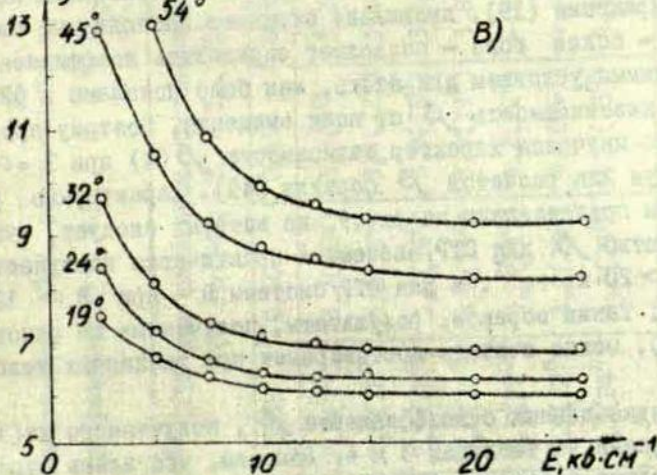


Рис. 9. Зависимость коэффициента β от смещающего поля при различных $T - T_0 = \text{const}$ для СТР $(\text{Ba}_{0,40}\text{Sr}_{0,60})\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ (A) и $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,85}\text{Sr}_{0,15})\text{O}_3$ (B)

не выполняется, что также находится в соответствии с предсказаниями теории.

Закономерность, которой подчиняется сдвиг $\Delta T = T_M - T_0$ температурных максимумов $\alpha_E(T_M)$ под действием смещающего поля показано на рис. 8 (заметим, что у исследованных нами СТР практически $T_0 \approx T_0$). При больших смещающих полях максимумы на кривых $\alpha_E(T)$ становятся пологими и определить T_M удастся только с некоторой погрешностью. Можно, однако, утверждать, что в пределах этой погрешности зависимость $\Delta T \sim E^{2/3}$ в соответствии с выражением (31) для обеих систем выполняется, в то время как предсказываемая теорией ОП I рода линейная зависимость $\Delta T \sim E$ совершенно не укладывается в эти пределы.

Экспериментальное подтверждение предсказанных теорией закономерностей (27) и (31) позволяет предполагать, что соотношение (35), которое также получено на основании исходного выражения (19), правильно отражает наблюдаемые свойства и - более того - позволяет определить коэффициент β . Необходимым условием для этого, как было показано в §2, является независимость β от поля смещения. Поэтому предварительно изучался характер зависимости $\beta(E)$ при $T = const$, используя для расчетов β формулу (45). Характерные результаты представлены на рис. 9, из которых следует, что постоянство β для СТР системы А практически наступает при $E > 20 \text{ кв} \cdot \text{см}^{-1}$, а для СТР системы В - при $E > 12,5 \text{ кв} \cdot \text{см}^{-1}$. Таким образом, результаты, полученные на основании (35), можно считать достоверными при указанных условиях.

Сводка данных о коэффициенте β , полученного из (35), представлена на таблицах 3 и 4. Заметим, что здесь отражена не только концентрационная зависимость последнего, но и его температурная зависимость, так как под действием увеличивающегося поля E точка T_M , соответствующая максимуму на кривой $\alpha_E(T)$, смещается в область более высоких температур.

Таблица 3

Коэффициент β , рассчитанный из выражения $\alpha_E^3(T_M) \cdot E^2 = 0,074\beta^{-1}$
 при различных $E > E_{кр}$ и $T > T_{кр}$ для СТР системы $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$.

E, кВ·см ⁻¹	β , 10^{-12} СГСЭ для различных концентраций x SrTiO ₃ (в скобках T _M - T ₀ , °C)							
	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,60	0,70	0,80
10	2,5(11 ⁰)	2,6(9 ⁰)	3,2(10 ⁰)	3,2(9 ⁰)	3,1(14 ⁰)	3,5(13 ⁰)	4,6(13 ⁰)	6,9(13 ⁰)
15	2,5(15 ⁰)	2,8(12 ⁰)	3,3(13 ⁰)	3,4(12 ⁰)	3,4(18 ⁰)	3,9(17 ⁰)	5,0(17 ⁰)	7,1(17 ⁰)
20	2,6(18 ⁰)	2,9(15 ⁰)	3,4(16 ⁰)	3,8(16 ⁰)	3,6(21 ⁰)	4,4(20 ⁰)	5,3(20 ⁰)	7,2(20 ⁰)
25	2,9(21 ⁰)	3,0(18 ⁰)	3,6(19 ⁰)	3,9(19 ⁰)	3,8(24 ⁰)	4,6(22 ⁰)	5,6(22 ⁰)	7,3(23 ⁰)
30	3,2(24 ⁰)	3,1(20 ⁰)	3,8(21 ⁰)	4,2(22 ⁰)	4,2(27 ⁰)	4,7(25 ⁰)	6,0(25 ⁰)	7,4(26 ⁰)
35	3,3(27 ⁰)	3,2(22 ⁰)	3,9(23 ⁰)	4,4(25 ⁰)	4,4(29 ⁰)	4,8(27 ⁰)	6,1(28 ⁰)	7,5(29 ⁰)
40	3,4(29 ⁰)	3,3(24 ⁰)	4,1(25 ⁰)	4,7(28 ⁰)	4,8(32 ⁰)	5,0(29 ⁰)	6,2(30 ⁰)	7,6(32 ⁰)

Из данных таблицы 3, в частности, следует, что β для каждого из данных составов увеличивается с температурой, а в концентрационном ряду растет по мере возрастания концентрации BaTiO_3 . Отметим, что именно такие закономерности предсказываются микроскопической теорией нелинейности на основании модели ангармонического осциллятора /29/. Таким образом, данные таблицы 3, а следовательно, и правомерность выражения (35) получают дополнительное подтверждение. Аналогичные закономерности для СТР системы В следуют из данных таблицы 4.

Таблица 4

Коэффициент β , рассчитанный из выражения $\alpha_2^3(T_M) \cdot E^2 = 0,074 \beta^{-1}$ при различных $E > E_{кр}$ и $T > T_{кр}$ для СТР системы $\text{Ba}(Ti_{1-x}, Sn_x)O_3$.

E, кв.см ⁻¹	$\beta, 10^{-12}$ СГСЭ для различных концентраций x BaSnO_3 (в скобках $T_M - T_0, ^\circ\text{C}$)			
	0,10	0,12	0,15	0,20
10	3,5 (16 ⁰)	4,8 (20 ⁰)	6,0 (25 ⁰)	8,0(28 ⁰)
12,5	3,5 (18 ⁰)	5,0 (24 ⁰)	6,1 (28 ⁰)	8,0(32 ⁰)
15	3,5 (20 ⁰)	5,1 (27 ⁰)	6,1 (32 ⁰)	8,1(36 ⁰)
20	3,6 (24 ⁰)	5,1 (33 ⁰)	6,2 (39 ⁰)	8,2(44 ⁰)
25	3,6 (28 ⁰)	5,2 (37 ⁰)	6,3 (45 ⁰)	8,3(51 ⁰)

Если на основании приведенных выше данных считать, что имеются достаточно веские доказательства о возможности использования аналитических зависимостей, полученных на основании выражения (19) для описания и анализа явлений нелинейности в неполярной фазе при $T > T_{кр}$ и $E > E_{кр}$, то можно приступить к дальнейшему, последовательному изучению температурных и концентрационных зависимостей коэффициента β и других характеристик нелинейности, используя для

Таблица 5.

Концентрация $SrTiO_3$	$\beta, 10^{-12}$ ед. СГСЭ при $T-T_0 = 30^\circ C$	$\frac{d\beta}{dT}, 10^{-12}$ ед. СГСЭ. $^\circ C^{-1}$
0,30	4,0	0,10
0,35	3,5	0,05
0,40	4,2	0,04
0,45	4,7	0,06
0,50	4,5	0,07
0,60	5,0	0,05
0,70	5,7	0,05
0,80	8,0	0,09

Среднее $\frac{d\beta}{dT} = 0,06$

Таблица 6

Концентрация $BaSnO_3$	$\beta, 10^{-12}$ ед. СГСЭ при $T-T_0 = 30^\circ C$	$\frac{d\beta}{dT}, 10^{-12}$ ед. СГСЭ. $^\circ C^{-1}$
0,10	5,0	0,13
0,12	6,1	0,11
0,15	6,6	0,11
0,20	8,5	0,10

этой цели экспериментальные данные о реверсивной восприимчивости (проницаемости). Эти данные при дальнейшем использовании выражений (45), а также (54) и (55), как будет показано ниже, позволяют провести исчерпывающий анализ, интересующих нас явлений.

Типичные характеристики реверсивной восприимчивости $\alpha_T(E)$ при различных $T > T_{кр}$ показаны на рис. 10. Хорошо видно, как с повышением температуры уменьшается перепад между величиной α_T при $E = 0$ и $\alpha_T(E)$ при сильном поле, когда наблюдается насыщение.

Формула (45) позволяет по данным реверсивных характеристик определить β для любого СТР в достаточно широком интервале температур $T - T_0$. Характеристики $\beta(T)$ для различных составов обеих систем А и В показаны на рис. 11 (характеристики, естественно, сняты в области, где β не зависит от E). Хорошо видно, что температурные зависимости $\beta(T)$ для составов системы А близки к линейным, в то время как для составов системы В наблюдается некоторое отступление от линейности. Данные о концентрационной зависимости $\beta(x)$ и соответствующего среднего температурного коэффициента $\frac{d\beta}{dT}$ для исследованных систем приведены в таблицах 5 и 6. В отношении зависимости $\beta(x)$ для обеих систем подтверждаются результаты, полученные ранее на основании расчетов β из формулы (35): с ростом концентрации второго компонента β монотонно увеличивается.

Теоретический и практический интерес представляют не только концентрационные и температурные зависимости коэффициента β , но и фактора нелинейности N . Данные об изотермической нелинейности $N_T(E)$ могут быть получены путем дифференцирования реверсивных характеристик $\alpha_T(E)$ и дальнейшего использования выражения (47) (в нашей работе это осуществлялось при помощи ЭВМ). На рис. 12 отчетливо видно, что $N_T(E)$ проходит через максимум N_m , который заметно понижается и сдвигается в сторону сильных полей при повышении температуры. На достаточном удалении от температуры ФП выполняется предсказываемое теорией соотноше-

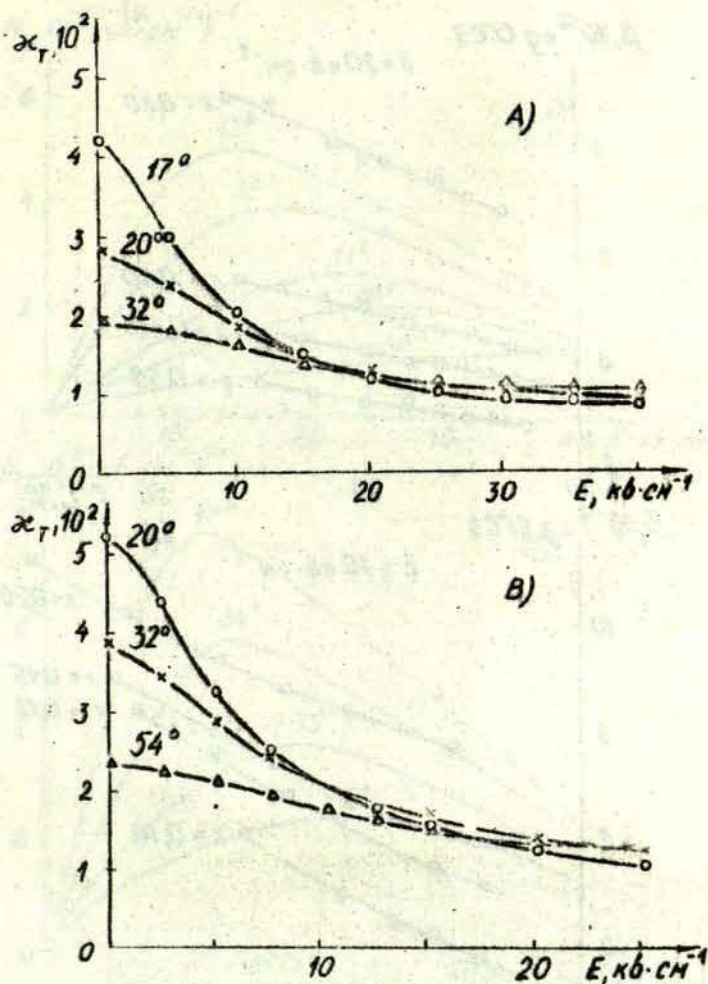


Рис.10. Зависимости реверсивной восприимчивости от смещающего поля при различных $T - T_0 = \text{const}$ для СТР $(\text{Ba}_{0,40}\text{Sr}_{0,60})\text{TiO}_3$ (А) и $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})\text{O}_3$ (В)

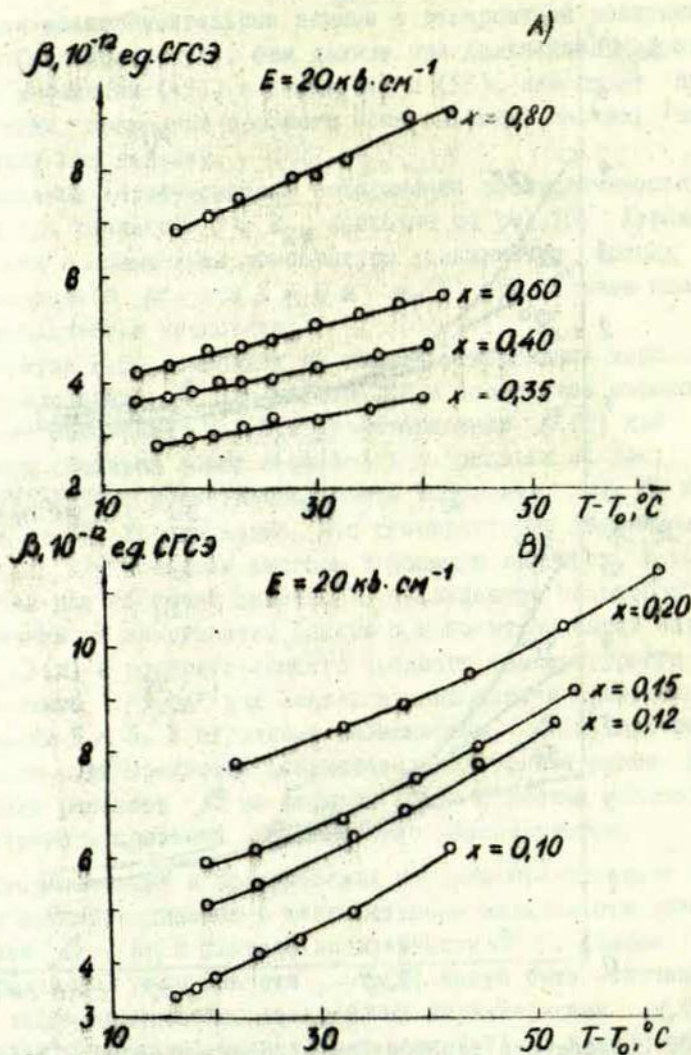


Рис. II. Температурные зависимости коэффициента β при $T > T_{\text{кр}}$ и $E = \text{const} > E_{\text{кр}}$ для различных концентраций компонентов в системах $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ (А) и $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ (В)

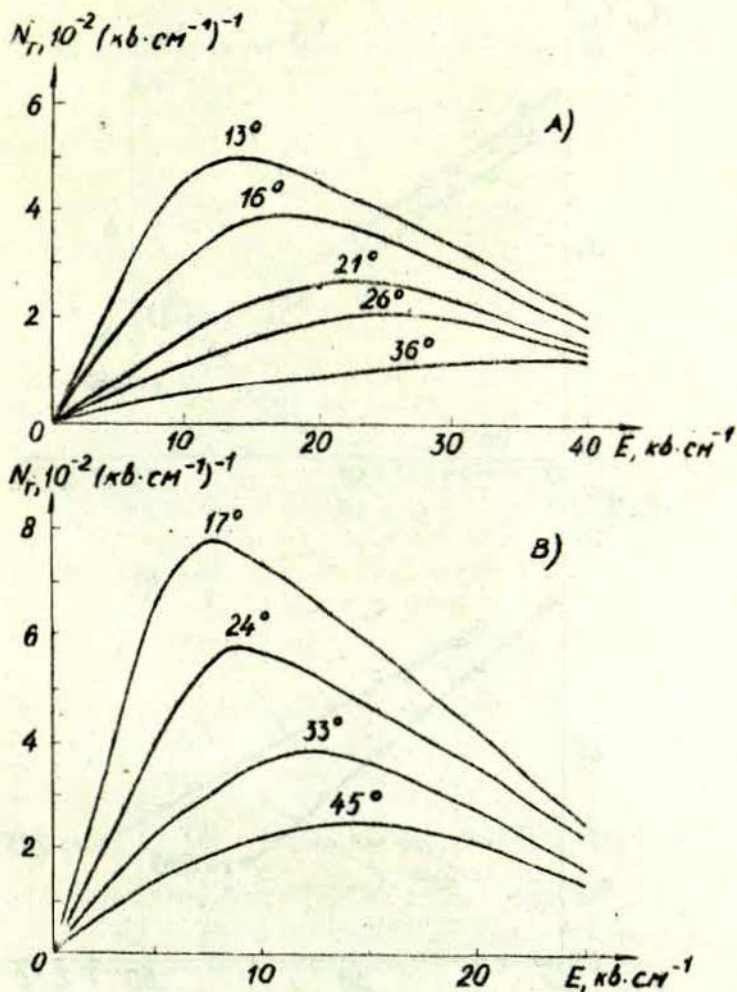


Рис. 12. Зависимости фактора изотермической нелинейности от смещающего поля при различных $T - T_0 = \text{const}$, полученные путем обработки данных $\chi_T(E)$ для СТР $(\text{Ba}_{0,60}, \text{Sr}_{0,40})\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ (А) и $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,88}, \text{Sn}_{0,12})\text{O}_3$ (В)

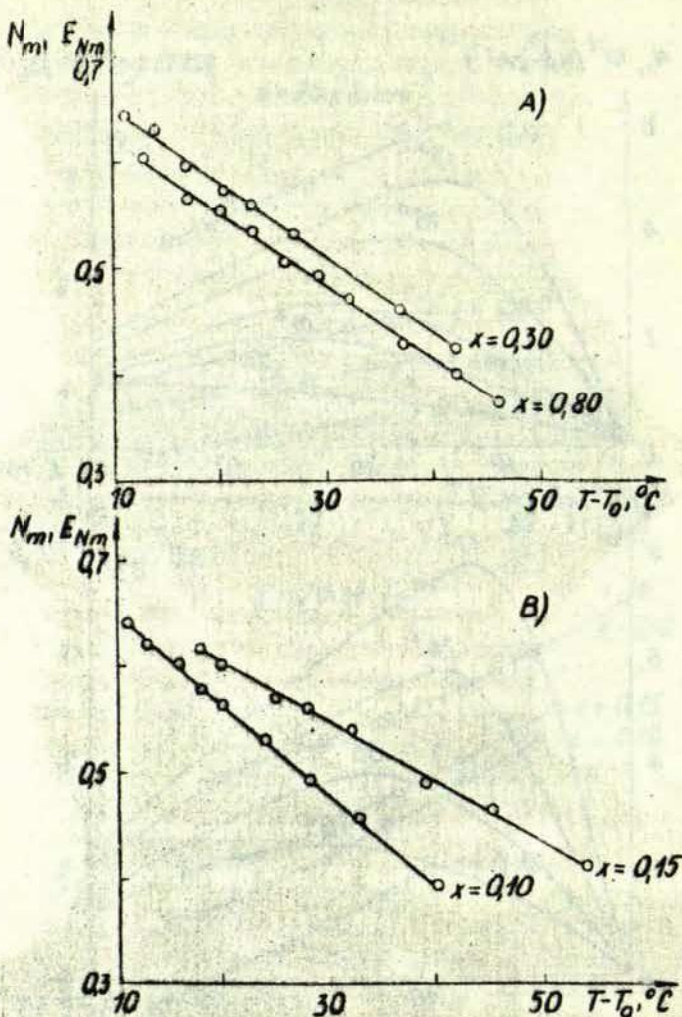


Рис. 13. Зависимости произведения $N_m \cdot E_{Nm}$ от температуры (по данным кривых типа рис.12) для систем $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{TiO}_3$ (А) и $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ (В)

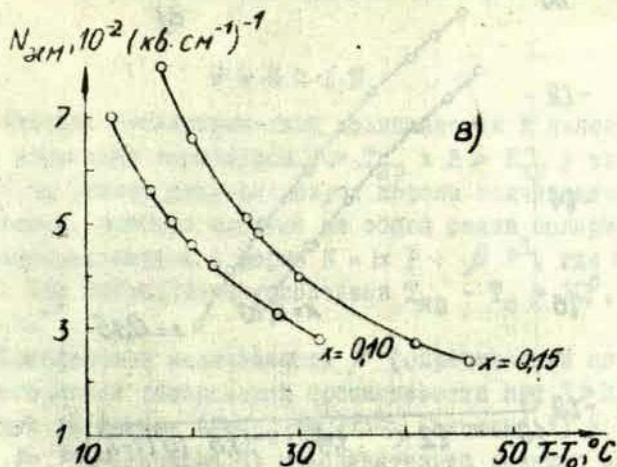
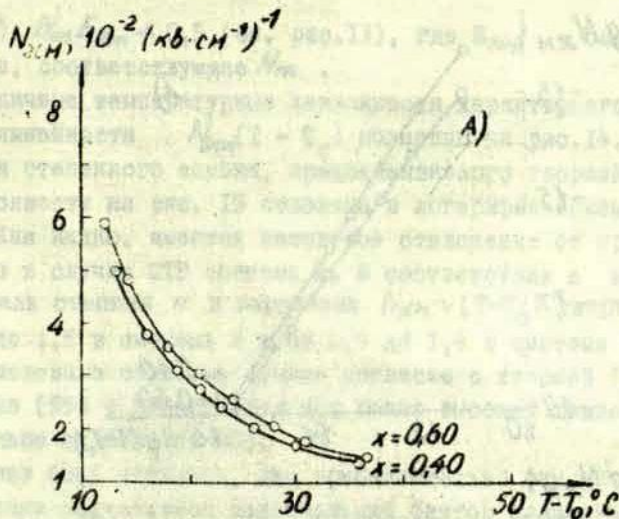


Рис. 14. Температурные зависимости характерного фактора нелинейности при $T > T_{кр}$ и различных концентрациях компонентов для систем $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$ (А) и $Ba(Ti_{1-x}, Sn_x)O_3$ (В).

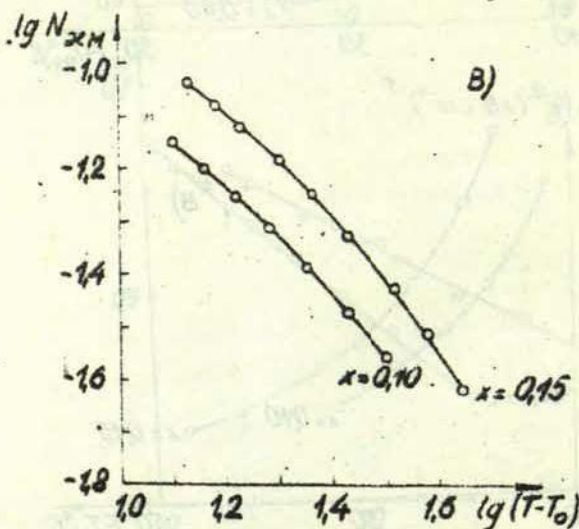
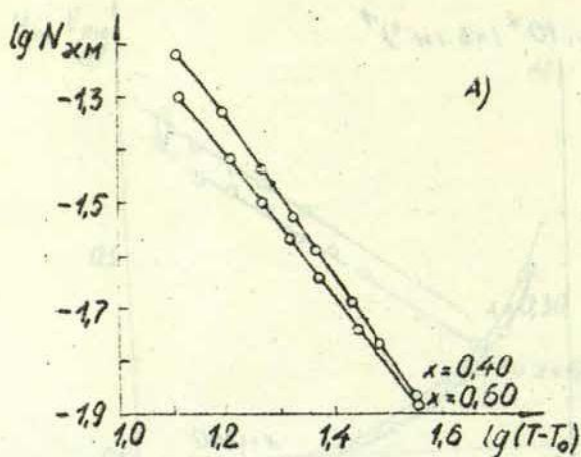


Рис.15. Температурные зависимости характерного фактора нелинейности (показанные на рис.14), отложенные в логарифмическом масштабе

ние (54): $N_m E_{Nm} < 0,5$ (см. рис.13), где E_{Nm} - смещающее поле, соответствующее N_m .

Типичные температурные зависимости характерного фактора нелинейности $N_{xM}(T - T_0)$ показаны на рис.14. Для проверки степенного закона, предсказываемого теорией, те же зависимости на рис. 15 отложены в логарифмическом масштабе. Как видно, имеется некоторое отклонение от прямой, особенно в случае СТР системы В. В соответствии с этим показатель степени n в выражении $N_{xM} \sim (T - T_0)^{-n}$ варьирует от 1,0 до 1,5 в системе А и от 0,9 до 1,4 в системе В. Как и следовало ожидать, лучшее согласие с теорией (см. выражение (55)) наблюдается при более высоких температурах (дальше от области ФП).

Может быть показано, что приблизительно тем же закономерностям подчиняется максимальный фактор нелинейности N_m .

ВЫВОДЫ

1. Явления диэлектрической нелинейности в неполярной фазе при значениях параметров $T > T_{кр}$ и $E > E_{кр}$ у твердых растворов на основе титаната бария хорошо подчиняются закономерностям, которые следуют из общей связи поляризации и поля, представленной в форме $E = \alpha P + \beta P^3$, где $\alpha > 0$ и $\beta > 0$. Для исследованных составов $T_{кр} - T_0 > 10^0$, $E_{кр} > 10$ кв.см⁻¹.

2. Коэффициент нелинейности β (определенный по данным характеристик реверсивной проницаемости при $E > E_{кр}$) для твердых растворов $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ (система А) и $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ (система В) приблизительно линейно возрастает по мере увеличения концентрации второго компонента (x) и его значение, определенное при $T = T_0 + 30^\circ C$ изменяется в пределах $(4 + 8) \cdot 10^{-12}$ ед.СГСЭ для системы А ($x = 0,3 + 0,8$) и в пределах $(5 + 8,5) \cdot 10^{-12}$ ед.СГСЭ для системы В ($x = 0,1 + 0,2$).

3. Установлено, что величина β для каждого из твердых растворов в отдельности практически не зависит от смещающего поля, если $E > E_{кр}$. При выполнении последнего условия β приблизительно линейно зависит от температуры, если $T > T_{кр}$. Среднее значение температурного коэффициента $\frac{d\beta}{dT} = 0,06 \cdot 10^{-12}$ ед. СГСЭ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ для системы А и $0,11 \cdot 10^{-12}$ ед. СГСЭ $^{\circ}\text{C}^{-1}$ для системы В.

4. Получение однозначных данных для коэффициента β возможно только при условиях, сформулированных в §1 (отр. 55).

5. Установлено, что характерный фактор нелинейности $N_{нлм}$ (близкий к максимальному - N_m) в зависимости от температуры изменяется приблизительно по степенному закону $N_{нлм} \sim (T - T_0)^{-n}$, где $n = 1,0 \pm 1,5$ в системе А и $n = 0,9 \pm 1,4$ в системе В.

ЛИТЕРАТУРА

1. Devonshire A.F., Theory of barium titanate. Part.1. - "Philos.Mag.", 1949, v.40, N.309, p. 1040-1063.
Theory of barium titanate. Part.2. - "Philos.Mag.", 1951, v.42, N. 333, p. 1065-1079.
Theory of ferroelectrics. - "Advances Phys.", 1954, v.3, N 10, p. 85-130.
2. Гинзбург В.Д. Теория сегнетоэлектрических явлений. - "Успехи физических наук", 1949, т. 38, вып. 4, с 499 - 525 с ил.
3. Künzig W., Maikoff N. Der Einfluss elektrischer Felder auf das dielektrische Verhalten von Bariumtitanat - Einkristallen. - "Helv.Phys.Acta", 1951, v.24, fasc. 4, p.329.
4. Drougard M.E., Landauer R., Young D.R. Dielectric Behavior of Barium Titanate in the Paraelectric State. - "Phys.Rev.", 1955, v.98, N 4, p.1010-1014.

5. Mayerhofer D. Transition in the Ferroelectric State in Barium Titanate. - "Phys.Rev.", 1958, v.112, N 2, p. 413-423.
6. Triebwasser S. Free energy, internal fields and ionic polarizabilities in BaTiO_3 . - "Phys.and Chem.Solids", 1957, v.3, N 1, p. 53-62.
7. Triebwasser S. Space Charge Fields in BaTiO_3 . - "Phys. Rev.", 1960, v.118, N 1, p. 100-105.
8. Stern E., Lurio A. Dielectric Properties of BaTiO_3 single Crystals in the Paraelectric State from 1 kc/sec to 2000 Mc/sec. - "Phys.Rev.", v.123, N 1, p. 117-125.
9. Czacmarek F., Pietrzak I. Electric Permittivity of AC Biased mono- and polycrystalline BaTiO_3 above the Curie Point. - "Acta Physica Polonica", 1965, v.27, fasc. 2, p. 335-342.
10. Kulwicki B.M. Critical Electric Field in BaTiO_3 . - "J.Appl.Phys.", 1969, v.40, N 8, p. 3118-3120.
11. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., "Мир", 1965, 555 с. с ил.
12. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. М., "Наука", 1968.
13. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., "Наука", 1971, с. 32.
14. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, "Зинатне", 1971.
15. Сонин А.С., Струков Б.А. Введение в сегнетоэлектричество. М., "Высшая школа", 1970, 272 с. с ил.
16. Вул Б.М. О нелинейных свойствах сегнетоэлектриков. - "Известия АН СССР. Сер.физ.", 1957, т.21, № 3, с. 379-381 с ил.

17. Кириллов В.В., Исупов В.А. Исследование зависимости реверсивной диэлектрической проницаемости от напряжения поля в поликристаллическом BaTiO_3 и твердых растворах $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ выше температуры Кюри. - "Известия АН СССР. Сер. физ.", 1967, т.31, № II, с. 1835-1838 с ил.
18. Кириллов В.В., Головщикова Г.И., Исупов В.А. Исследование диэлектрической поляризации BaTiO_3 и $(\text{Ba}_x, \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ в импульсных полях в параэлектрической фазе. - "Известия АН СССР. Сер. физ.", 1969, т. 33, № 7, с. 1170-1172 с ил.
19. Турик А.В., Конаров В.Д., Чернышев К.Р. Исследование диэлектрических свойств некоторых типов химически чистой керамики BaTiO_3 . - "Электронная техника. Материалы", 1969, сер. I4, вып.4(20), с.12-20 с ил.
20. Вербицкая Т.Н., Федотова В.Т., Черкудинов А.С. и др. Исследование диэлектрической проницаемости и потерь сегнетокерамики в параэлектрической фазе. - "Известия АН СССР. Сер. физ.", 1969, т.33, № 7, с.1176-1179 с ил.
21. Турик А.В., Сидоренко Е.Н., Жестков В.Ф. и др. Влияние постоянного электрического поля на диэлектрические свойства поликристаллического BaTiO_3 . - "Известия высших учебных заведений. Физика", 1972, № 10, с. 122-124 с ил.
22. Звиргед Д.А., Фрицберг В.Я. Микроскопическое исследование неоднородности сегнетокерамики методом индикации фазового перехода в поликристаллах. - "Физика и химия твердого тела", т.3, М., Изд-во НИИТЭХИМ, 1973.
23. Вако В.Г. О фазовых переходах типа смещения в сегнетоэлектриках. - "Журнал экспериментальной и теоретической физики", 1968, т.54, вып.3, с.910-926 с ил.

24. Вако В.Г., Галицкий В.М., Ларкин А.И. Тепловые колебания и эффект Мессобауэра в области фазового перехода в сегнетоэлектриках. - "Журнал экспериментальной и теоретической физики", 1968, т.54, вып.4, с. II72-II82 с ил.
25. Вако В.Г. Корреляционные эффекты при фазовых переходах типа смещения в сегнетоэлектриках. - "Журнал экспериментальной и теоретической физики", 1970, т.58, вып.1, с. 296-308 с ил.
26. Graham H.C., Tallan N.M., Mozdiyashi K.S. Electrical Properties of High-Purity Polycrystalline Barium Titanate. - "Journal of American Ceramic Society, 1971, v.54, № 11, с. 548-553.
27. Фрицберг В.Я., Борман К.Я. Исследование спонтанной деформации и поляризации при фазовых переходах в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита. (См. настоящий сборник).
28. Merz W.J. Double hysteresis loop of $BaTiO_3$ at the Curie point. - "Phys. Rev.", 1953, v.91, N 3, p. 513-517.
29. 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. 7-21.
30. Балагуров Б.Я., Гейликман М.Б. Дисперсия диэлектрической нелинейности в сегнетоэлектриках типа смещения. - "Физика твердого тела", 1972, т.14, № 8, с 2362-1368 с ил.
31. Пурины В.Х., Фрицберг В.Я. Исследование электрострикции в неполярной фазе у сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита. (См. настоящий сборник).

32. Свияков Е.В., Флёрова С.Л., Гаврилишина А.И., Астренина Е.А. Влияние одномерных механических напряжений на индуцирование фазового перехода в керамике $BaTiO_3$. - "Физика твердого тела", 1973, т.15, вып.4, с.1239.
33. Брок А.Я., Фрицберг В.Я., Такере З.А. и др. Экспериментальная проверка выполнения обобщенного закона Кюри-Вейсса в системе твердых растворов со структурой перовскита. (См. настоящий сборник).
34. Кириллов В.В., Исупов В.А. Анизотропия диэлектрической поляризации кубической параэлектрической фазы перовскитовых сегнетоэлектриков. - "Физика твердого тела", 1973, т.15, вып.8, с. 2502-2504.
35. Johnson K.M. Variation of Dielectric constant with Voltage in Ferroelectrics and its Application to Parametric Devices. - "J.Appl.Phys.", 1962, v.33, № 9, p. 2826-2831.
36. Бербицкая Т.Н., Иванов И.В., Морозов Н.А. Диэлектрические и нелинейные свойства в СВЧ диапазоне поликристаллических твердых растворов на основе $BaTiO_3$. - "Физика твердого тела", 1970, т.12, вып.5, с. 1578- 1580 с ил.
37. Von Hegenbarth E. Die Feldstärkeabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von $SrTiO_3$ - Einkristallen im Temperaturbereich von 15 bis $80^\circ K$. - "Phys. stat. sol", 1964, v. 6. p. 333 - 336.

В.Я.Фрицберг, К.Я.Борман

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОНТАННОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ПОЛЯРИЗАЦИИ
ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

В В Е Д Е Н И Е

В течение первых лет исследований перовскитовых сегнетоэлектриков было установлено, что фазовые переходы (ФП) этих веществ сопровождаются значительной спонтанной деформацией, которая сравнительно легко фиксируется dilatометром средней чувствительности /1,2/. Таким образом, в руках исследователей оказалось эффективное средство для изучения кинетики сегнетоэлектрических ФП.

Особенное значение dilatометрические измерения приобретают при исследовании последовательностей (систем) сегнетоэлектрических твердых растворов (СТР), где обычно даже небольшое изменение концентрации компонентов влечет за собой сильное изменение параметров ФП.

В настоящей работе проводились исследования характера сегнетоэлектрических фазовых переходов (СЭФП) в следующих системах твердых растворов: 1 - $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$; 2 - $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$; 3 - $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$; 4 - $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$; 5 - $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$; 6 - $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Ni})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$; 7 - $\text{Pb}[(\text{Mg}, \text{Zn})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]_03$.

Все исследованные образцы СТР - поликристаллические.

Если воспользоваться общей формулой ABO_3 , принятой для окисных перовскитов, то легко заметить, что в системах 1-3 замещение ионов проводится в подрешетке А, а в системах 4-7, соответственно, в подрешетке В.

Многие свойства систем 1-6 были открыты и впервые исследованы в период 1950-1960 г.г. Смоленским и сотрудниками

ми /3-7/.*) Тогда же была показана большая информативная ценность dilatометрических измерений.

На основании предыдущих исследований была создана некоторая условная классификация СТР по характеру их СЭФП: системы 1-3 обычно принято относить к СТР с четким ФП, системы 4-5 - к средне размытым и систему 6 - к СТР с очень размытым ФП. В основе такого подразделения лежит общий вид кривых диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$. Более строгие количественные критерии степени размытия были сформулированы в работах /14,25/.

Дальнейшее развитие идей, изложенных в указанных работах (см. §2), позволяет прийти к выводу, что для ряда систем СТР достаточно уверенная оценка степени размытия ФП может быть проведена на основании dilatометрических измерений. Это побудило авторов провести настоящую работу, в которой используется более совершенная измерительная техника в совокупности с вычислениями на ЭВМ, необходимыми для нелинейной экстраполяции экспериментальных кривых. Интерпретация результатов проводится на основе теории размытых ФП /14,25/.

В ходе работы для систем 1-5 на основании dilatометрических измерений были установлены концентрационные зависимости оледующих величин, характеризующих переход из тетрагональной фазы в кубическую:

- 1) температуры перехода - T_c ;
- 2) приведенного (путем экстраполяции) к температуре $T = T_c$ скачка линейной спонтанной деформации -
$$-\frac{\Delta l_0}{l}$$
;
- 3) приведенного (путем экстраполяции) к $T = T_c$ скачка коэффициента линейного термического расширения $\Delta \alpha_c$;
- 4) "аномальной" части экстремума коэффициента линей-

*) Более полную библиографию по указанным СТР можно найти, например, в /9/.

ного термического расширения - $\alpha'_{\text{ан}}(T_c)$.

Наличие данных, указанных в 2) и 4), позволило путем расчета определить концентрационную зависимость величины размытия ξ и впервые составить четкое представление о влиянии замены ионов в подрешетках А и В на кинетику ФП. Далее, с привлечением некоторых дополнительных данных, удалось определить концентрационную зависимость объема элементарной области ФП $V_{\text{эо}}$ и величины приведенного к $T = T_c$ скачка спонтанной поляризации P_{sc} .

Полученные данные легли в основу для некоторых выводов о влиянии замещения катионов на характер ФП в системах СТР.

Отметим, что указанную программу для систем I-5 удалось осуществить почти полностью за исключением составов с большой концентрацией PbTiO_3 . В системах 6-7 эффекты спонтанной деформации оказались слишком малы и сам ФП слишком размыт для получения уверенных результатов.

В работе /13/ нами уже приводились некоторые данные дилатометрического исследования системы $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$. В настоящей работе сообщаются дополнительные результаты.

§1. Связь термического расширения образца с температурной зависимостью параметров элементарной ячейки

Для уточнения информативной ценности дилатометрических измерений первоначально целесообразно сравнить информацию, получаемую методом дилатометрии и методом рентгеноструктурного анализа.

На рис. I дана температурная зависимость параметров элементарной ячейки BaTiO_3 , полученная Кэем и Вусденом /8/. Наше обращение к этой работе связано не только с ее высоким (для того времени) уровнем, а прежде всего с тем, что работы подобного рода в литературе крайне малочисленны. Поэтому несмотря на то, что работа /8/ была опубликована в

1949 году, указанный рисунок можно встретить во всех монографиях, посвященных сегнетоэлектричеству.

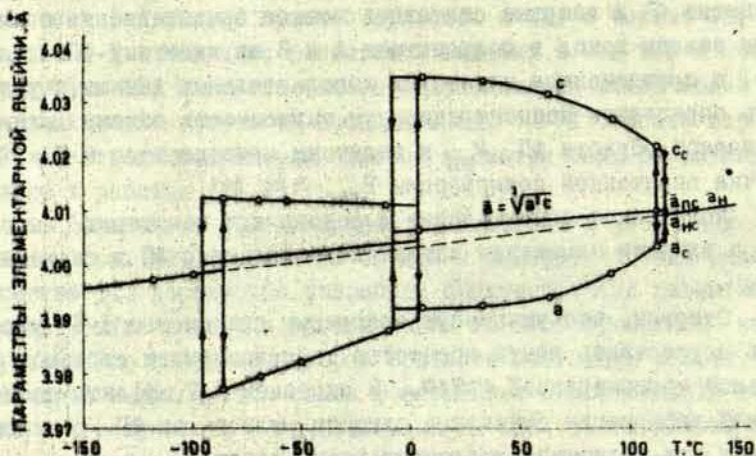


Рис. 1. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки BaTiO_3 (по Кэю и Вусдену /8/)

Необходимо иметь в виду, что для исследования температурной зависимости параметров ячейки при ФП в перовскитах рентгеновским методом необходима специальная высокоточная аппаратура, обеспечивающая не только надлежащее экспонирование образца, но и длительное поддержание заданной температуры в широком интервале с точностью не менее $\pm 0,05^\circ\text{C}$ без заметного градиента на образце. Кроме того, вблизи ФП наблюдаются своеобразные критические явления, указывающие на сложность механизма реального ФП. Эти эффекты не нашли отражения в работе /8/ и впервые более подробно были исследованы Кенцигом /11/.

В СТР на пути рентгенографического исследования ФП возникает дополнительные трудности - значительно снижается интенсивность рефлексов более высоких порядков, при малой тетрагональности ячейки происходит перекрытие дифракционных максимумов, по которым определяются значения парамет-

ров ячейки, область критических явлений вблизи ФП, где температурный ход параметров a и c сильно вуализуется, заметно возрастает. Все это ограничивает возможности применения рентгеноструктурного анализа для исследования характера ФП в СТР.

Возвращаясь к рис. I отметим, что к приведенным данным следует отнестись критически. Во-первых, результаты, последующих дилатометрических измерений, например, работы /2/, а также настоящей работы, не подтверждают наличие положительных скачков деформации при ФП, имеющих место при температуре $+5^{\circ}\text{C}$ и -90°C , а свидетельствуют об их отрицательном знаке. Во-вторых, Иохо /10/, проводивший исследование высокотемпературного ФП в BaTiO_3 ($T_c = 120^{\circ}\text{C}$) усовершенствованным рентгеноструктурным методом в 1964 г. установил величину скачка объемной деформации $\frac{\Delta V_c}{V} = \frac{0,039}{64} = 6,1 \cdot 10^{-4}$, что почти в два раза отличается от данных работы /8/.

Следует подчеркнуть важную закономерность, хорошо видимую на рис. I и подтверждаемую рентгеновскими исследованиями ряда других перовскитов /12/. Это плавное, монотонное изменение параметров ячейки в пределах данной фазы, которое, в частности, распространяется и на усредненный параметр ячейки в полярной фазе

$$\bar{a}_n = \sqrt[3]{V_{яч}} = \sqrt[3]{a^2 c} \quad (1)$$

Экстраполяция зависимости $a_n(T)$ к температуре T_c позволяет определить скачок усредненной спонтанной деформации $\Delta \bar{a} = \bar{a}_{пс} - a_{нс}$. Так, например, для BaTiO_3 , где такая экстраполяция может быть проведена вполне уверенно, используя данные /10/, имеем $\Delta \bar{a} = 8,1 \cdot 10^{-4}$ Å.

Для наших целей важно установить, каким образом скачок усредненного параметра ячейки связан со скачком спонтанной деформации макроскопического образца. Относительная объемная деформация домена, состоящего из N ячеек, должна по величине совпадать с объемной деформацией отдельной ячейки

$$\left(\frac{\Delta V_c}{V}\right)_{\text{дом}} - \left(\frac{\Delta V_c}{V}\right)_{\text{жч}} = \frac{a_c^2 c_c - a_{nc}^3}{a_{nc}^3} \quad (2)$$

Далее, если принять, что изменение объема отдельных доменов в кристалле происходит беспрепятственно и оно не связано с изменением "междоменного" пространства (в поликристаллах, кроме того, с изменением "межкристаллитного" пространства), то выражение (2) должно быть пригодно для описания относительной объемной деформации всего образца^{*}). В поликристаллических образцах, лишенных текстуры, хаотическое распределение полярных осей доменов должно привести к одинаковой линейной относительной деформации $\frac{\Delta l_c}{l}$ образца в любом направлении.

Имея ввиду относительную объемную деформацию всего образца, выражение (2) можно переписать в форме

$$\frac{\Delta V_c}{V} = 2 \frac{a_c - a_{nc}}{a_{nc}} + \frac{c_c - a_{nc}}{a_{nc}} \quad (3)$$

или

$$\frac{\Delta V_c}{V} = 3 \frac{2a_c + c_c - a_{nc}}{3 a_{nc}} \quad (4)$$

Далее, учитывая, что $c - a \ll a$, преобразуем выражение (I)

$$\bar{a}_n = a \sqrt{1 + \frac{c-a}{a}} \approx a \left(1 + \frac{1}{2} \frac{c-a}{a}\right) = \frac{2a+c}{2} \quad (5)$$

Принимая во внимание малость относительной деформации, оправедиво соотношение

^{*}) Такое допущение, очевидно, справедливо для всех СТР исследованных в настоящей работе, кроме составов с большой концентрацией $PbTiO_3$ ($x > 80$ мол.%), где тетрагональность ячейки превышает некоторую критическую величину. Образцы таких СТР после нескольких циклов нагрева с прохождением через T_c механически разрушались.

$$\frac{\Delta l_c}{V} \approx 3 \frac{\Delta l_c}{l} \quad (6)$$

и поэтому вместо (4) с учетом (5), для температуры T_c имеем

$$\frac{\bar{\alpha}_{nc} - \alpha_{nc}}{\alpha_{nc}} \approx \frac{\Delta l_c}{l} \quad (7)$$

Последнее выражение показывает искомую связь между изменением параметров ячейки и полной спонтанной деформацией макроскопического образца.

Для правильной интерпретации выражения (7) следует иметь в виду, что измеряемый в опыте температурный ход деформации макроскопического образца отличается от спонтанной деформации отдельной ячейки, образующей вместе с группой других ячеек элементарную область перехода. Согласно представлениям теории размытых фазовых переходов [14, 25] в сегнетоэлектриках типа BaTiO_3 , испытывающих ФП I рода, этот ФП происходит скачком, то есть, имеет точечный характер, только в микроскопических областях - элементарных областях перехода, - имеющих объем порядка $10^{-19} + 10^{-18} \text{ см}^3$. В то же время макроскопические характеристики, какими, например, являются кривые термического расширения $\frac{\Delta l}{l}(T)$, снятые в области ФП, отражают макроскопический процесс перехода, растянутый в интервале температур в связи с эффектом, как динамического, так и статистического сосуществования фаз. Таким образом, ФП макроскопического образца не является скачкообразным: на кривой $\frac{\Delta l}{l}(T)$ вместо скачка наблюдается более или менее крутой участок с точкой перегиба (рис. 2). Температурная область, занимаемая этим участком, условно может быть названа "областью перехода". Точку перегиба естественно отождествить с температурой T_c .

Следует отметить, что плавный монотонный характер кривой $\frac{\Delta l}{l}(T)$ вне области ФП, отражающий, согласно (5), соответствующий температурный ход усредненного параметра ячейки $\bar{\alpha}_{II}(T)$, позволяет при выполнении определенных условий (см. §3) провести нелинейную экстраполяцию кривой

$\frac{\Delta l}{l}(T)$ к температуре T_c как со стороны полярной, так и неполярной фазы (рис.2). Таким образом, область ФП как бы стягивается в одну точку и заменяется "приведенным" (идеализированным) скачком $\frac{\Delta V_c}{V}$. Именно этот скачок имеется в виду в выражении (7).

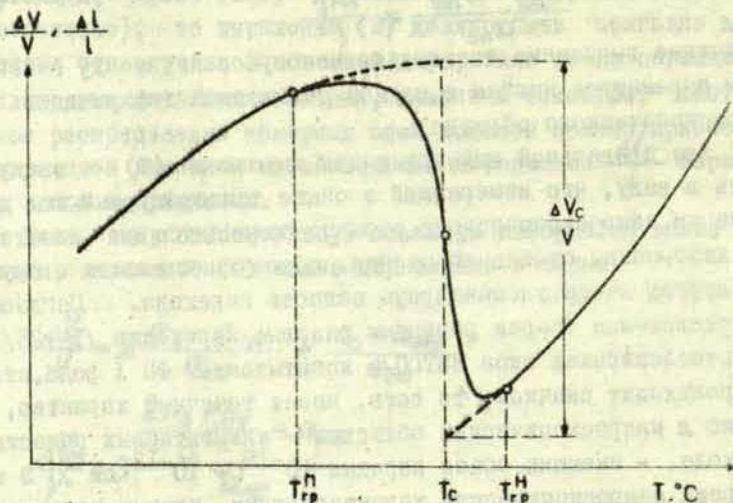


Рис.2. Общий вид температурной зависимости относительного объемного (или линейного) термического расширения; $T_{гр}^П$ и $T_{гр}^Н$ - исходные точки экстраполяции из области полярной и неполярной фазы, соответственно

Правомерность указанной операции и её практическое значение могут легко быть показаны на примере титаната бария. Действительно, на хороших поликристаллических образцах методом экстраполяции dilatометрических измерений нами получено $1/16/ \frac{\Delta l}{l} = 2,08 \cdot 10^{-4}$ или согласно (6), $\frac{\Delta V_c}{V} = 6,24 \cdot 10^{-4}$, что в пределах погрешности хорошо совпадает с рентгеноструктурными данными работы /10/ $\frac{\Delta V_c}{V} = 6,1 \cdot 10^{-4}$.

Ниже будет показано (см. §2), что сопоставление макроскопического параметра перехода - аномальной части коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) $\alpha_{ан}^l(T_c)$ - с величиной приведенного скачка спонтанной деформации $\frac{\Delta c}{l}$ дает возможность на основании теории размытых ФП количественно оценить степень размытия исследуемого ФП, и таким образом решить важную задачу о нахождении зависимости характера ФП от состава в системах СТР.

Принимая во внимание (5) легко получить выражение, связывающее коэффициенты линейного термического расширения (КЛТР) параметров ячейки.

Действительно, КЛТР усредненного параметра элементарной ячейки $\bar{\alpha}$ имеет общий вид

$$\bar{\alpha}(T) = \frac{1}{\bar{a}} \cdot \frac{d\bar{a}}{dT} = \frac{1}{2a+c} \left(2 \frac{da}{dT} + \frac{dc}{dT} \right) \quad (8)$$

и с учетом того, что $\alpha \approx c \approx \bar{a}$, получаем для ячейки в полярной (тетрагональной) фазе

$$\bar{\alpha}_n = \frac{1}{3} (2\alpha_a + \alpha_c) \quad (9)$$

и в неполярной (кубической) фазе

$$\bar{\alpha}_n = \alpha_n \quad (10)$$

Ввиду приведенных выше соображений относительно связи изменения усредненного параметра ячейки $\Delta \bar{a}(T)$ с макроскопической характеристикой $\Delta l(T)$, частный случай которой отражен в выражении (7), КЛТР усредненного параметра ячейки (8) в хорошем приближении должен быть равен КЛТР поликристаллического образца

$$\bar{\alpha}(T) = \alpha^l(T) = \frac{1}{l} \cdot \frac{dl(T)}{dT} \quad (11)$$

Коэффициенты линейного и объемного расширения связаны обычным образом, где α - объемный КТР:

$$\alpha = 3\alpha^l \quad (12)$$

Комментируя выражения (9) и (10), следует отметить, что коэффициенты α_a , α_c и α_n , относящиеся к параметрам элементарной ячейки для исследуемых нами веществ имеют одинаковый порядок величины, однако $\alpha_c < 0$. Поэтому на кривых "макроскопических" $\alpha(T)$ всегда ветвь $\alpha_{II}(T)$ проходит ниже чем $\alpha_{II}(T)$ (см. §4).

В заключении раздела, резюмируя сказанное, отметим, что зависимость $\frac{\Delta l}{l}(T)$, определяемая при помощи dilatометра на поликристаллическом образце в хорошем приближении отражает поведение усредненного параметра ячейки $\bar{a}(T)$ и позволяет определить:

- 1) температуру T_c - по точке перегиба на кривой $\frac{\Delta l}{l}(T)$ или по точке экстремума на кривой $\alpha'(T)$, получаемой из первой путем дифференцирования;
- 2) знак линейной или объемной деформации;
- 3) величину скачка $\frac{\Delta l_c}{l}$, если выполняются условия, необходимые для уверенной экстраполяции кривой $\frac{\Delta l}{l}(T)$ к точке $T = T_c$ со стороны тетрагональной фазы и кубической фазы соответственно;
- 4) величину скачка $\Delta\alpha'_c = \alpha'_{nc} - \alpha'_{pc}$ при выполнении тех же условий.

Таким образом, dilatометрические измерения, хотя и не заменяют рентгеноструктурные измерения в области ФП, но в некотором отношении могут дать равноценную и даже более полную информацию при использовании значительно более простых и дешевых средств.

§2. Теоретическое описание эффектов размытия сегнетоэлектрического фазового перехода в макроскопическом образце

Экспериментально полученная температурная зависимость относительного линейного расширения $\frac{\Delta l}{l}(T)$ обычно весьма четко отражает температурный ход ФП, происходящего в реальном макроскопическом образце. Такой ФП всегда в некоторой степени размыт. Поэтому, в частности, КЛТР не стремится к бесконечности при $T = T_c$, как это предсказывает теория точечного ФП. Вследствии этого зависимость $\alpha'(T)$ проходит через конечный экстремум, амплитуда которого зависит от степени размытия данного ФП.

Для достаточно полного изучения последовательностей (систем) СТР важно установить закономерности, которым подчиняется степень размытия ФП при постепенном изменении концентрации компонентов раствора. Ниже мы попытаемся теоретически обосновать возможность решения этой задачи и ввести понятие меры размытия ФП.

Теория размытых ФП дает следующее выражение для температурной зависимости коэффициента объемного термического расширения в области ФП /15, 25/

$$\alpha(T) = \alpha_n(T) - \Delta\alpha(T)L(T) - \frac{\Delta V(T)}{V} \cdot \frac{dl}{dT} \quad (13)$$

где $L(T)$, так называемая, "функция включения",

$$\Delta V(T) = V_p(T) - V_n(T) \quad \text{и} \quad \Delta\alpha(T) = \alpha_p(T) - \alpha_n(T)$$

(индексы "п" и "н" относятся к полярной и неполярной фазе, соответственно).

Функция включения $L(T)$ имеет следующий вид /25/

$$L(T) = (1 + \exp y)^{-1} \quad (14)$$

где

$$y = \frac{T_c - T}{\xi} \quad (15)$$

Согласно /25/ множитель ξ можно выразить через основные параметры ФП

$$\xi = \frac{\kappa T_c^2}{V_{30} Q_c} \quad (16)$$

где T_c - температура ФП, V_{30} - объем элементарной области ФП, Q_c - скрытая теплота ФП, κ - постоянная Больцмана.

Производная функции включения следует из (14)

$$\frac{dL}{dT} = \frac{1}{2\xi} (1 + \operatorname{ch} y)^{-1} \quad (17)$$

Легко заметить, что при температуре ФП

$$L(T_c) = \frac{1}{2} \quad (18)$$

$$\frac{dL}{dT}(T_c) = \frac{1}{4\xi} \quad (19)$$

Из выражений (14), (15), (17) и (19) ясно, что величина ξ^{-1} является мерой крутизны функции $L(T)$ при $T=T_c$ и характеризует степень "четкости" ФП. Поэтому вполне естественно обратную величину - ξ рассматривать в качестве меры размытия ФП.*)

Подставляя (18) и (19) в (13), имеем для $T = T_c$

$$\alpha(T_c) = \alpha_n(T_c) - \frac{1}{2} \Delta \alpha_c - \frac{1}{4\xi} \cdot \frac{\Delta V_c}{V} \quad (20)$$

*) Напомним, что ξ связан с "полушириной" $\Delta T_{ан}$ кривых $S_{ан}(T)$ и $\alpha_{ан}(T)$, введенной в работе /25/, следующим образом: $\Delta T_{ан} = 1,76 \xi$.

Физический смысл величин $\frac{\Delta V_c}{V}$ и $\Delta \alpha_c$, получаемых путем экстраполяции, понятен из рисунков 2 и 3. Теория размытых ФП, таким образом, при помощи функции $L(T)$ связывает измеряемую в опыте величину $\alpha(T_c)$ с приведенными путем экстраполяции к $T = T_c$ характеристиками ФП - $\frac{\Delta V_c}{V}$ и $\Delta \alpha_c$. Последний член в выражении (20) представляет собой "аномальную" часть коэффициента термического расширения при $T = T_c$

$$\alpha_{ан}(T_c) = \frac{1}{4\xi} \cdot \frac{\Delta V_c}{V} \quad (21)$$

Из (21) следует, что знание величин $\alpha_{ан}(T_c)$ и $\frac{\Delta V_c}{V}$ позволяет определить меру размытия ξ данного ФП. Существенно, что для этого достаточно наличие одних только дилатометрических данных.

Для нахождения $\alpha_{ан}(T_c)$ можно использовать выражение (20), переписав его в форме

$$\alpha_{ан}(T_c) = \alpha_{п}(T_c) - \alpha(T_c) - \frac{1}{2} \Delta \alpha_c \quad (22)$$

На практике удобно определить $\alpha'_{ан}(T_c)$ непосредственно из графического построения, проведенного в соответствии с (22) (см. рис. 3), где предварительно находятся величины $\alpha'_{п}(T_c)$ и $\Delta \alpha'_c$ по данным экспериментальной кривой $\alpha'(T)$ (на рис. 3 изображен типичный для наших образцов случай отрицательной спонтанной деформации $\frac{\Delta l_c}{l} < 0$, когда измеряемые $\alpha'(T_c)$ и $\Delta \alpha'_c$ оба имеют отрицательные знаки). Естественно, что нахождение $\Delta \alpha'_c$ возможно, если выполняются условия экстраполяции, о которых более подробно пойдет речь в следующем разделе. Переход от величин α' к α происходит в соответствии с соотношением (12).

Выражения (16) и (21) позволяют дальше связать определенную вышеуказанным способом величину ξ с объемом элементарной области перехода V_{30} . Полутно желательно заметить трудно определяемую величину Q_c на другие - более доступные, что можно сделать, используя формулу Клапейрона-Клаузиуса для сдвига температуры ФП под действием гидро-

статического давления (p)

$$\frac{\partial T_c}{\partial p} = \frac{\Delta V_c}{V} \cdot \frac{T_c}{q_c} \quad (23)$$

Тогда с учетом выражений (16), (21) и (23) получаем

$$\alpha_{ан}(T_c) = \frac{V_{э0}}{4\kappa T_c} \left(\frac{\Delta V_c}{V} \right)^2 \left(\frac{\partial T_c}{\partial p} \right)^{-1} \quad (24)$$

Последнее выражение позволяет по известным из опыта данным определить объем $V_{э0}$. Концентрационная зависимость $V_{э0}$, также как и зависимость ξ , представляет значительный интерес при исследовании систем СТР.

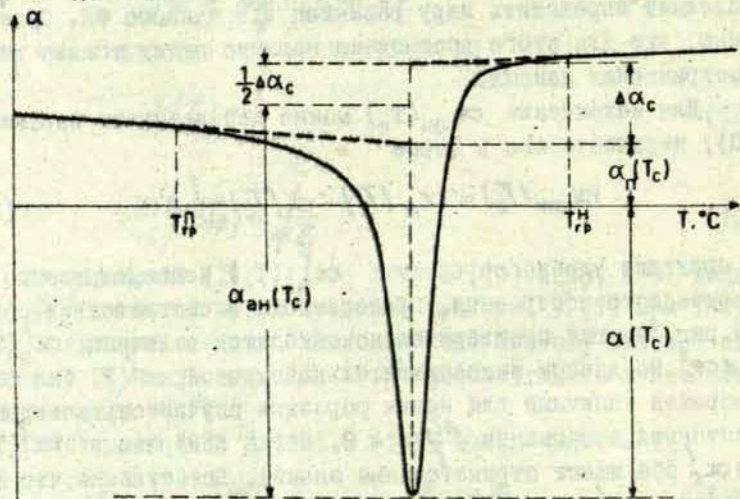


Рис.3. Общий вид температурной зависимости коэффициента термического расширения; $T_{гр}^П$ и $T_{гр}^Н$ - исходные точки экстраполяции из полярной и неполярной фазы, соответственно

Следует также отметить (см. работу /16/), что знание величин $\frac{\partial T_c}{\partial p}$, $\frac{\Delta V_c}{V}$, а также постоянной Кюри-Вейсса C_M , позволяет определить приведенный скачок спонтанной полярности

зации P_{sc} при $T = T_c$, в то время как определение скачка P_{sc} прямыми методами /17/ в поликристаллах практически невозможно. Для получения соответствующей формулы расчета следует в (23) заменить Q_c хорошо известным выражением, следующим из термодинамической теории ФП /18/,

$$Q_c = \frac{1}{2} \frac{T_c}{C_w} P_{sc}^2 \quad (25)$$

Тогда на основании (23) получаем формулу для расчета P_{sc} , данную впервые в работе /29/,

$$P_{sc}^2 = 2C_w \frac{\Delta V_c}{V} \left(\frac{\partial T_c}{\partial p} \right)^{-1} \quad (26)$$

В заключение сделаем несколько замечаний в отношении величин $\frac{\partial T_c}{\partial p}$ и C_w , входящих в выражения (24) и (26).

Первая величина известна не для всех исследованных нами твердых растворов. Наиболее детально концентрационные зависимости $\frac{\partial T_c}{\partial p}$ исследовались для системы $(Ba, Sr)TiO_3$ /19/; некоторые данные имеются для системы $Ba(Ti, Zr)O_3$ /20/ и $Ba(Ti, Sn)O_3$ /21/. Известно значение $\frac{\partial T_c}{\partial p}$ для поликристаллического $PbTiO_3$ /22/.

Изучение доступных в настоящее время данных позволяет сделать вывод, что $\frac{\partial T_c}{\partial p}$ в последовательностях интересующих нас СТР меняется в пределах не более 60%. Учтем, что в то же время величина $\frac{\Delta V_c}{V}$ меняется в десятки раз, а $\alpha_{ан}(T_c)$ - на несколько порядков. Это позволяет, при необходимости определения величины $\frac{\partial T_c}{\partial p}$ отдельных СТР для дальнейшей подстановки её в формулы (24) и (26), воспользоваться методом линейной интерполяции, когда известны ее значения для отдельных составов. Соответствующие литературные данные для поликристаллических образцов приведены в таблице:

С о с т а в	$\frac{\partial T_c}{\partial p} \cdot 10^3, \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{атм}^{-1}$	Литература
BaTiO_3	-4,2	/19/
$\text{Ba}(\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10})\text{O}_3$	-3,8	/20/
$\text{Ba}(\text{Ti}_{0,90}\text{Sn}_{0,10})\text{O}_3$	-2,5	/21/
PbTiO_3	-6,7	/22/
$(\text{Ba}_{0,05}\text{Sr}_{0,95})\text{TiO}_3$	-7,3	/23/

Необходимые данные о постоянной C_M нами брались из концентрационных зависимостей этой величины, определенных в работе /24/, публикуемой в настоящем сборнике.

§3. Методика эксперимента и обработки данных

Кривые удлинения $\Delta l(T)$ снимались на уникальном механическом dilatометре, где удлинение образца передается посредством кварцевых трубок на механический микрокатор, имеющий чувствительность 0,005 мм/дел. Используя оптическое приспособление, чувствительность установки была доведена до $1,2 \cdot 10^{-5}$ см/дел. и имела точность отсчета $\pm 0,1 \cdot 10^{-5}$ см. Такая точность отсчета была достигнута, благодаря: а) устранению механических вибраций dilatометра, б) термостатированию механической и оптической измерительных частей dilatометра (стабилизация температуры в пределах $\pm 0,02^\circ\text{C}$), в) линейному росту средней температуры образца во времени, учитывая, что нелинейность нагрева приводит к неравномерному нагреву кварцевых трубок, который, в свою очередь, вынуждает вводить поправочные коэффициенты (на расширение кварца) при данной температуре и данном ускорении роста температуры.

Изменение температуры образца осуществлялось в пределах от 80 до 880⁰К, с помощью двух нагревателей - основного и стабилизирующего. Внимание заслуживают меры по устранению температурных градиентов в образце:

- корпус основного нагревателя изготовлен из длинного, массивного, латунного цилиндра, который уменьшает продольные градиенты температуры;

- для уменьшения радиальных градиентов в образце, последний помещался в толстостенное кольцо из пенокерамики (термоизоляция), длина которого была почти равна длине образца;

для устранения конвекции газа, применялись пенокерамические прослойки.

Кривые удлинения снимались исключительно в режиме нагрева, который в основном велся методом "ступеней" с интервалом от 3 до 0,05⁰С, в зависимости от близости к температуре ФП. На каждой "ступени" образец автоматически термостатировался с точностью $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ и при этой температуре выдерживался: от 5-10 минут вдали от фазового перехода и до 10-30 минут в области фазового перехода. Вне области фазового перехода медленный непрерывный нагрев дает результаты вполне совпадающие с результатами ступенчатого нагрева.

Образцы изготовлялись по обычной керамической технологии и имели размеры 4 x 5 x 23 мм. Отбор образцов для измерения проводился по следующим параметрам: внешний вид - отсутствие трещин, макроскопических пор, цвет - однородный по всей поверхности; плотность - отличие гидростатической плотности образца от рентгенографической не должна превышать 6%; величина зерен - в пределах от 5 до 20 микрон.

Термическое расширение измерялось вдоль длины образца. Боковые поверхности (5 x 23 мм) образца посеребрены, что дает возможность, одновременно с удлинением, измерять диэлектрическую проницаемость.

Исходной характеристикой исследуемого явления является температурная зависимость относительного линейного удлинения $\frac{\Delta l}{l}(T)$, дальнейшая математическая обработка которой (дифференцирование по температуре) приводит к температурной зависимости КЛТР - $\alpha'(T)$. Объемные эффекты с достаточной степенью точности могут быть выражены формулами (6) и (12).

Первоначальная стадия математической обработки данных заключается в дифференцировании зависимости $\frac{\Delta l}{l}(T)$ при помощи ЭВМ. Это осуществляется по стандартному алгоритму: на исходном (достаточно малом) участке берутся 5 точек кривой и проводится аппроксимация полиномом 2-ой степени (контрольная аппроксимация - полиномом 3-ей степени) по методу наименьших квадратов. Производная определяется для средней точки участка. Далее опять берутся 5 точек, из которых 4 принадлежат предыдущему участку, а 1 - следующему; проводится аппроксимация и опять находится производная для средней точки, и т.д. Каждая следующая точка подключается через интервал $0,01 \pm 3^0$, в зависимости от характера дифференцируемой кривой.

Для определения приведенных скачков $\frac{\Delta c}{c}$ применялся метод нелинейной экстраполяции из точки $T_{Гр}^П$ к T_c в полярной фазе и из точки $T_{Гр}^Н$ к T_c в неполярной фазе (см. рис. 2). Как известно [25], в случае достаточно малого размытия ФП нелинейная экстраполяция с успехом может быть проведена при помощи ЭВМ (в нашем случае использовалась электронно-вычислительная машина GE-415).

Условия возможности экстраполяции сводятся к следующему:

- 1) температурная зависимость экстраполируемого параметра должна быть непрерывной, монотонной и гладкой в каждой из фаз (полярной и неполярной) вплоть до $T = T_c$;
- 2) каждый кусок подлежащий экстраполяции (опорной) кривой - соответственно, в интервалах $T \leq T_{Гр}^П$ и $T \geq T_{Гр}^Н$, должен быть значительно (примерно, на порядок) больше, чем экстраполяционный участок (соответственно, $T_{Гр}^П + T_c$ и $T_c + T_{Гр}^Н$).

В СТР на основе BaTiO_3 первое условие обычно выполняется (см. рис. I), в то же время вполне естественно, что при очень размытом ФП (в соответствии с $/25/ \Delta T_{\text{ФП}} > 6\xi > 60^\circ$) второе условие становится практически невыполнимым.

Приведем порядок осуществления экстраполяции и нахождения приведенного скачка спонтанной деформации:

а) дифференцирование исходной кривой $\frac{\Delta l}{l}(T)$ и определение вида зависимости $\alpha'(T)$;

б) установление местоположения точки T_c по минимуму кривой $\alpha'(T)$;

в) установление полуширины пика $\alpha'_{\text{ан}}(T)$: $\Delta T_{\text{ан}}^{\text{П}}$ и $\Delta T_{\text{ан}}^{\text{Н}}$ - по данным кривой $\alpha'(T)$;

г) определение граничных точек $T_{\text{Гр}}^{\text{П}}$ и $T_{\text{Гр}}^{\text{Н}}$, исходя из соотношений, полученных в работе /25/

$$T_{\text{Гр}}^{\text{Н}} = T_c + \frac{b}{3,52} \Delta T_{\text{ан}}^{\text{Н}} \quad (27)$$

$$T_{\text{Гр}}^{\text{П}} = T_c - \frac{b}{3,52} \Delta T_{\text{ан}}^{\text{П}}$$

где при определении границ ФП с точностью 5% - $b = 5,9$ и при точности 1% - $b = 9,2$;

д) точки $T_{\text{Гр}}^{\text{П}}$, $T_{\text{Гр}}^{\text{Н}}$ отмечаются на кривой $\frac{\Delta l}{l}(T)$ и участки - 1) - от первой точки до $T_{\text{Гр}}^{\text{П}}$ и 2) - от $T_{\text{Гр}}^{\text{Н}}$ до последней точки аппроксимируются полиномом 2-ой степени (для контроля проводится аппроксимация полиномом 3-ей степени);

е) проводится экстраполяция 1-го участка к $T = T_c$ и определяется точка $l_{\text{СП}}$; проводится экстраполяция 2-го участка на $T = T_c$ и определяется точка $l_{\text{СН}}$;

ж) находится искомый приведенный скачок $\Delta l_c = l_{\text{СП}} - l_{\text{СН}}$.

Отметим, что такая методика должна давать величину Δl_c , практически не зависящую от эффектов размытия. Последнее гарантирует, что ξ , получаемое в соответствии с фор-

мулой (21), которую преобразуем к виду

$$\xi = \frac{\frac{\Delta l_c}{V}}{4 \cdot \alpha_{ан}^l(T_c)} \cdot \frac{\Delta l_c}{l} \quad (28)$$

будет определено достаточно "чисто", то есть, с минимальным вкладом других механизмов размытия дополнительно к тому, который описывается моделью элементарных областей ФП /25/. Единственным потенциальным источником такого дополнительного вклада остается величина $\alpha_{ан}^l(T_c)$, которая определяется в самой области ФП. Дополнительные механизмы размытия занижают $\alpha_{ан}^l(T_c)$ и увеличивают ξ . Величину вклада дополнительных механизмов можно приблизительно оценить, сравнивая ξ из /28/ с ξ^0 , полученным по формуле $D = 352 \xi^0$, где ширина D непосредственно измеряется на полувысоте пика $\alpha_{ан}^l(T)$ (см. §4).

§4. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Приступая к анализу экспериментальных результатов исследованных систем, прежде всего отметим, что концентрационные зависимости температуры тетрагонально-кубического ФП $T_c(x)$ близки к линейным и здесь не обнаружены существенные отличия от ранее полученных данных /3,4,5,6/.*) Поэтому графический вид этих зависимостей мы приводить не будем. Далее рассмотрим по порядку концентрационные зависимости параметров α^l , $\frac{\Delta l_c}{l}$, $\Delta \alpha_c^l$, $\alpha_{ан}^l(T_c)$, ξ , P_{3c} и v_{30} .

*) Некоторое отличие заключается в том, что в более ранних работах T_c определялось по максимуму кривой $\epsilon(T)$, в то время как в настоящей работе T_c устанавливается по точке перегиба кривой $\Delta l(T)$. Отметим, что $T_c > T_c^0$ с разностью нескольких градусов.

1. Начнем с рассмотрения общего характера кривых $\alpha'(T)$ для систем СТР, где замена ионов производится в подрешетке А (тип $A_1 \rightarrow A_2$).

На рис. 4^а и 4^б отчетливо видно, что по мере возрастания концентрации $SrTiO_3$ глубина пиков постепенно уменьшается. Однако, не следует полагать, что одновременно монотонно должно возрастать размытие ФП. Последнее, как следует из рис. II^а и II^б, проходит через максимум в середине интервала концентраций. Интересно отметить, что $\alpha'(T_c) = 0$ в системе $(Ba, Sr)TiO_3$ при 65 мол.% $SrTiO_3$ и в системе $(Sr, Pb)TiO_3$ при 80 мол.% $SrTiO_3$. Это означает, что здесь на кривой $\frac{d\alpha}{dT}(T)$ в точке $T = T_c$ спад переходит в плато, производная обращается в нуль и согласно выражению (9) можно сделать вывод, что для указанных СТР при ФП выполняется условие $2\alpha_a = |\alpha_c|$.

Из рис. 4^в следует, что в системе $(Ba, Pb)TiO_3$ глубина пиков проходит через минимум при малой концентрации $PbTiO_3$ и быстро возрастает при ее увеличении (см. также рис. 9^б). Необходимо отметить, что подобная аномалия - отступление от монотонности концентрационной зависимости в области малых концентраций $PbTiO_3$ - у этой системы наблюдается и для других параметров: уменьшение глубины пиков сопровождается усиленным размытием (рис. II^в) и сокращением скачков $\frac{d\alpha}{dT}$ (рис. 6^б) и P_{3c} (рис. 13^б). Следует подчеркнуть, что исследование образцов методом микроскопирования в интервале концентраций, где наблюдаются аномалии, не выявило ощутимого отличия их структуры по сравнению с другими образцами той же системы (та же величина кристаллитов, их форма, плотность упаковки и др.). Поэтому причины возникновения отступлений от монотонности следует, по-видимому, искать глубже - в перестройке механизма спонтанной поляризации, охватывающей некоторый интервал концентраций. Возможно, что такое поведение вызвано изменением характера колебания мягкой оптической моды, которая значительно отличается по величине вкладов координат симметрии S_1 (слетеровская мода)

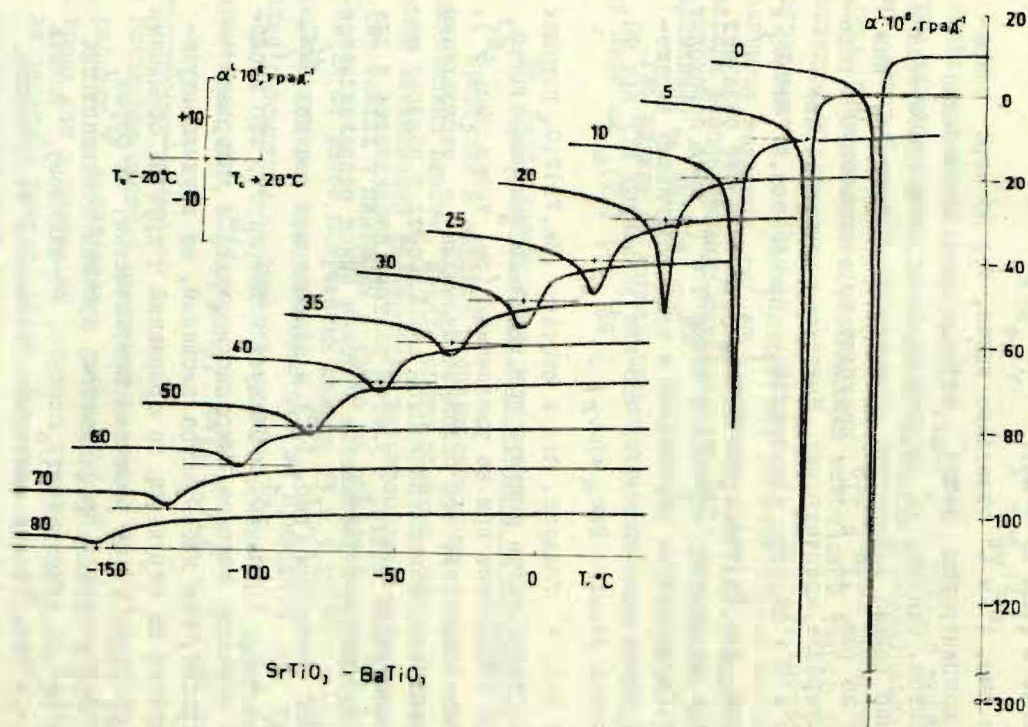


Рис.4^а. Температурная зависимость КЛТР - α' для системы $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$:
 x - концентрация SrTiO_3 в мол.%

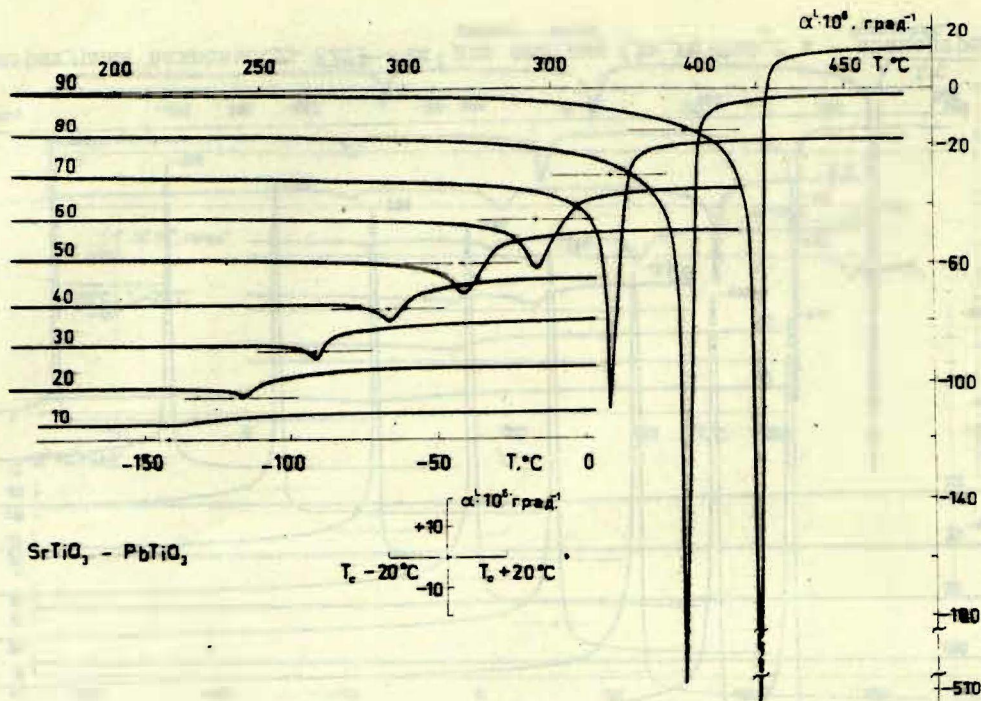


Рис 4^б. Температурная зависимость КЛТР - α' для системы $(\text{Sr}, \text{Pb})\text{TiO}_3$:
 x - концентрация PbTiO_3 в мол.%

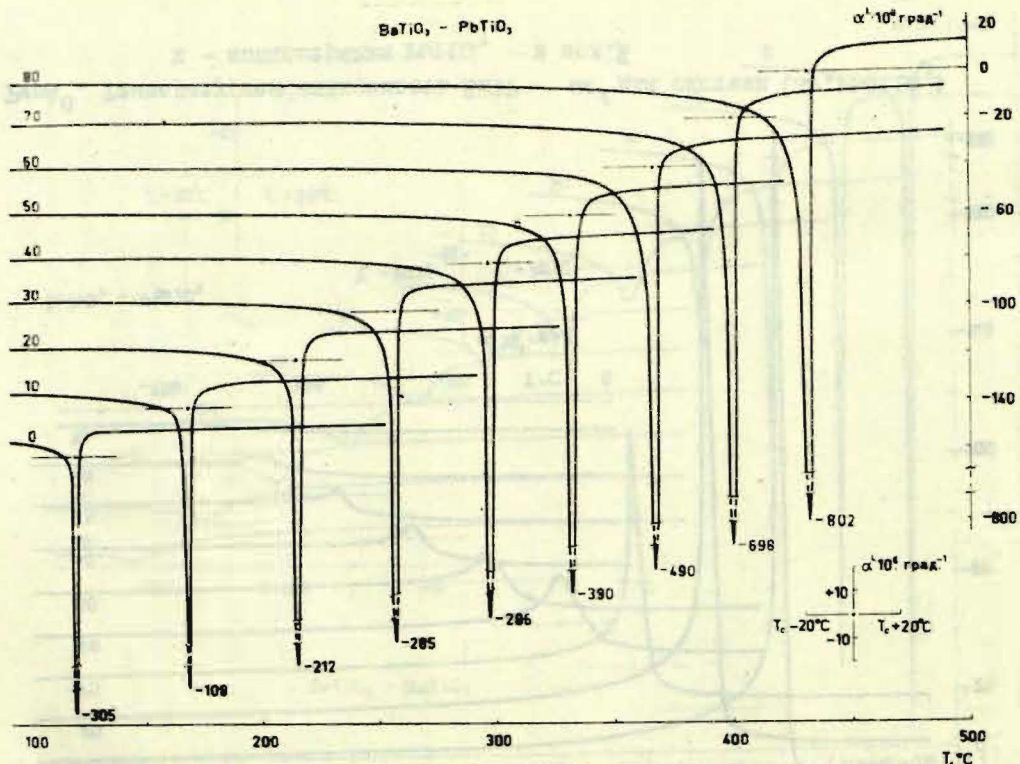


Рис. 4^В. Температурная зависимость КЛТР - α' для системы (Ba,Pb)TiO₃: X - концентрация PbTiO₃

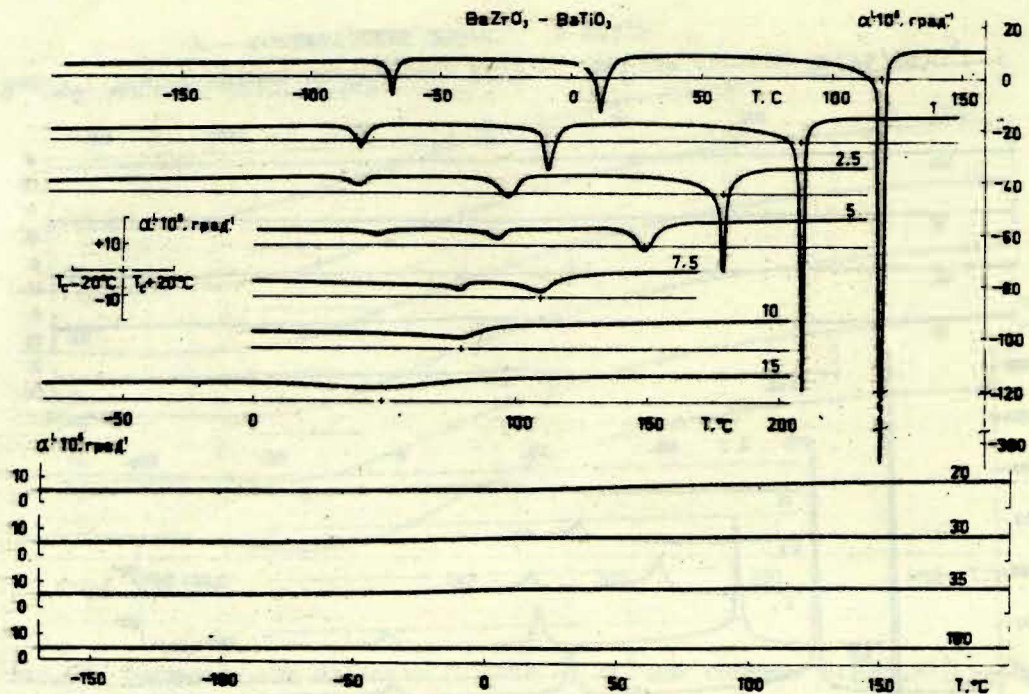


Рис. 5^а. Температурная зависимость КТР - α' для системы $Ba(Ti, Zr)O_3$:
 X - концентрация $BaZrO_3$ в мол.%

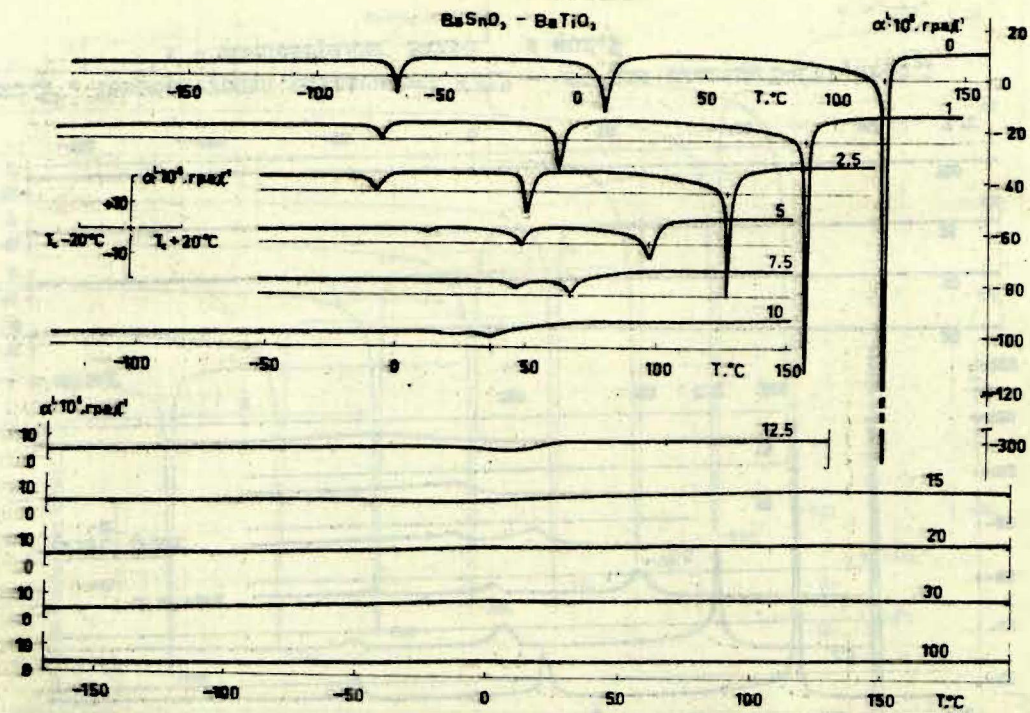


Рис. 5^б. Температурная зависимость КЛТР - α^L для системы $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$:
 x - концентрация BaSnO_3 в мол. %

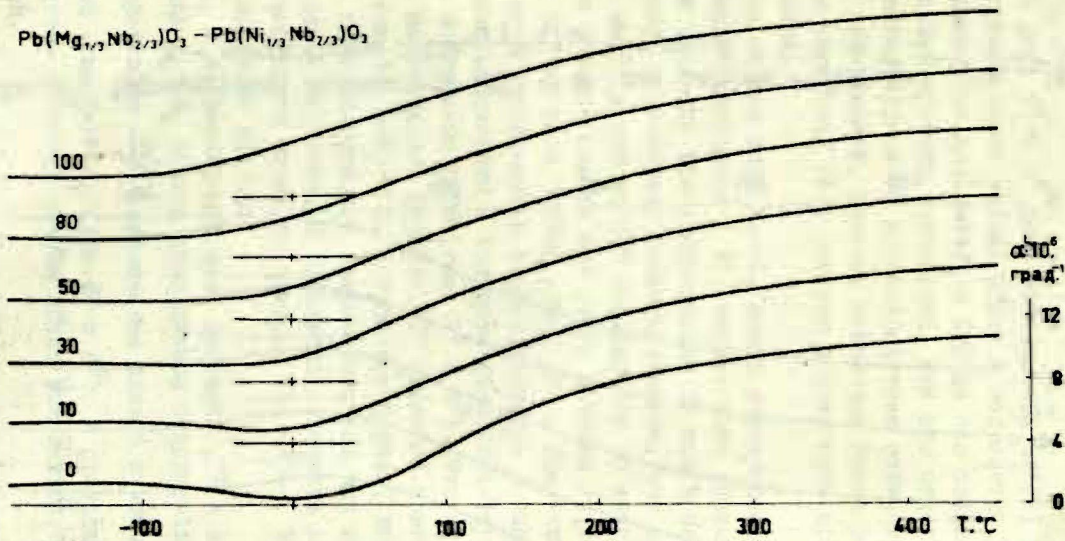


Рис. 5^В. Температурная зависимость КЛТР - α^t для системы $\text{Pb}[(\text{Mg}, \text{Ni})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3$
 x - концентрация $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ в мол.%

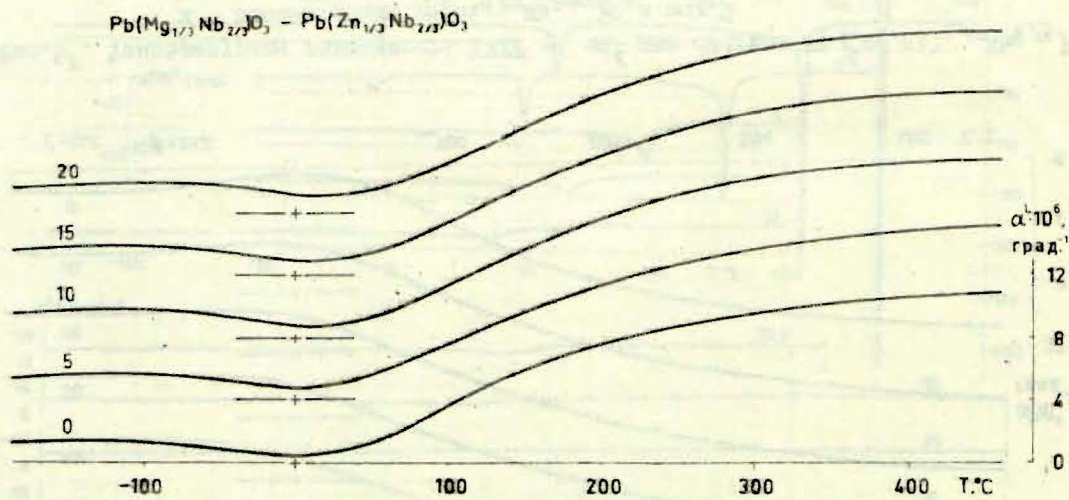


Рис.5^Г. Температурная зависимость КЛТР - α^c для системы $\text{Pb}[(\text{Mg}, \text{Zn})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3$:
 x - концентрация $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ в мол.%

и S_2 (ластовская мода) для кристаллических решеток $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$ /26/.

на рис. 5^а и 5^б даны зависимости $\alpha'(T)$ для СТР, в которых производится замена ионов в подрешетке В (тип $B_I \rightarrow B_2$). Подчеркнем, что для $BaTiO_3$ и СТР на его основе с небольшим содержанием второго компонента, как это отчетливо видно, низкотемпературные ФП характеризуется отрицательной спонтанной деформацией. Поэтому некоторые более ранние результаты, в частности /8/, следует подвергнуть проверке и корректировке.

Для систем типа $B_I \rightarrow B_2$ далее характерно, что аномалии деформации, связанные с ФП, значительно размываются и практически исчезают при концентрации 10 мол.% несегнетоэлектрического компонента. Попутно отметим, что максимумы на кривых $\epsilon(T)$ в тех же СТР наблюдаются до концентраций 30 мол.% и больше, однако они очень размыты /4,5/.

У СТР на базе $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, где замена ионов также идет в подрешетке В, деформационные аномалии в области ФП полностью размыты и полярная фаза характеризуется очень малыми значениями КЛТР (рис. 5^в и 5^г). Это может быть объяснено на основании формулы (9) взаимной компенсации величин $2\alpha_a > 0$ и $\alpha_c < 0$. В кубической фазе, вполне естественно, КЛТР значительно возрастает, так как эффект компенсации здесь исключен. К сожалению, получить концентрационные зависимости таких параметров как $\frac{\Delta\epsilon}{T}$, P_{90} и др. у этих систем не удается.

2. В исследованных нами системах СТР с замещением ионов типа $A_1 \rightarrow A_2$ скачок приведенной относительной спонтанной деформации $\frac{\Delta\epsilon}{T}$ изменяется плавно и монотонно, кроме системы $(Ba, Pb)TiO_3$ (рис. 6^а и 6^б). В пределах одной и той же системы величина скачка может изменяться более чем на порядок.

При замене ионов в подрешетке В изменение скачка идет более резко и при концентрации несегнетоэлектрической компоненты 15 мол.% он практически падает до нуля (рис. 7). Следует отметить, что при больших концентрациях $PbTiO_3$

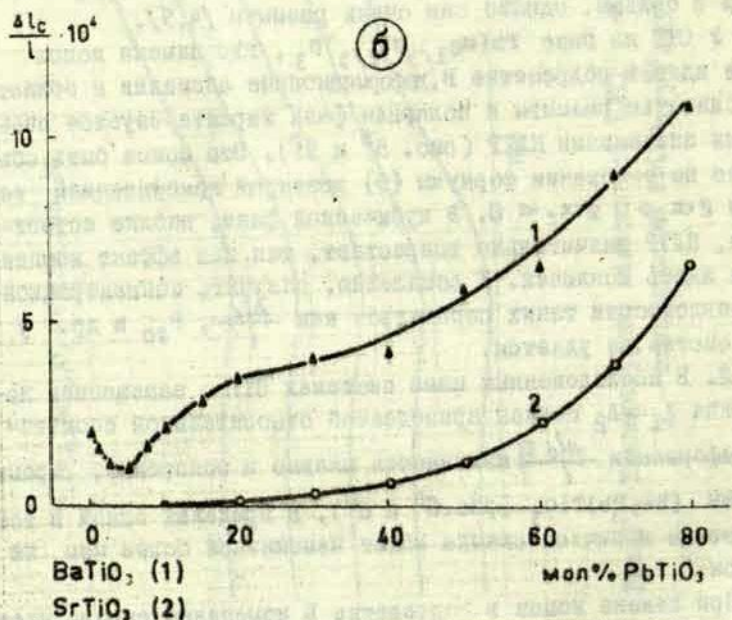
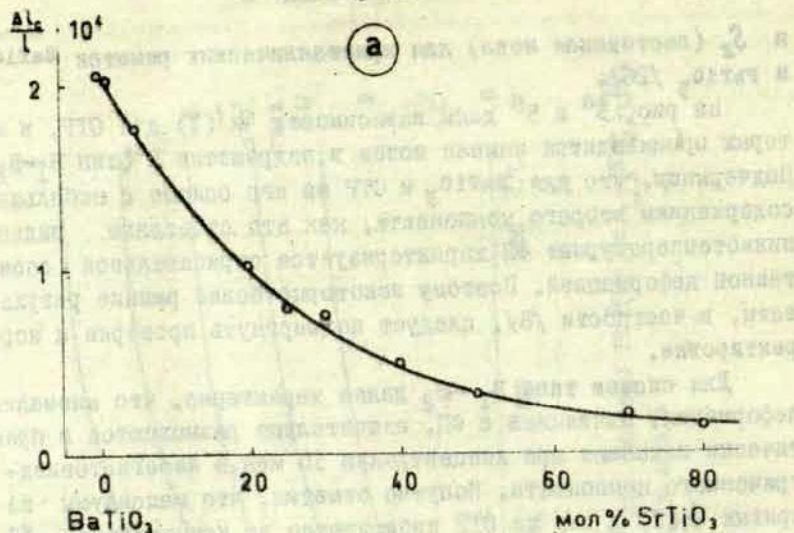


Рис. 6. Концентрационная зависимость приведенного скачка относительной линейной спонтанной деформации при $T=T_C$ для систем с замещением монов в подрешетке А

спонтанная деформация достигает величины $\frac{\Delta l_c}{l} > 10^{-3}$, что, возможно, обуславливает наблюдаемую механическую нестабильность (растрескивание) образцов, близких по составу к чистому PbTiO_3 .

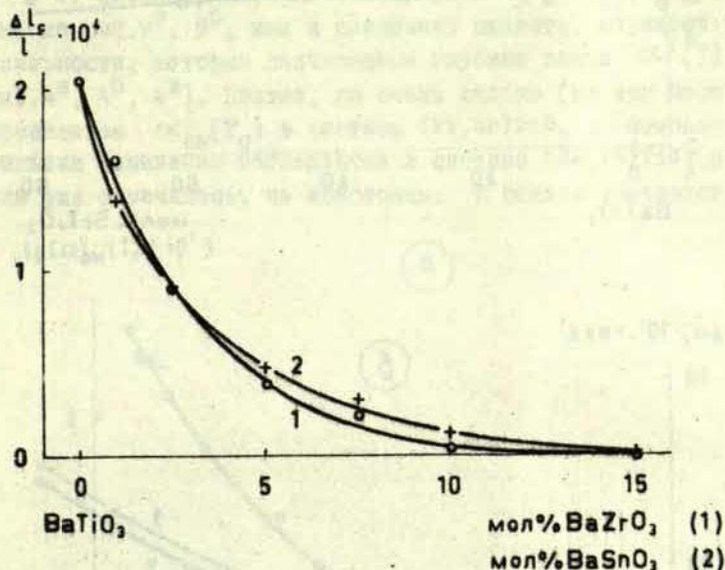


Рис. 7. Концентрационная зависимость приведенного скачка относительной линейной спонтанной деформации при $T=T_c$ для систем с замещением ионов в подрешетке В

3. Величина скачка $\Delta\alpha_c'$ может служить в качестве меры перестройки кристаллической решетки при ФП. Из рис. 8^б, например, видно, что $\Delta\alpha_c'$ сильно возрастает с увеличением концентрации PbTiO_3 . Последнее вполне понятно, так как увеличивается тетрагональность ячейки в полярной фазе. Когда ФП происходит при низких температурах, скачок $\Delta\alpha_c'$ несколько увеличивается за счет крутого спада "основной" кривой $\alpha(T)$ в области $T < \theta$, где θ - температура Дебая. Последнее вообще характерно для СТР с большой концентрацией ZrTiO_3 (рис. 8^а).

Для систем $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ и $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ не удается получить четкой концентрационной зависимости $\Delta\alpha_c'$ ввиду того,

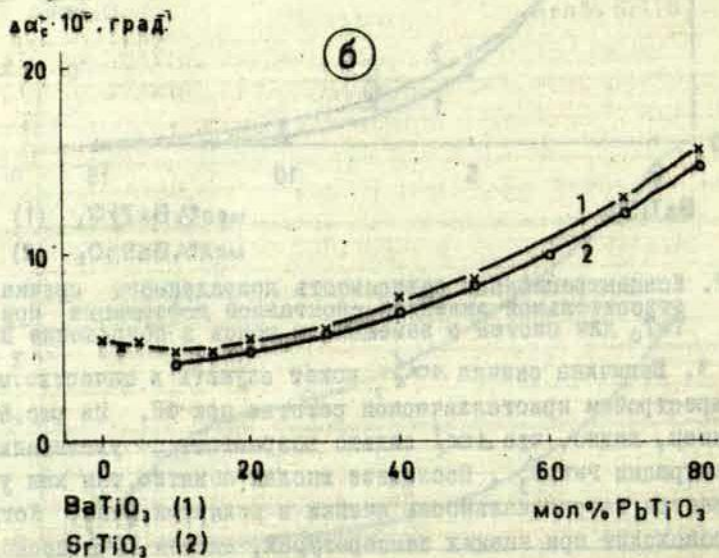
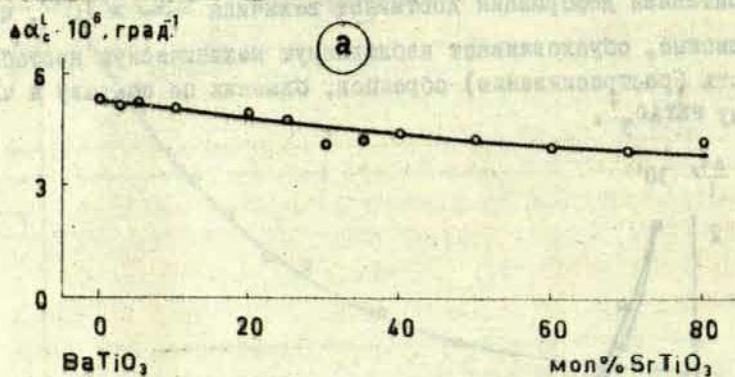


Рис.8. Концентрационная зависимость приведенного скачка КЛТР при $T = T_0$ для систем с замещением ионов в подрешетке А

что затрудняется экстраполяция кривой $\alpha'(T)$ к $T = T_c$ со стороны полярной фазы по причине сближения и перекрытия температурных областей всех трех фазовых переходов (см. рис. 5^а и 5^б).

4. Концентрационные зависимости $\lg[\alpha'_{ан}(T_c)]$, видимые на рис. 9^а, 9^б, как и следовало ожидать, отражают закономерности, которым подчиняются глубины пиков $\alpha'(T)$ (см. рис. 4^а, 4^б, 4^в). Плавно, но очень сильно (на три порядка) изменяется $\alpha'_{ан}(T_c)$ в системе $(Pb, Sr)TiO_3$. Относительно меньшие изменения наблюдаются в системе $(Ba, Pb)TiO_3$, но они, как уже отмечалось, не монотонны. В полном соответствии с

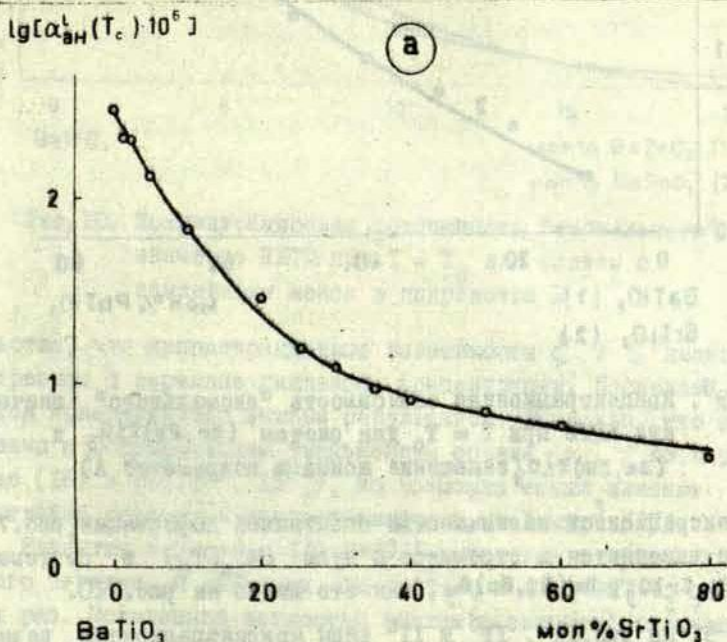


Рис. 9^а. Концентрационная зависимость "аномального" значения КЛТР при $T = T_c$ для системы $(Ba, Sr)TiO_3$ (замещение ионов в подрешетке А)

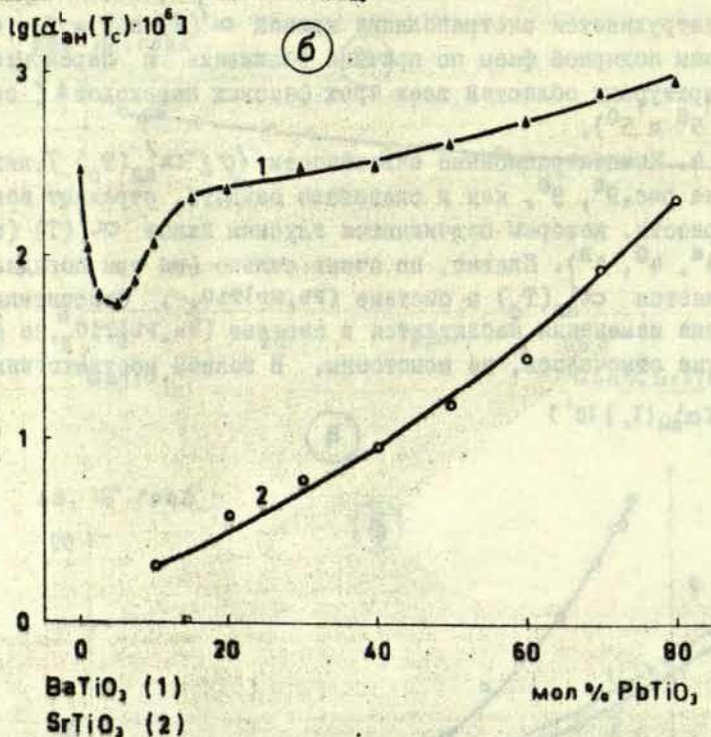


Рис. 9^b. Концентрационная зависимость "аномального" значения КЛТР при $T = T_0$ для систем $(Sr, Pb)TiO_3$ и $(Ba, Pb)TiO_3$ (замещение ионов в подрешетке А)

концентрационной зависимостью спонтанной деформации (рис. 7) резко изменяется и стремится к нулю $\alpha^l_{ан}(T_c)$ в системах $Ba(Tl, Er)O_3$ и $Ba(Tl, Sn)O_3$, как это видно на рис. 10.

5. На рис. II^A, II^B и II^B даны концентрационные зависимости размытия ξ и четкости ξ^{-1} для систем СТР типа $A_1 \rightarrow A_2$. Напомним, что любая из названных величин была получена путем сопоставления глубины пика аномалии $\alpha^l_{ан}(T_c)$ и скачка приведенной линейной деформации $\frac{\Delta l_c}{l}$, в соответствии с формулой (28). Обращает на себя внимание то обстоя-

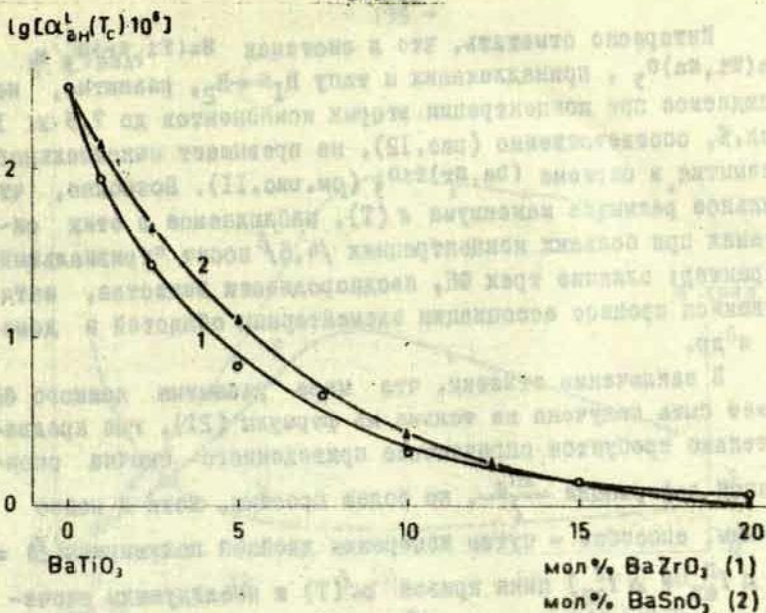


Рис. 10. Концентрационная зависимость "аномального" значения КЛТР при $T = T_c$ для систем с замещением ионов в подрешетке В

тельство, что концентрационные зависимости ξ и ξ' имеют экстремумы в середине диапазона концентрации. Последнее является принципиально важным результатом. Возможно, что это связано с форсированным уменьшением объема V_{30} [см. выражение (16) и рис. 15^a, 15^b], но возможно также влияние флуктуаций состава в микрообъемах меньше 1 мкм³ [27].

Размытие в системе $(Ba, Sr)TiO_3$ меняется в пределах одного порядка, в системах $(Pb, Sr)TiO_3$ и $(Ba, Pb)TiO_3$ около трех раз. Повышенной четкостью (малым размытием) отличаются ФП в системе СТР $(Ba, Pb)TiO_3$, где оба компонента являются сегнетоэлектриками. Эта система имеет дополнительный максимум размытия в области малых концентраций $PbTiO_3$, где как мы видели, наблюдаются аномалии и других концентрационных зависимостей. Сравнительно большое размытие (абсолютное значение ξ) наблюдается в системе $(Pb, Sr)TiO_3$ (рис. 11^b).

Интересно отметить, что в системах $Ba(Tl, Zr)O_3$ и $Ba(Tl, Sn)O_3$, принадлежащих к типу $B_1 \rightarrow B_2$, размытие, наблюдаемое при концентрации вторых компонентов до 7,5 и 10 мол.%, соответственно (рис. 12), не превышает максимального размытия в системе $(Ba, Sr)TiO_3$ (см. рис. 11). Возможно, что сильное размытие максимума $\varepsilon(T)$, наблюдаемое в этих системах при больших концентрациях /4,5/ носит "тривиальный" характер: слияние трех ФП, неоднородности вещества, затянувшийся процесс ассоциации элементарных областей в домены и др.

В заключение отметим, что мера размытия данного ФП может быть получена не только из формулы (21), где предварительно требуется определение приведенного скачка спонтанной деформации $\frac{\Delta l_0}{l}$, но более простым, хотя и менее тонким, способом - путем измерения двойной полуширины ($D = \Delta T_{ан}^П + \Delta T_{ан}^Н$) пика кривой $\varepsilon(T)$ и последующим расчетом по формуле $D = 3,52 \xi^0 / 25$. Полученная, таким образом, мера размытия включает, однако, вклад дополнительных механизмов размытия (например, влияние неоднородности химического состава и физического состояния), которые не учитываются при выводе (21) на основании модели элементарных областей ФП (см. §2). Поэтому, всегда $\xi^0 > \xi$, как это видно из рис. 11^а, 11^б, 11^в и 12. Общий вид зависимостей $\xi(x)$ и $\xi^0(x)$ значительно не отличается, однако характерно, что вклад посторонних механизмов больше в СТР типа $A_1 \rightarrow A_2$ с преобладанием компонента $SrTiO_3$. То же соотношение между ξ и ξ^0 сохраняется в системе $(Ba, Pb)TiO_3$ во всей области концентраций, включая район "аномалии" (рис. 11^в). Вклад посторонних механизмов весьма велик в СТР типа $B_1 \rightarrow B_2$ (рис. 12).

6. На рис. 13^а и 13^б показаны концентрационные зависимости приведенного скачка спонтанной поляризации P_{30} , рассчитанного по формуле (26) для систем $(Ba, Sr)TiO_3$, $(Sr, Pb)TiO_3$ и $(Ba, Pb)TiO_3$. В первой системе P_{30} изменяется весьма плавно, но немонотонно. Для $BaTiO_3$, используя при расчетах

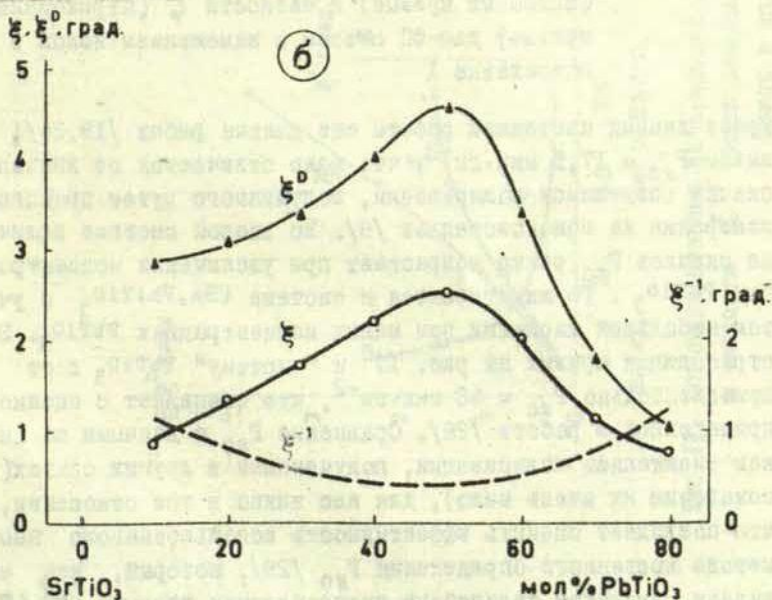
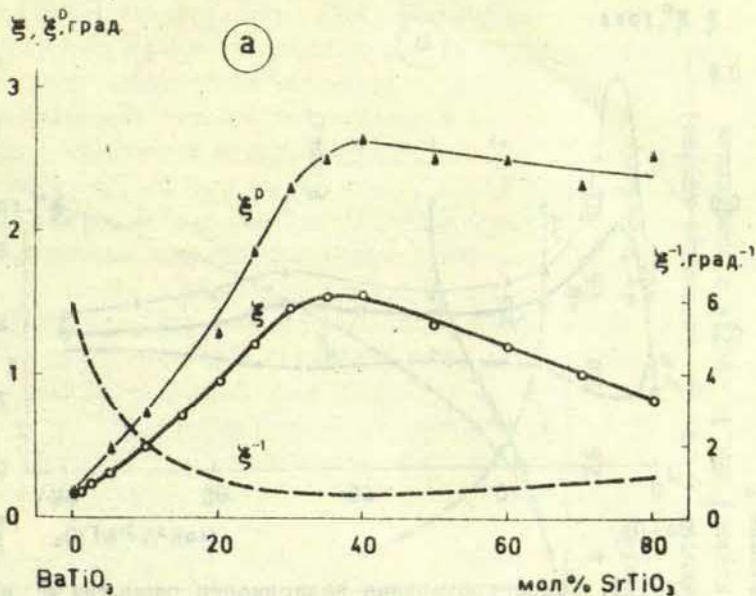


Рис. II. (подпись см. на следующей странице)

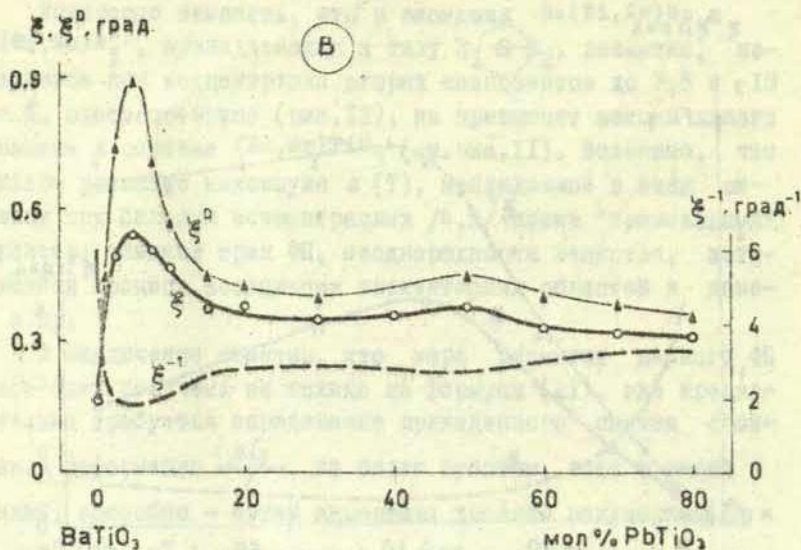


Рис. II. Концентрационные зависимости размытия ξ и ξ^0 (сплошные кривые) и четкости ξ^{-1} (штрихованные кривые) для ФП систем с замещением ионов в подрешетке А

кроме данных настоящей работы еще данные работ /19,24/, имеем $P_{sc} = 17,5 \text{ мкк}\cdot\text{см}^{-2}$, что мало отличается от значения скачка спонтанной поляризации, полученного путем прямого измерения на монокристаллах /9/. Во второй системе величина скачков P_{sc} резко возрастает при увеличении концентрации PbTiO_3 . То же относится к системе $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ с учетом небольшой аномалии при малых концентрациях PbTiO_3 . Экстраполяция кривых на рис. 13^б к "чистому" PbTiO_3 дает приблизительно $P_{sc} = 40 \text{ мкк}\cdot\text{см}^{-2}$, что совпадает с оценкой, приведенной в работе /28/. Сравнение P_{sc} с данными по скачкам спонтанной поляризации, полученными в других опытах (к сожалению их очень мало), для нас важно в том отношении, что позволяет оценить эффективность использованного нами метода косвенного определения P_{sc} /29/, который, как мы видели, включает нелинейную экстраполяцию кривых $\frac{d\epsilon}{dT}$ для установления приведенного скачка $\frac{d\epsilon}{T}$.

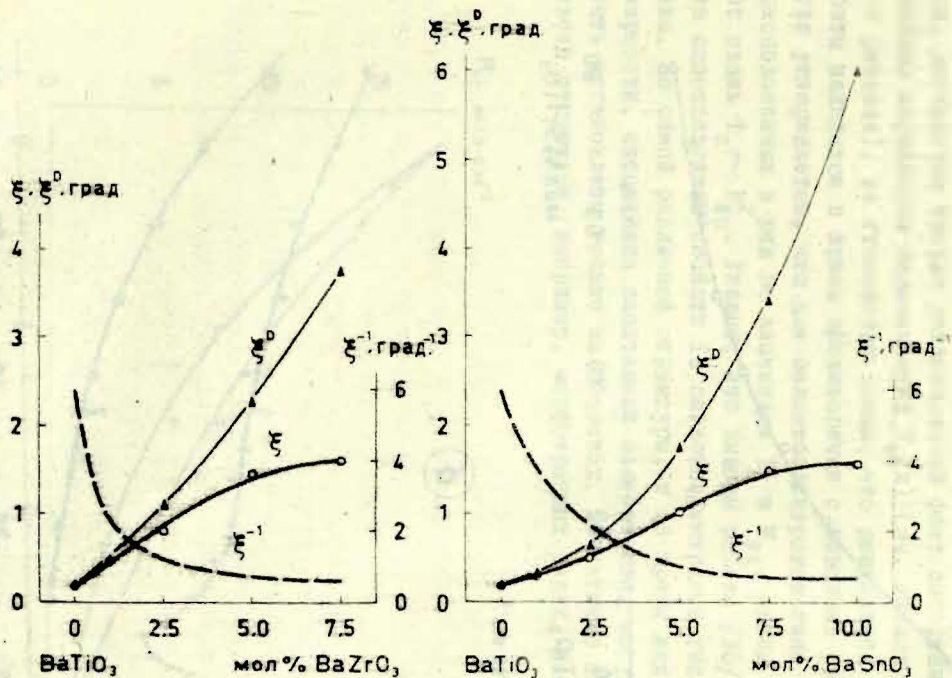


Рис.12. Концентрационные зависимости реманенции ξ и ξ^0 (сплошные кривые) и четкости ξ^{-1} (штрихованные кривые) для ФП систем с замещением ионов в подрешетке В

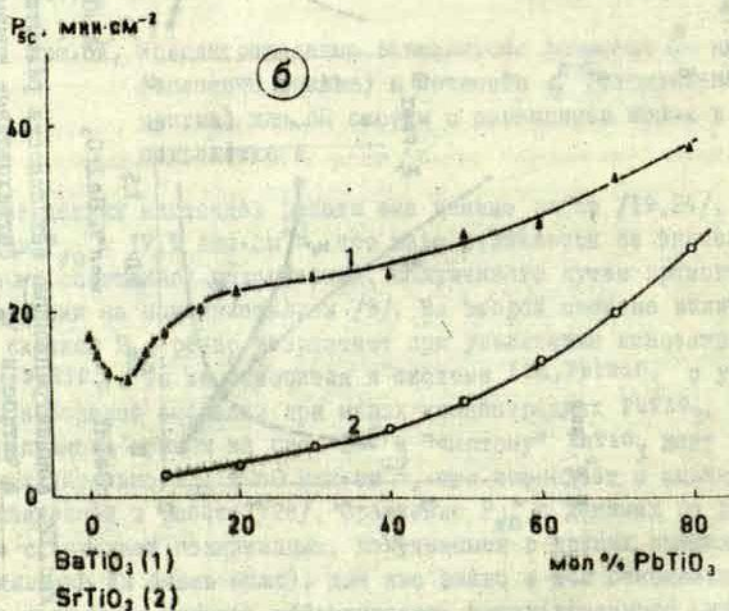
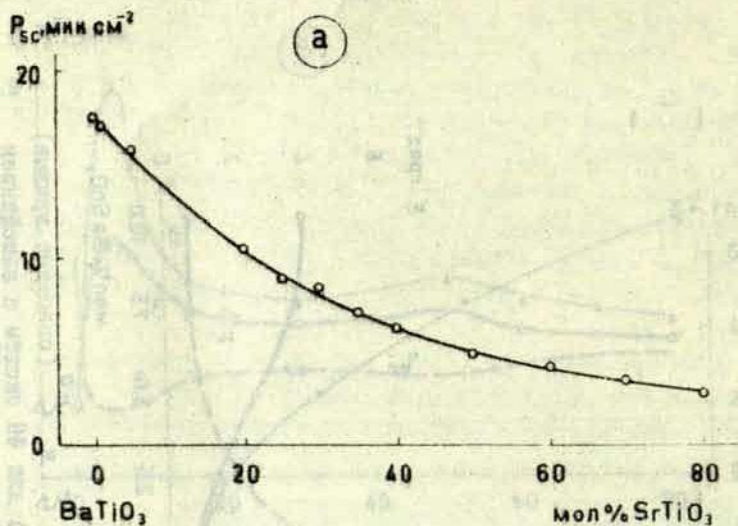


Рис. 13. Концентрационные зависимости скачка спонтанной поляризации при $T = T_c$ для систем с замещением монов в подрешетке А

Важно отметить, что концентрационные зависимости $P_{sc}(x)$ для всех исследованных систем СТР имеют отчетливо выраженный нелинейный характер. Если этот, как нам кажется, достаточно твердо установленный факт сопоставить с линейным характером зависимостей $T_c(x)$ (см. начало настоящего раздела), то становится ясным, что результаты нашей работы находятся в ярком противоречии с выводами работы /30/, где утверждается, что для сегнетоэлектриков типа смещения, расположенных в ряд по значениям T_c и P_{sc} , якобы существует связь $T_c \sim P_{sc}^2$. Укажем, что выводы работы /30/ основаны на сопоставлении свойств 12 сегнетоэлектриков типа смещения, но самой различной структуры, в то время как закономерности, касающиеся спонтанной поляризации, могут надежно быть установлены только на объектах, достаточно близких по своей структуре, например, морфотропных рядах, изоморфных

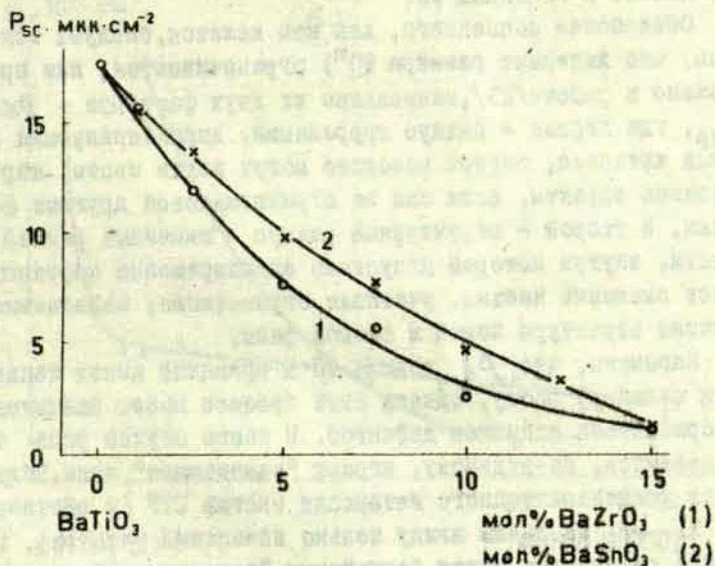


Рис. 14. Концентрационные зависимости скачка спонтанной поляризации при $T = T_c$ для систем с замещением ионов в подрешетке В

СТР и т.п. С позиций структурного анализа выводы работы /30/ недавно были подвергнуты справедливой критике со стороны Фесенко /12/.

7. Концентрационные зависимости объема элементарной области (ЭО) перехода $V_{ЭО}$, рассчитанного по формуле (24), показаны на рис. 15^а, 15^б для систем типа $A_I \rightarrow A_2$, и на рис. 16 - для систем типа $B_I \rightarrow B_2$.

В первую очередь отметим относительно малый диапазон изменения величины $V_{ЭО}(x)$ в пределах отдельных систем: $(Ba, Sr)TiO_3$ - 4 раза, $(Ba, Pb)TiO_3$ - 5 раз, $Ba(Ti, Zr)O_3$ и $Ba(Ti, Sn)O_3$ - 3,5 раза, $(Pb, Sr)TiO_3$ - в виде исключения - II раз. Такое поведение резко контрастирует с величиной диапазона изменений других параметров, например, $\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon}$,

$\alpha'_{ан}(T_0)$, $P_{ЭО}$ (которые, как мы видели, в пределах одной системы СТР могут измениться на несколько порядков), и подтверждает положение о том, что $V_{ЭО}$ играет роль своеобразного кванта в явлениях ФП.

Объяснение последнего, как нам кажется, следует искать в том, что линейные размеры ЭО*) ограничиваются, как предположено в работе /25/, наименьшим из двух факторов - ρ_x или $r_{стр}$, где первый - радиус корреляции, характеризующий линейный интервал, внутри которого могут иметь место корреляционные эффекты, если они не ограничиваются другими факторами, а второй - структурный радиус - линейный размер области, внутри которой допустимо одновременно коррелированное смещение частиц, учитывая ограничения, налагаемые отличием структуры новой и старой фазы.

Напомним, что ρ_x вблизи ФП в принципе имеет тенденцию к сильному росту, однако этот процесс может значительно тормозиться наличием дефектов. В нашем случае роль таких дефектов, по-видимому, играют "замещающие" ионы. Вблизи концов концентрационного интервала систем СТР (в системах типа $B_I \rightarrow B_2$ мы имеем ввиду только начальный участок), где среднее расстояние между ближайшими "замещающими" ионами

*) Если приближенно считать $l_{ЭО} \approx \sqrt[3]{V_{ЭО}}$, то диапазон изменения $l_{ЭО}$ в указанных системах СТР выражается скромной цифрой 1,5 + 2 раза.

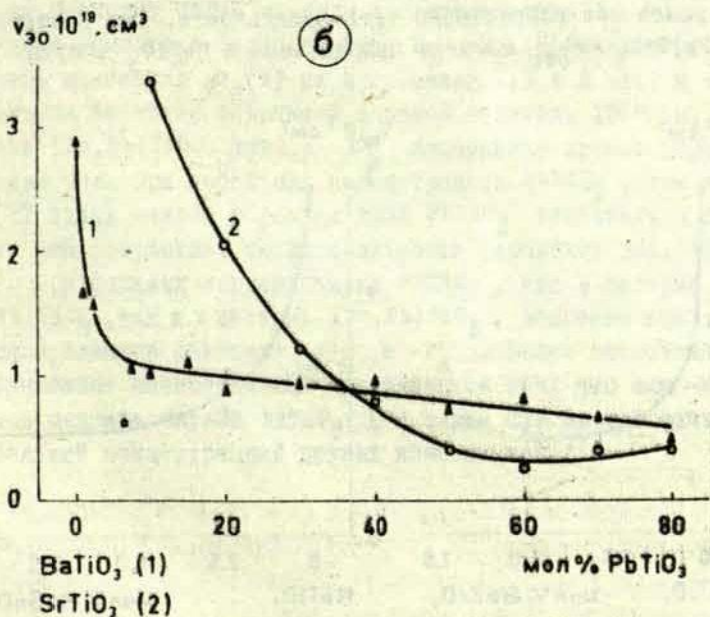
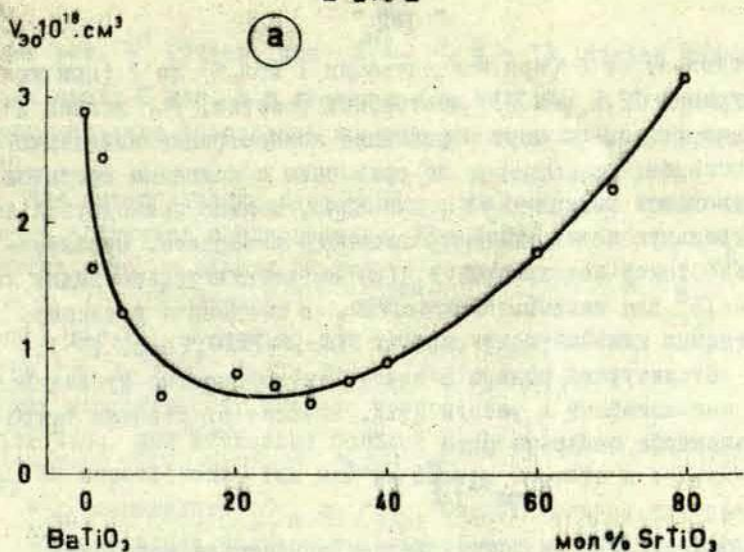


Рис. 15. Концентрационные зависимости объема элементарной области ФП для систем с замещением ионов в подрешетке А-

составляет от 6 (при концентрации 1 мол.%) до 2 (при концентрации 12,5 мол.%) постоянных решетки, ρ_K должен довольно резко, по мере нарастания концентрации замещающего компонента, уменьшаться по сравнению с исходным составом. Минимальное значение ρ_K , очевидно, должно приходиться на центральную часть концентрационного интервала. Приблизительно такой ход кривой $v_{90}(x)$ мы действительно видим из рис. 15^а для системы (Ba, Sr)TiO₃ и тенденция к такому поведению намечается у системы (Sr, Pb)TiO₃ (рис. 15^б).

Структурный радиус в случае тетрагонально-кубического ФП, как показано в работе [31], зависит от степени тетрагональности поллярной фазы

$$r_{стр} \sim \left(\frac{c}{a} - 1\right)^{-1}$$

и в системе СТР, в общем, должен изменяться монотонно, уменьшаясь при возрастании тетрагональности. Так в системе (Ba, Pb)TiO₃ $r_{стр}$ по мере приближения к PbTiO₃, судя по

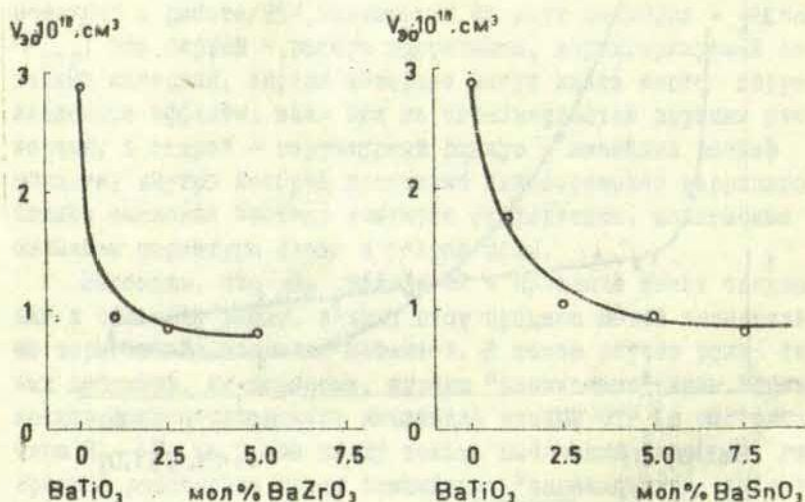


Рис. 16. Концентрационные зависимости объема элементарной области ФП для систем с замещением ионов в подрешетке В

данным рис. 6^б (учтем, что $\frac{d\epsilon}{\epsilon} \sim \frac{c}{a} - 1$), должен уменьшаться около 5 раз, а в системах $(Ba, Sr)TiO_3$ и $(Pb, Sr)TiO_3$ - неограниченно возрастать по мере увеличения концентрации $SrTiO_3$.

Для интерпретации вида зависимостей $v_{30}(x)$ можно выдвинуть следующее предположение. Для $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$, где дефектов мало, и вблизи ФП радиус корреляции $\rho_K > 10^{-6}$ см, главную (ограничивающую) роль играет фактор $r_{стр}$, который в $PbTiO_3$ несколько раз меньше чем в $BaTiO_3$. Внутри систем $(Ba, Sr)TiO_3$, $Ba(Ti, Zr)O_3$, $Ba(Ti, Sn)O_3$ уже при небольших концентрациях второго компонента, а в системе $(Pb, Sr)TiO_3$ при несколько большей концентрации, фактор $r_{стр}$ не играет роли, так как он быстро растет, и величину v_{30} определяет $\rho_K < r_{стр}$. Следовательно, вид кривой $v_{30}(x)$ здесь полностью зависит от вида функции $\rho_K(x)$, которая проходит через минимум в системах типа $A_1 - A_2$ и монотонно убывает в системах типа $B_1 - B_2$. По-видимому, диапазон изменения $\rho_K(x)$ не превышает 1,5 + 2 раз, и его абсолютное значение сохраняет порядок величины 10^{-6} см. В системе $(Ba, Pb)TiO_3$ фактор ρ_K несомненно играет определяющую роль при небольших концентрациях $PbTiO_3$, так как $v_{30}(x)$ здесь падает с ростом доли $PbTiO_3$ значительно быстрее, чем возрастает тетрагональность (сравнить рис. 15^б и 6^б). При больших концентрациях $PbTiO_3$, как в системе $(Ba, Pb)TiO_3$, так и в системе $(Sr, Pb)TiO_3$, возможно конкурирующее влияние факторов ρ_K и $r_{стр}$. Более подробная и исчерпывающая интерпретация затрудняется тем, что нам не удалось изучить чистый $PbTiO_3$, а также СТР на его основе с небольшой концентрацией других компонентов.

ВЫВОДЫ

1. Для исследованных систем СТР подтверждается близкая к линейной концентрационная зависимость температуры тетрагонально-кубического фазового перехода (ФП) $T_c(x)$.

2. Составы систем СТР, где замена ионов происходит в подрешетке А (типа $A_1 \rightarrow A_2$) в основном имеют четкие ФП ($\xi < 1^0$); составы систем СТР с заменой ионов в подрешетке В (тип $B_1 \rightarrow B_2$) относятся к группе со средне размытым ФП; системы СТР на основе сегнетозлектрика сложного состава $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, где замена ионов также происходит в подрешетке В, целиком относятся к группе с очень размытым ФП.

3. Максимум размытия в системах типа $A_1 \rightarrow A_2$ приходится на середину концентрационного интервала. В системах типа $B_1 \rightarrow B_2$ размытие монотонно растет с повышением концентрации несегнетозлектрического компонента.

4. Концентрационные зависимости таких параметров, как приведенные к $T = T_c$ скачка спонтанной деформации $\frac{\Delta l_c}{l}$, коэффициента термического расширения $\Delta \alpha_c$ и спонтанной поляризации P_{sc} для всех исследованных систем СТР имеют монотонный характер, кроме системы $(Ba, Pb)TiO_3$, где наблюдается экстремум в области малых концентраций $PbTiO_3$.

5. Метод косвенного определения скачка спонтанной поляризации P_{sc} (включающий нелинейную экстраполяцию для установления приведенного скачка $\frac{\Delta l_c}{l}$) дает результаты для исходных соединений $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$, удовлетворительно совпадающие с ранее известными данными, полученными другими методами [9, 28]. Это подтверждает надежность примененного в настоящей работе метода для определения концентрационной зависимости P_{sc} для СТР.

6. Концентрационные зависимости $P_{SC}(x)$ для всех исследованных систем СТР имеют отчетливо выраженный нелинейный характер. Учитывая п.1 настоящих выводов, следует, что результаты нашей работы противоречат утверждению, выдвинутому в работе /30/, о существовании соотношения $T_C \sim P_{SC}^2$, якобы справедливого для сегнетоэлектриков типа смещения.

7. Концентрационная зависимость объема элементарных областей ФП от состава - $V_{ЭО}(x)$ - выражена относительно слабо (на фоне значительных изменений остальных параметров). Это позволяет утверждать, что в рассмотренных системах СТР величина $V_{ЭО}$ является своеобразной константой порядка 10^{-18} см³.

8. Характер установленной слабой концентрационной зависимости величины $V_{ЭО}(x)$ для различных систем СТР можно объяснить конкурирующим влиянием структурного радиуса $r_{СТР}$, с одной стороны, и величины радиуса корреляции ρ_K с другой. Для исходных соединений образующих СТР - $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ - определяющим фактором является $r_{СТР}$; для составов СТР внутри каждой из систем, определяющим фактором, по-видимому, является ρ_K .

В заключение авторы приносят глубокую благодарность В.Э.Кркевичу за помощь в части работы, связанной с программированием и вычислениями на ЭВМ и А.Я.Броку за полезное обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смоленский Г.А. Краткий обзор некоторых результатов исследования сегнетоэлектриков за последние годы. - "Известия АН СССР. Сер. физ.", 1957, т.21, вып.2, с. 233-263 с ил.
2. Shirane G., Takeda A. Phase transition in solid solutions of $PbZrO_3$ and $PbTiO_3$. - "Journ.Phys.Soc. Japan", 1952, v.7, N 1, p. 5-11.
3. Смоленский Г.А., Розгачев К.И. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов в системе титанат бария-титанат стронция. - "Журнал технической физики", 1954, т.24, вып.10, с. 1751-1760 с ил.
4. Смоленский Г.А., Исупов В.А. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов станната бария в титанате бария. - "Журнал технической физики", 1954, т.24, вып. 8, с. 1375-1386 с ил.
5. Смоленский Г.А., Тарутин Н.П., Грудцин Н.П. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов цирконата бария в титанате бария. - "Журнал технической физики", 1954, т.24, вып.9, с. 1584-1594 с ил.
6. Боганов А.Г., Хомулецкая Р.А. Дополнительные сведения о системе твердых растворов $PbTiO_3$ - $SrTiO_3$. - "Известия АН СССР. Сер. физ.", 1957, т.21, вып.3, с. 433-438 с ил.
7. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И., Попов С.Н. Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом. - "Физика твердого тела", 1960, т.2, вып. II, с. 2906-2918 с ил.
8. Kay H.F., Vonsden P. Symmetry changes in barium titanate at low temperatures and their relation to its ferroelectric properties. - "Phil.Mag.", 1949, v.40, N 309, p. 1019-1040.

9. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. - М., "Мир", 1965, с. 334.
10. Joho P. Präzisionsmessung der Gitterkonstante und des Ausdehnungskoeffizienten von Barium titanat. - "Zeitschrift für Kristallographie", 1964, v. 120, s. 329-341.
11. Känzig W. Röntgenuntersuchungen über die Seignettelektrizität von Barium titanat. - "Helv.Phys.Acta", 1951, v. 24, fasc. 2, p. 175-216.
12. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. - М., "Атомиздат", 1972, с. 201.
13. Борман К.Я., Фрицберг В.Я. Особенности температурной зависимости коэффициента линейного термического расширения в поликристаллических твердых растворах титанатов бария и стронция. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, "Зинатне", 1971, с.83-96 с ил.
14. Фрицберг В.Я., Ролов Б.Н. О некоторых факторах, определяющих характер сегнетоэлектрического фазового перехода. - "Известия АН СССР. Сер.физ.", 1964, т.28, № 4, с. 649-652.
Fritsberg V.J. On some particular properties of phase transformation in ferroelectric solid solutions. Proc. Intern. Meet. on Ferroelectr., Prague, 1966, v.1, p. 163-171.
15. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. - Рига, "Зинатне", 1972, 310 с. с ил.
16. Фрицберг В.Я. Проблемы исследования связи состава и свойств в сегнетоэлектрических твердых растворах типа перовскита. - "Известия АН СССР. Сер.физ.", 1970, т.34, № 12, с. 2628-2634 с ил.
17. Фрицберг В.Я. О методике исследования поляризации сегнетоэлектриков в переменных электрических полях. - В кн.: Методика исследования поликристаллических

- сегнетоэлектриков. Рига, 1970, с. 5-42 с ил.
18. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. - Рига, "Зинатне", 1971, 228 с. с ил.
19. 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 с ил.
20. Поландов И.Н., Мылов В.А. Диэлектрические свойства поликристаллического твердого раствора $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ в области фазового перехода при высоких давлениях. - "Физика твердого тела", 1964, т. 6, вып.2, с.499-502 с ил.
21. Поландов И.Н., Мылов В.П. Исследование сегнетоэлектрической керамики $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ при высоких давлениях. - "Физика твердого тела", 1967, т. 9, вып.8, с 2319-2323 с ил.
22. Samara G.A. Pressure and temperature dependence of the dielectric properties and phase transitions of the ferroelectric perovskites: PbTiO_3 and BaTiO_3 . - "Ferroelectrics", 1971, v.2, p. 277-289.
23. Hegenbarth E., Frenzel C. The pressure dependence of the dielectric constants of SrTiO_3 and $(\text{Ba}_{0.05}\text{Sr}_{0.95})\text{TiO}_3$ at low temperatures. - "Cryogenics", 1967, v.7, N 6, p.331-335.
24. Брок А.Я., Фрицберг В.Я., Такере З.А., Олехнович Р.Я., Тункун З.А. Экспериментальная проверка выполнения обобщенного закона Кюри-Вейсса в системах твердых растворов со структурой типа перовскита. - См. настоящий сборник с. 5-46 с ил.

25. Фрицберг В.Я. Основы теоретического анализа тепловых и поляризационных явлений в области размытого сегнетоэлектрического фазового перехода. - В печати.
26. Александров К.С., Зиненко В.И. Фазовые переходы типа смещения. - Красноярск, Препринт ИФСО-54, 1972.
27. Исупов В.А. К вопросу о причинах образования области Кюри в некоторых сегнетоэлектрических твердых растворах. - "Журнал технической физики", 1956, т. 26, вып. 9, с. 1912-1916 с ил.
28. Гавриляченко В.Г., Спинко Р.И., Мартыненко М.А., Фесенко Е.Г. Спонтанная поляризация и коэрцитивное поле титаната свинца. - "Физика твердого тела", 1970, т. 12, вып. 5, с. 1532-1534 с ил.
29. Фрицберг В.Я. О возможности исследования фундаментальных свойств сегнетоэлектрических твердых растворов типа титаната бария. - В кн.: Титанат бария. М., "Наука", 1973, с. 86-93 с ил.
30. Abrahams S.C., Kurtz S.K., Jamieson P.B. Atomic Displacement Relationship to Curie Temperature and Spontaneous Polarization in Displacive Ferroelectrics. - "The Physical Review", 1968, v. 172, N 2, p. 551-553.
31. Романовский Т.Б., Ролов Б.Н. Оценка размеров областей Кендига на основе динамической теории кристаллической решетки. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, "Зинатне", 1971, с. 67-74.

Л. А. Шебанов

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАГОНАЛЬНО-
КУБИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СИСТЕМЫ $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$

Методом рентгеноструктурного анализа в своё время были выявлены основные особенности фазовых переходов (ФП) в титанате бария /1-3,5/. Большое значение рентгеноструктурный анализ имеет также при исследовании фундаментальных свойств сегнетоэлектрических твердых растворов (СТР) /4/, однако, по имеющимся у нас сведениям отсутствуют работы, посвященные изучению температурных зависимостей параметров элементарной ячейки в области ФП для СТР на основе титаната бария. Это объясняется, по-видимому, некоторыми трудностями методического характера, заключающимися в сложности однозначной интерпретации картины рентгеновской дифракции для материалов с малой тетрагональностью структуры.

В настоящей работе исследована температурная зависимость параметров ячейки в области тетрагонально-кубического ФП для твердых растворов системы $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ в интервале концентраций 0 + 25 мол.% Sr TiO_3 , имеющих температуру ФП выше комнатной. Решение поставленной задачи потребовало дальнейшего развития методики эксперимента.

Измерение температурной зависимости параметров элементарной ячейки BaTiO_3 вблизи тетрагонально-кубического ФП проводилось рядом исследователей /1-3,5/. Наиболее достоверными, очевидно, следует признать результаты работы /5/, автор которой использовал стандартную методику Дебая-Шеррера (метод порошка) с применением внутреннего стандарта и контрольной экстраполяцией в кубической фазе по Бредли-Джею. По сравнению с результатами предыдущих

авторов было получено заметное повышение точности измерения (согласно /5/, ошибка в определении межплоскостных расстояний составляла $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ кХ в тетрагональной области вдали от ФП и $\pm 6 \cdot 10^{-5}$ кХ в кубической фазе). Однако из-за малой тетрагональности структуры в непосредственной близости от точки ФП точность снижалась до $\pm 10^{-3}$ кХ, что явно недостаточно для уверенной оценки разности $c - \alpha$. К тому же, при исследовании систем СТР метод мало пригоден из-за своей исключительной трудоемкости, поэтому нами был развит несколько иной подход к решению задачи.

Трудности определения параметров элементарной ячейки вещества с небольшой тетрагональностью связаны с перекрытием дифракционных линий типа $h00,00h$ и т.д. для малых и средних углов и размытием, а часто и отсутствием подходящих линий при больших углах дифракции. С целью аналитического описания будем исходить из предположения, что профиль дифракционной линии аппроксимируется линейной комбинацией колоколообразных функций типа $\exp\left[\frac{-(x-x_0)^2}{2}\right] \cdot \frac{1}{1+\kappa(x-x_0)^2}$ и т.п., параметрически зависящих от абсцисс своих максимумов θ_{0j} .

$$F(\theta) = \alpha_1 \varphi_1(\theta, \theta_{01}) + \alpha_2 \varphi_2(\theta, \theta_{02}) + \dots + \alpha_n \varphi_n(\theta, \theta_{0n}) \quad (I)$$

Справедливость сделанного предположения проверяется экспериментально. Нами установлено, что при правильной юстировке дифрактометра и использовании керамических образцов экспериментальный профиль удовлетворительно описывается экспонентами Гаусса. Из дальнейшего следует, что ограничение, связанное с требованием симметричности отдельных функций φ_j , является несущественным и в принципе легко устранимо. Некоторые вопросы аппроксимации рентгеновской линии математическими кривыми рассмотрены в работах /6-8/.

В математическом аспекте задача заключается в нахождении амплитуд α_j и параметров θ_{0j} , наилучшим образом аппроксимирующих экспериментально определяемый профиль дифракционной линии. В качестве критерия аппроксимации

выберем величину Φ , представляющую собой сумму квадратов отклонений линейной комбинации (I) от экспериментальных точек y_i

$$\Phi = \sum_{i=1}^n v_i^2 \quad (2)$$

где $v_i = F(\theta_i) - y_i$, а n - число экспериментальных точек.

Предположим, что задача разложения профиля экспериментальной дифракционной линии эквивалентна нахождению минимума функционала $\Phi(a_1, a_2, \dots, a_n, \theta_{01}, \theta_{02}, \dots, \theta_{0n})$, причем оцениваемые параметры a_j входят в F линейно, а параметры θ_{0j} - нелинейно. При фиксированных θ_{0j} задача переходит в классическую проблему наименьших квадратов Гаусса.

Введем следующие матричные обозначения

$$f_i = \begin{vmatrix} y_i(\theta_1) \\ \vdots \\ y_i(\theta_n) \end{vmatrix}; \quad a = \begin{vmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_n \end{vmatrix}; \quad y = \begin{vmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \end{vmatrix}; \quad F_{\kappa} = \begin{vmatrix} f_1, f_2, \dots, f_{\kappa} \end{vmatrix} \quad (3)$$

В этих обозначениях вектор отклонений выразится следующим образом

$$v = a_1 f_1 + a_2 f_2 + \dots + a_n f_n - y = F_{\kappa} a - y \quad (4)$$

Требование минимума для Φ приводит к соотношению

$$\frac{1}{2} \frac{\partial \Phi}{\partial a_j} = 0 \quad \text{для } j = 1, 2, \dots, n \quad (5)$$

Комбинируя формулы (2) и (4), получаем

$$v' \frac{\partial v}{\partial a_j} = v' f_j = 0 \quad (6)$$

или

$$(\alpha' F_k' - y') f_j = f_j' (F_k \alpha - y) = 0, \quad (6^a)$$

где знак " ' " обозначает транспонирование соответствующих матричных объектов. Совокупность n уравнений (6) можно объединить с помощью одного векторного уравнения

$$F_k' (F_k \alpha - y) = 0 \quad (7)$$

или

$$F_k' F_k \alpha = F_k' y, \quad (7^a)$$

откуда

$$\alpha = (F_k' F_k)^{-1} F_k' y \quad (8)$$

и для Φ_{min} имеем

$$\Phi_{min} = v'v = v' (F_k \alpha - y) = -v'y \quad (9)$$

так как $v' F_k = 0$ из условия минимума.

Подставляя (4) в (9), имеем

$$\Phi_{min} = y'y - \alpha' (F_k' y) \quad (10)$$

Очевидно, что описанный метод практически неприменим для оценки параметров θ_{oj} , так как приводит к необходимости решения системы нелинейных трансцендентных уравнений. Поэтому нахождение полного набора оцениваемых параметров проводится в два этапа. Сначала находятся первые оценки амплитуд α_j , используя метод наименьших квадратов при некоторых заданных значениях θ_{oj} . Затем, используя найденные значения α_j , производится дальнейшая минимизация Φ с помощью одного из следующих трех алгоритмов.

1) Метод Гаусса-Зайделя: поочередным дискретным изменением параметров θ_{oj} добиваются дальнейшего уменьшения Φ .

2) Градиентный метод: начальный набор θ_{0j} изменяется одновременно для всех значений j в направлении градиента функции Φ ($\theta_{01}, \theta_{02}, \dots, \theta_{0n}$).

3) Методы случайного поиска: в предположении случайного характера параметров θ_{0j} находится минимум функционала Φ , "разыгрывая" набор θ_{0j} методом Монте-Карло.

Процедуру нахождения линейных параметров можно повторить, используя полученные значения θ_{0j} . Описанный алгоритм осуществлялся нами при помощи вычислительной программы, составленной для машины БЭСМ-4. Блок-схема программы показана на рис. I.



Увеличение числа независимых оцениваемых параметров, входящих в сумму (1), заментно увеличивает время работы ЭВМ, поэтому при практическом использовании были введены следующие дополнительные условия (см. также /9/).

1) Отношение $\frac{I\alpha_2}{I\alpha_1}$ для определенного анода рентгеновской трубки известно; например, для излучения $Fe K\alpha$, применявшегося в данной работе, $\frac{I\alpha_2}{I\alpha_1} = 0,491$ /10/.

2) Междублетное расстояние для экспериментально используемого интервала углов меняется мало, поэтому его можно считать постоянным и известным.

Рис. I. Блок-схема вычислительной программы "Дешифрация профиля рентгеновской линии"

3) Интегральная ширина отдельных функций (1) одна и та же и соответствующий параметр в сумме (1) считается фиксированным и определяется экспериментально из дифракци-

онной линии, снимаемой по точкам в кубической фазе. Поправка на некогерентность изучения вводится согласно методике, изложенной в работе /10/.

Используя вышеизложенный подход к дешифрации дифракционных линий сложного профиля, были исследованы образцы твердых растворов $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$ для значений $x = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25$; используя дифрактометр УРС-50 ИМ с высокотемпературной приставкой, обеспечивающей измерение в интервале температур $20+500^\circ\text{C}$ с температурной стабилизацией не хуже $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Низкотемпературная часть измерений для состава $x = 0,25$ осуществлялась на серийной приставке УРНТ-180.

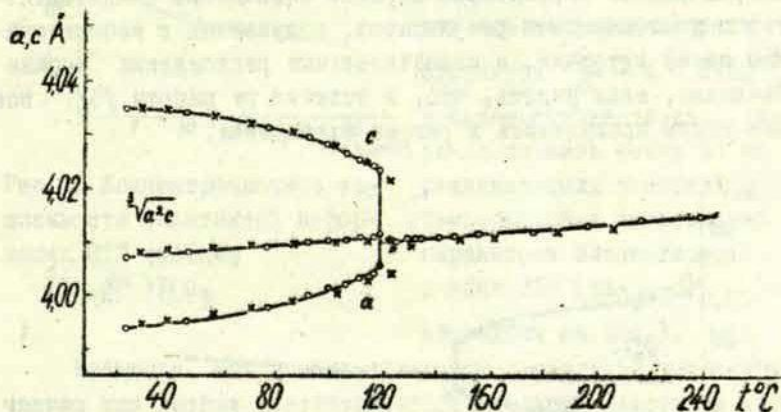


Рис.2. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки $BaTiO_3$. Точки o - наши данные; точки x - данные работы /5/

Для определения параметров элементарной ячейки снимались по точкам дифракционные максимумы 002 и 200, что, естественно, несколько снизило точность полученных результатов, так как положение этих линий соответствует интервалу углов $57+60^\circ$ (шкала 2θ и FeK_α излучение), и ошибка в определении межплоскостных расстояний оценивается величиной $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ Å. Выбор именно этих линий обусловлен отсут-

вием других подходящих линий с достаточным расщеплением и интенсивностью при больших углах. Следует, однако, отметить, что при использовании нашей методики точность измерения мало зависит от степени перекрытия линий $00h$ и $h00$, что является важным преимуществом при исследованиях в непосредственной близости от точки ФП (сравн., например, с /5/).

На рис.2 приведена температурная зависимость параметров элементарной ячейки $BaTiO_3$, полученная вышеописанным способом, используя в качестве внутреннего стандарта порошок серебра. Для сравнения приведены данные, полученные автором работы /5/. Весьма хорошее совпадение свидетельствует о достоверности результатов, полученных с использованием нашей методики, а незначительные расхождения вполне объяснимы, если учесть, что, в отличие от работы /5/, все наши опыты проводились в режиме охлаждения.

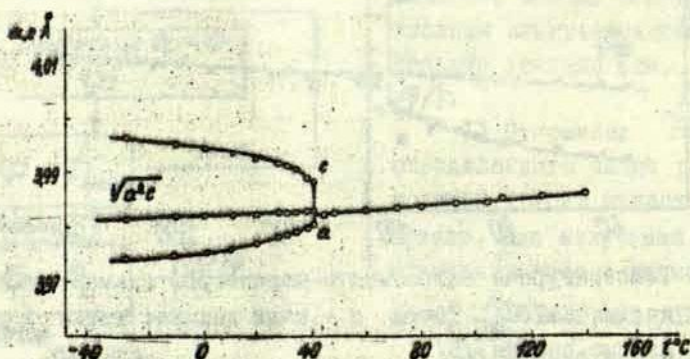


Рис.3. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки СТР (0,75 Ba - 0,25 Sr) TiO_3

Результаты, полученные для СТР, позволяют определить концентрационную зависимость некоторых фундаментальных микроскопических параметров сегнетоэлектриков системы $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$. Концентрационная зависимость спонтанной

деформации, полученная из наших данных с использованием методики вычисления, описанной в /4/, представлена на рис. 4.

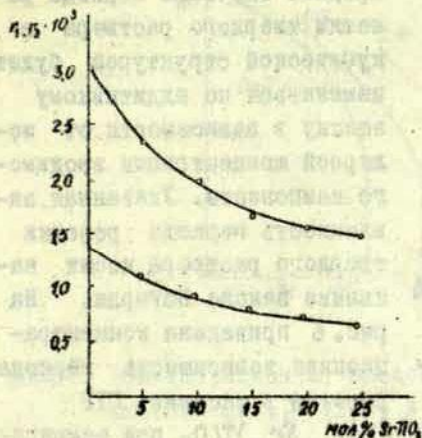


Рис. 4. Концентрационные зависимости спонтанной деформации СТР системы $(Ba, Sr)TiO_3$

Полученная зависимость указывает на то, что по мере возрастания молярной концентрации $SrTiO_3$ структура вещества все больше приближается к кубической. Этим обусловлено и отсутствие в настоящей работе данных для концентраций $x = 0,25$, так как при тетрагональности структуры $\frac{c}{a} - 1 < 2 \cdot 10^{-3}$ в нашем случае трудно уверенно оценить точку ФП из рентгеновских измерений. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки СТР $(Ba_{0,75}Sr_{0,25})TiO_3$ приведена на рис. 3.

Возможно, что при параллельном проведении диэлектрических или других структурночувствительных измерений указанное препятствие можно преодолеть. Дальнейшие перспективы развитого нами метода открываются при использовании дифракционных максимумов при больших углах (например, 004). Выявление возможности получения указанных рефлексов тесно связано с исследованием технологии изготовления керамических образцов.

Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки при $T = T_C$ показана на рис. 5. Обращает на себя внимание явная нелинейность полученной зависимости.

Известно, что, если степень перекрытия электронных оболочек различных атомов в процессе замещения в твердых растворах существенно не изменяется по отношению к пере-

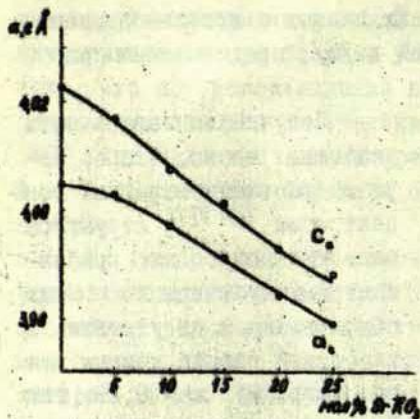


Рис. 5. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки СТР системы $(Ba, Sr)TiO_3$ в точке ФII (тетрагональная фаза)

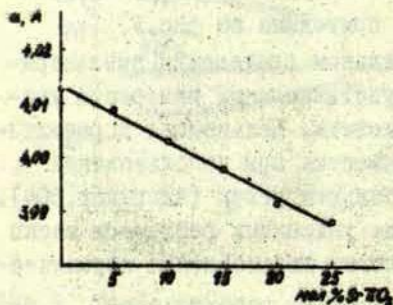


Рис. 6. Концентрационная зависимость периода решетки СТР системы $(Ba, Sr)TiO_3$ в кубической фазе при $T = 180^\circ C$

крытию оболочек атомов в соответствующих исходных веществах, то можно ожидать, что среднее значение периода решетки твердого раствора с кубической структурой будет изменяться по аддитивному закону в зависимости от молярной концентрации вводимого компонента. Указанная зависимость периода решетки твердого раствора носит название закона Вегарда. На рис. 6 приведена концентрационная зависимость периода решетки в системе СТР $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ при температуре $T = 180^\circ C$. Можно считать, что закон Вегарда выполняется и в нашем случае, однако, анализ характера разброса экспериментальных точек указывает на возможность некоторого положительного отклонения от этой зависимости, что коррелирует с представлением о известной "рыхлости" сегнетоэлектрических структур. Указанный вопрос представляет самостоятельный интерес и требует дальнейшего исследования.

В заключение мы приводим, полученную из наших данных, концентрационную за-

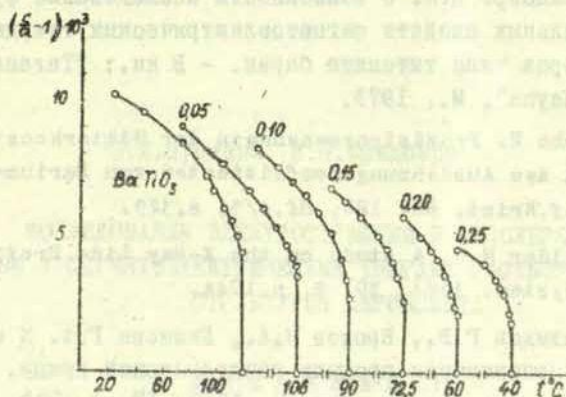


Рис.7. Концентрационная зависимость тетрагональности СТР системы $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ в области фазового перехода ($T \leq T_c$)

зависимость изменения тетрагональности в области ФП (рис.7), часто используемую в вычислениях.

Автор приносит благодарность В.Я.Фрицбергу за постоянный интерес к настоящей работе и ценные замечания при обсуждении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Megaw H.D. Temperature changes in the crystal structure of barium titanium oxide. Proc. Roy. Soc (London), 1947, A189, p.261.
2. Kay H.F. Preparation and properties of crystals of barium titanate. Acta Crystallogr., 1948, I, p.229.
3. Kay H.F., Vousden P. Symmetry changes in barium titanate at low temperatures and their relation to its ferroelectric properties. Phil. Mag., 1949, 40, p.1019.

4. Фрицберг В.Я. О возможности исследования фундаментальных свойств сегнетоэлектрических твердых растворов типа титаната бария. - В кн.: "Титанат бария". "Наука", М., 1973.
5. Joho P. Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten und des Ausdehnungskoeffizienten von Barium-titanat. Z.f.Krist. Bd. 120, Hf.4/5, s.329.
6. Halder N.G. A study on the X-Ray Line Profile. Physica. 1964, 30, 5, p.1044.
7. Давыдов Г.В., Ерохов Н.А., Белыева Г.Ф. К методу аппроксимации профиля рентгеновской линии. "Заводская лаборатория", 1967, 12, с.1544.
8. Куколь В.В. Метод разделения компонентов дублета рентгеновских дифракционных линий. "Заводская лаборатория", 1963, 5, с.575.
9. Фрейманис В.А., Кручан Я.Я., Гаварс П.Э. Методика и некоторые результаты исследования фазового состава твердых растворов $(Pb, Ba)M_2O_6$. - В кн.: "Фазовые переходы в сегнетоэлектриках". "Зинатне", Рига, 1971.
10. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Изд.физ.-мат.лит. М., 1961.

Э.Х.Пуриньш, В.Я.Фрицберг

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОСТРИКЦИИ В НЕПОЛЯРНОЙ
 ФАЗЕ У СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО
 СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

В В Е Д Е Н И Е

Электрострикция обусловлена действием электрического поля на структурные элементы атомов и молекул диэлектрика и наряду с поляризацией является фундаментальным свойством всех диэлектриков. Из физики диэлектриков известно [1], что относительная деформация диэлектрика пропорциональна квадрату приложенного электрического поля или поляризации самого диэлектрика:

$$r_{ij} = Q_{ijkl} P_k P_l, \quad (1)$$

$$r_{ij} = R_{ijkl} E_k E_l, \quad (2)$$

где r_{ij} - компоненты тензора деформации II ранга,
 E_k, E_l - векторы напряженности электрического поля,
 P_k, P_l - векторы поляризации,
 Q_{ijkl}, R_{ijkl} - коэффициенты электрострикции (компоненты тензора IV ранга).

В матричных обозначениях выражения (1) и (2) принимают вид:

$$r_i = Q_{ij} P_j^2, \quad (1')$$

$$r_i = R_{ij} E_j^2. \quad (2')$$

Количество компонентов тензора электрострикционных коэффициентов, отличных от нуля, зависит от симметрии кристалла. Так для сегнетоэлектриков типа перовскита в неполярной фазе имеются только три независимых коэффициента электрострикции Q_{11} , Q_{12} и Q_{44} (соответственно R_{11} , R_{12} и R_{44}). В твердых растворах той же структуры по причине макроскопической изотропности остаются всего две константы \overline{Q}_{11} и \overline{Q}_{12} (соответственно \overline{R}_{11} и \overline{R}_{12}).

Из термодинамики следует, что коэффициенты R_{ij} имеют аномалию в районе сегнетоэлектрического фазового перехода, а коэффициенты Q_{ij} не должны зависеть от температуры и являются "истинными" константами вещества /2/. Этот вывод подтверждают также экспериментальные данные /3, 4/.

Электрострикционные явления в перовскитах и особенно в сегнетоэлектрических твердых растворах этой структуры изучены еще сравнительно мало. В то же время у сегнетоэлектриков, у которых отсутствуют пьезоэлектрические свойства в парафазе, спонтанная деформация, пьезоэффект, тепловое расширение и электромеханические свойства в полярной фазе определяются электрострикционными характеристиками параэлектрической фазы. Таким образом, исследования электрострикционных свойств в неполярной фазе представляют значительный теоретический и практический интерес. Отставание исследований в этой области связано главным образом с экспериментальными трудностями измерения малых деформаций в широком интервале температур.

В настоящей работе были поставлены следующие задачи:

1) Дать краткую характеристику существующих методов и результатов измерения коэффициентов электрострикции и оценить их пригодность для определения соответствующих параметров для сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой типа перовскита, учитывая, что последние могут быть представлены исключительно в виде керамических образцов.

2) Используя методику измерения малых деформаций при помощи индуктивного датчика /5/, определить на керамических образцах коэффициенты электрострикции Q_{11} и Q_{12} для систем твердых растворов $(Ba, Sr)TiO_3$ и $(Pb, Sr)TiO_3$ в неполярной фазе и установить их концентрационную зависимость.

ОБЗОР ДАННЫХ ЛИТЕРАТУРЫ

Существуют несколько методов определения электрострикционных коэффициентов Q_{ij} и R_{ij} . Из выражений (1'), (2') следует, что константы Q_{ij} (или соответственно R_{ij}) можно определить через поляризацию (электрическое поле) и соответствующую деформацию. Здесь необходимо учитывать, что у сегнетоэлектриков в полярной фазе наряду с электрострикцией существуют еще два механизма деформации во внешнем электрическом поле - обратный пьезоэлектрический эффект и доменные переориентации, которые вносят основной вклад в деформацию. Таким образом, уверенное определение электрострикции в немнонодоменных кристаллах возможно только в параэлектрической фазе.

Используя экспериментальные данные о величине возникшей при фазовом переходе спонтанной поляризации и изменении параметров элементарной ячейки, можно провести расчет коэффициентов Q_{11} , Q_{12} и Q_{44} для монокристаллических образцов /6/ из соотношения:

$$\frac{\Delta C}{\alpha_{kc}} = Q_{11} P_{sc}^2,$$

$$\frac{\Delta \alpha_c}{\alpha_{kc}} = Q_{12} P_{sc}^2,$$

где α_{kc} - параметр решетки кубической фазы при $T-T_c$,

$\Delta C_c, \Delta \alpha_c$ - скачки параметров решетки при фазовом переходе в тетрагональную фазу,

P_{sc} - скачек спонтанной поляризации.

К сожалению, этот метод непригоден для керамических ма-

териалов.

Возможно также прямое измерение электрострикционной деформации и соответствующей поляризации в неполярной фазе. Этот метод определения коэффициентов Q_{11} и Q_{12} использовался Г.Шмидтом /7/ и также нами.

Некоторые авторы /3,8,9/ применяли следующий метод определения электрострикционных коэффициентов R_{ij} . На образец одновременно подается постоянное смещающее поле E_3 и небольшое переменное поле ΔE_3 . Постоянное поле создает индуцированный пьезомодуль d_{31}^* , величина которого измеряется обычными методами (например, методом резонанса - антирезонанса). Деформацию в этом случае можно написать в виде

$$r_1 = R_{13} (E_3 + \Delta E_3)^2 = R_{13} E_3^2 + 2R_{13} E_3 \Delta E_3 + R_{13} \Delta E_3^2.$$

После несложных преобразований получаем (учитывая, что $\Delta E_3 \ll E_3$):

$$r_1 \approx r_2 + d_{31}^* \Delta E_3,$$

где r_2 не зависит от ΔE_3 , а $d_{31}^* = 2 R_{13} E_3$ (индуцированный модуль). Получаем, что

$$R_{13} = R_{12} = R_{23} = \frac{d_{31}^*}{2E},$$

$$Q_{13} = Q_{12} = Q_{23} = \frac{R_{13}}{\varepsilon^2} = \frac{8\pi^2 d_{31}^*}{\varepsilon^2 E_3},$$

где ε - восприимчивость, ε - проницаемость диэлектрика. Аналогичные формулы справедливы для R_{11} и Q_{11} .

На монокристаллах этот метод позволяет определить электрострикционные коэффициенты также и в полярной фазе.

Существуют еще и другие методы определения электрострикционных коэффициентов. Например, Г.Шмидт /10/ и Ф.Прокерт /11/ применяют метод электрострикционного резонатора.

Коэффициенты Q_{ij} и R_{ij} можно также определить из зависимостей обратной диэлектрической восприимчивости или

диэлектрической восприимчивости от механического напряжения или деформации /4/. Этот метод практически не используется из-за трудностей создания одноосных, однородных механических напряжений.

В литературе до настоящего времени практически отсутствуют данные о значениях электрострикционных коэффициентов для сегнетозлектрических твердых растворов перовскита. Наиболее подробные данные имеются только для монокристаллов титанатов бария и стронция.

Определенные различными методами коэффициенты Q_{ij} для титаната бария, а также для титаната стронция хорошо согласуются между собой. Так, для $BaTiO_3$, рассчитанные по величине спонтанной поляризации и параметрам кристаллической решетки имеют значения (в единицах СГСЭ) /6/ :

$$\begin{aligned} Q_{11} &= 1,23 \cdot 10^{-12}, \\ Q_{12} &= -0,56 \cdot 10^{-12}, \\ Q_{44} &= 0,70 \cdot 10^{-12}. \end{aligned}$$

Из прямых измерений электрострикционной деформации и соответствующей поляризации для $BaTiO_3$ в неполярной фазе Г.Шмидт получил /7/:

$$\begin{aligned} Q_{11} &= 1,26 \cdot 10^{-12}, \\ Q_{12} &= -0,47 \cdot 10^{-12}. \end{aligned}$$

Коэффициент Q_{12} , рассчитанный по изменению пьезомодуля при наложении постоянного поля имеет величину $-0,42 \cdot 10^{-12}$ при $T = +30^\circ C$ и $-0,35 \cdot 10^{-12}$ при $T = +150^\circ C$ /3/.

Для монокристаллов $SrTiO_3$ известны только значения Q_{11} и Q_{12} . Их определили Г.Шмидт и Э.Хегенбарт /12/:

$$\begin{aligned} Q_{11} &= 0,88 \cdot 10^{-12}, \\ Q_{12} &= -0,17 \cdot 10^{-12} \text{ при комнатной температуре,} \\ \text{и } Q_{11} &= 0,73 \cdot 10^{-12}, \\ Q_{12} &= -0,13 \cdot 10^{-12} \text{ при } T = -193^\circ C. \end{aligned}$$

Расчет по данным из работ / 8, 13 / дает значение

$$Q_{12} = -0,15 \cdot 10^{-12} \text{ при } T = +20^\circ C.$$

Используя литературные данные о температурной зависимости параметров решетки /14/ и спонтанной поляризации /15/ монокристаллов PbTiO_3 , можно оценить величину Q_{11} и Q_{12} . При $T = +490^\circ\text{C}$ получаем:

$$Q_{11} = 0,88 \cdot 10^{-12},$$

$$Q_{12} = -0,26 \cdot 10^{-12}.$$

На основании данных, полученных для монокристаллов, путем усреднения можно найти коэффициенты электрострикции для поликристаллического материала в неполярной фазе. Формулы для усредненных компонентов симметричного тензора четвертого ранга даны Девонширом в работе /16/. В нашем случае

$$\bar{Q}_{11} = \frac{3}{5} Q_{11} + \frac{2}{5} Q_{12} + \frac{1}{5} Q_{44} \quad \text{и} \quad (3)$$

$$\bar{Q}_{12} = \frac{1}{5} Q_{11} + \frac{4}{5} Q_{12} - \frac{1}{10} Q_{44} \quad . \quad (4)$$

Для керамического BaTiO_3 из этих формул получаем (подставляя $Q_{11} = 1,23 \cdot 10^{-12}$, $Q_{12} = -0,56 \cdot 10^{-12}$, $Q_{44} = 0,7 \cdot 10^{-12}$):

$$\bar{Q}_{11} = 0,65 \cdot 10^{-12},$$

$$\bar{Q}_{12} = -0,27 \cdot 10^{-12}.$$

Прямые измерения электрострикционной деформации в кубической фазе для поликристаллического BaTiO_3 дают для $Q_{11} = 0,58 \cdot 10^{-12}$ /18/ и $0,77 \cdot 10^{-12}$ /19/, что находится в удовлетворительном согласии с усредненными коэффициентами, рассчитанными по (3).

Чтобы получить значения \bar{Q}_{11} и \bar{Q}_{12} для поликристаллического SrTiO_3 , необходимо кроме Q_{11} и Q_{12} знать коэффициент Q_{44} для которого нет данных в литературе. Вклад Q_{44} в усредненные коэффициенты \bar{Q}_{11} и \bar{Q}_{12} для BaTiO_3 составляет примерно 25 %, и мы можем в некотором приближении положить Q_{44} для монокристалла SrTiO_3 равным $0,5 \cdot 10^{-12}$ ед. СГСЭ. Тогда для керамического SrTiO_3 получим

$$\bar{Q}_{11} = 0,56 \cdot 10^{-12} \quad \text{и}$$

$$\bar{Q}_{12} = -0,01 \cdot 10^{-12} \quad .$$

Таким образом, если рассматривать систему твердых растворов $(Ba, Sr)TiO_3$, то, видимо, электрострикционные коэффициенты должны изменяться мало - приблизительно от $0,65 \cdot 10^{-12}$ до $0,56 \cdot 10^{-12}$ для \bar{Q}_{11} и от $-0,20 \cdot 10^{-12}$ до $-0,01 \cdot 10^{-12}$ для \bar{Q}_{12} . Такие результаты подтверждаются нашими экспериментальными данными, которые приводятся ниже.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Для определения коэффициентов электрострикции \bar{Q}_{11} и \bar{Q}_{12} сегнетоэлектрических твердых растворов в неполярной фазе была выбрана следующая методика измерений. На образец, имеющий форму прямоугольной призмы или диска с толщиной 1-2 мм и большим ребром (диаметром) 7-15 мм накладывается электрическое поле в виде импульса длительностью порядка 1 сек. Напряженность поля в импульсе менялась от 4 до 16 кв.см⁻¹. Для определения \bar{Q}_{11} измеряется деформация параллельно электрическому полю, а для \bar{Q}_{12} - перпендикулярно к этому направлению (рис.1). Одновременно с деформацией измерялась поляризация образца по схеме Союера-Тауэра.

Для измерений деформации применялась установка с индуктивным датчиком /5,20,21/, имеющая чувствительность 10^{-7} см на деление шкалы потенциометра ЭПН-09. При определении поляризации учитывалась проводимость образца /21/. Средняя погрешность измерения деформации составляла 5%, а поляризации - 3%. Таким образом общая погрешность определения электрострикционных коэффициентов была 10-12%.

Температурный интервал измерения электрострикции обуславливался несколькими факторами, указанными ниже.

I. Измерение деформации, вызванной "чистой" электро-

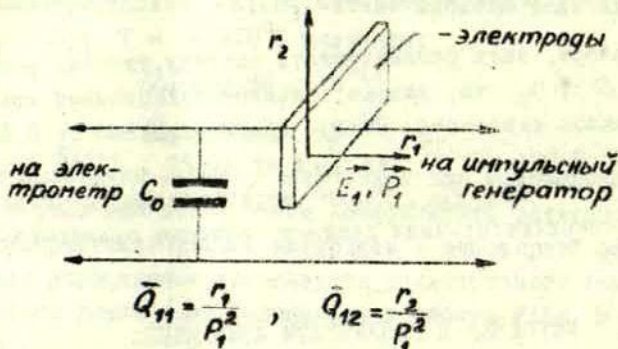


Рис. I. Схема измерения \bar{Q}_{11} и \bar{Q}_{12} (C_0 - эталонный конденсатор)

стрикцией было возможно только в температурном интервале от 10° до $50-70^{\circ}$ за фазовым переходом ($T > T_c$). Ближе к точке Кюри (T_c) возможен вклад полярной фазы, индуцированной внешним электрическим полем, а при более высоких температурах электрострикционные деформации становятся меньше порога чувствительности установки.

2. Указанный интервал температур еще более сужается при наличии проводимости исследуемого материала. В образцах с проводимостью более чем 10^{-9} ом $^{-1}$. см $^{-1}$ затруднен ее учет при определении поляризации, а также начинается экранизация внешнего электрического поля. При еще большей проводимости - возможно нагревание образца. По этой причине становится невозможным определение электрострикционных коэффициентов у твердых растворов системы (Pb, Sr)TiO $_3$, содержащих более чем 40 мол.% PbTiO $_3$.

Характерные зависимости деформации и поляризации от электрического поля показаны на рис. 2. Как видно, в значительном интервале напряженностей сохраняется квадратичная зависимость деформации и линейная зависимость

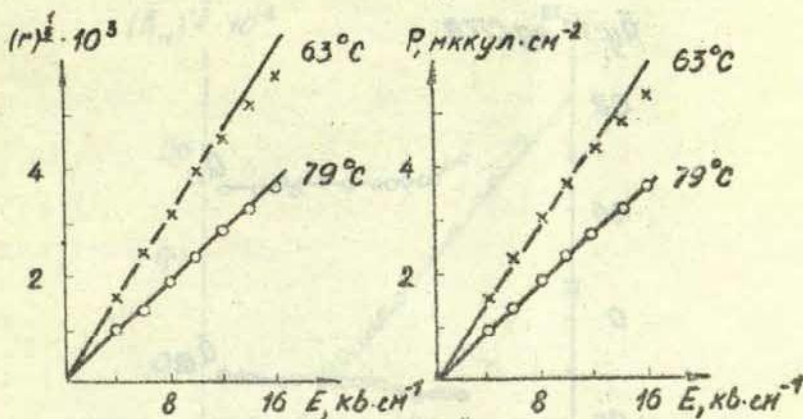


Рис.2. Зависимость относительной деформации и поляризации от внешнего электрического поля для твердого раствора $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{TiO}_3$

поляризации, что подтверждает наличие "чистой" электрострикции у исследуемого вещества.

Аналогичные графики строились для всех образцов. Из соотношения наклона прямых определялся соответствующий коэффициент электрострикции. Интересно отметить, что отклонение от линейных зависимостей $\sqrt{r_2}(E)$ и $P(E)$ при больших E таково, что коэффициент электрострикции практически не зависит от электрического поля.

Наши экспериментальные исследования подтверждают также независимость электрострикционных коэффициентов Q_{ij} от температуры при $T > T_0$ вне области фазового перехода (рис.3.). Небольшое увеличение (особенно для $|Q_{12}|$) вблизи фазового перехода наблюдается у всех исследуемых составов с большой концентрацией SrTiO_3 . Так, например, для твердого раствора $(0,04\text{Pb}; 0,96\text{Sr})\text{TiO}_3$ коэффициент Q_{12} даже меняет знак, в то время как абсолютное изменение Q_{12} составляет всего

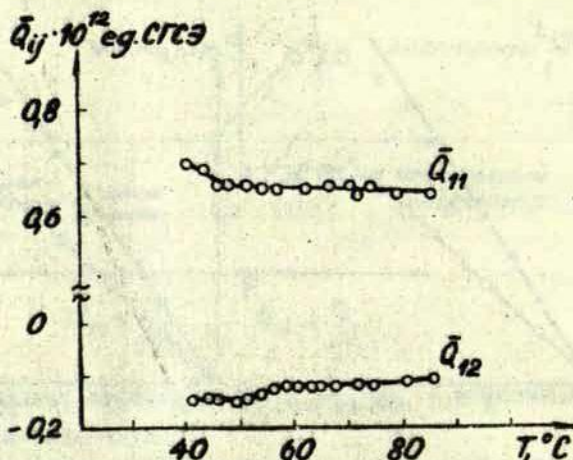


Рис. 3. Температурная зависимость электрострикционных коэффициентов \bar{Q}_{11} и \bar{Q}_{12} для твердого раствора $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{TiO}_3$

лишь $0,04 \cdot 10^{-12}$ ед. СГСЭ во всем исследуемом интервале температур. Характерная температурная зависимость показана на рис. 3 для $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{TiO}_3$.

Деформационные измерения показали, что в пределах ошибки у исследуемых веществ выполняется так называемый "квадратичный" закон для электрострикционных коэффициентов R_{ij} :

$$R_{ij} = \frac{R_{ij}^0}{(T - T_I)^2} \quad (5)$$

где R_{ij}^0 и T_I - константы, T - температура (рис. 4.). К сожалению, ограниченная точность измерения деформации (и, следовательно, R_{ij}) и сравнительно узкий температурный интервал, который мог быть использован, не позволили с достаточной уверенностью определить R_{ij}^0 и T_I для всех исследованных составов и получить соответствующие концентрацион-

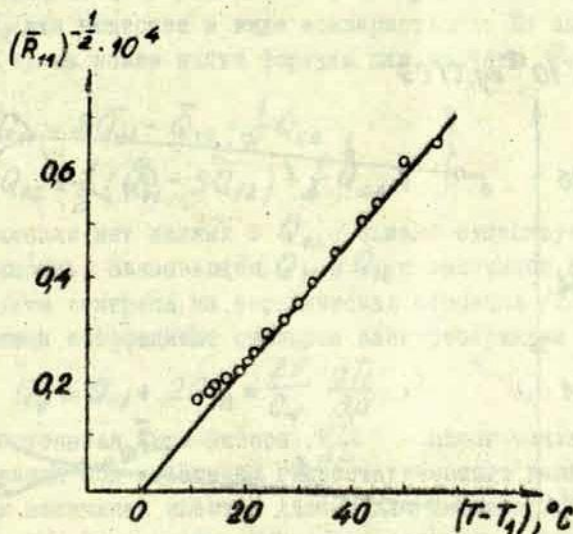


Рис. 4. Температурная зависимость электрострикционного коэффициента \bar{R}_{11} для твердого раствора $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{TiO}_3$

ные зависимости.

Следует отметить, что довольно большой разброс данных (особенно для \bar{Q}_{11}) наблюдается также на концентрационных зависимостях \bar{Q}_{ij} .

На рис. 5 приведена концентрационная зависимость, полученная прямым измерением электрострикционных коэффициентов \bar{Q}_{11} и \bar{Q}_{12} для твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ и $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$. Точки на рисунке соответствуют средней величине коэффициента для нескольких образцов одного состава (определены в области 30–40° выше T_0). Для образцов "чистого" титаната стронция и растворов с малыми добавками (1 и 2 мол. % PbTiO_3), электрострикционные коэффициенты измерялись при температуре жидкого азота.

Из приведенных данных видно, что в твердых растворах

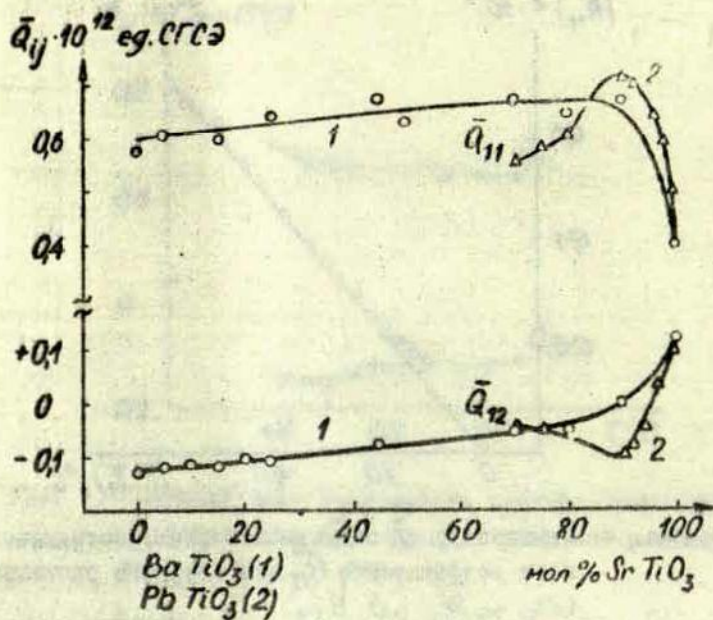


Рис. 5. Концентрационная зависимость электрострикционных коэффициентов \bar{Q}_{11} и \bar{Q}_{12} для твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ и $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$

$(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ \bar{Q}_{11} постепенно увеличивается с ростом концентрации SrTiO_3 и достигает максимума в районе 80-90 мол.%. К сожалению, не было возможности исследовать образцы SrTiO_3 с небольшими добавками BaTiO_3 . Коэффициент \bar{Q}_{12} с возрастанием концентрации SrTiO_3 постепенно увеличивается, меняет знак и становится положительным для "чистого" титаната стронция.

На рис. 5. показаны аналогичные зависимости от концентрации (x) для твердых растворов $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$. Здесь максимум на кривой $\bar{Q}_{11}(x)$ выражен более отчетливо, появ-

ляется минимум и на кривой \bar{Q}_{12} .

Предоставляет несомненный интерес определение величин Q_{11} и Q_{12} для вещества в виде монокристалла. Из выражений (3) и (4) мы можем найти формулы для расчета Q_{11} и Q_{12} :

$$\left. \begin{aligned} Q_{11} &= 2\bar{Q}_{11} - \bar{Q}_{12} - \frac{1}{2}Q_{44}, \\ Q_{12} &= \frac{1}{2}(\bar{Q}_{11} - 3\bar{Q}_{12}) + \frac{1}{4}Q_{44}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

К сожалению нет данных о Q_{44} , однако существует еще одна зависимость, связывающая Q_{11} и Q_{12} с величиной, которая может быть измерена на керамических образцах /22/. Это, так называемый коэффициент объемной электрострикции

$$Q_V = Q_{11} + 2Q_{12} = \frac{2\pi}{C_W} \frac{\partial T_C}{\partial P}, \quad (7)$$

где C_W - постоянная Кюри-Вейсса, $\frac{\partial T_C}{\partial P}$ - сдвиг точки фазового перехода под действием гидростатического давления. О последних величинах имеются данные для интересующих нас систем /23-27/. Следует отметить, что большей достоверностью обладают данные о величине постоянной Кюри-Вейсса, в то же время данные о сдвиге точки фазового перехода под действием гидростатического давления у разных авторов имеют большой разброс.

Из выражений (3) и (4) следует, что

$$Q_{11} + 2Q_{12} = \bar{Q}_{11} + 2\bar{Q}_{12} = Q_V.$$

Таким образом, мы можем найти еще две пары формулы для определения Q_{11} и Q_{12} :

$$\left. \begin{aligned} Q_{11} &= \frac{1}{2}(5\bar{Q}_{11} - Q_V) - \frac{1}{2}Q_{44}, \\ Q_{12} &= -\frac{1}{4}(5\bar{Q}_{11} - 3Q_V) + \frac{1}{4}Q_{44}, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

и

$$\left. \begin{aligned} Q_{11} &= 2Q_V - 5\bar{Q}_{12} - \frac{1}{2}Q_{44}, \\ Q_{12} &= -\frac{1}{2}(Q_V - 5\bar{Q}_{12}) + \frac{1}{4}Q_{44}. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Как видно из (6), (8) и (9), поправки вносимые Q_{44} одинаковы во всех трех случаях. Значение $Q_{44} = 0,7 \cdot 10^{-12}$ ед. СГСЭ известна только для BaTiO_3 ; оно определено в ром-

бической фазе и нет данных о прямых измерениях в кубической фазе. Следует отметить, что подстановка в выражениях (6), (8) и (9) полученных нами данных \bar{Q}_{11} и \bar{Q}_{12} для керамики $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$ дает величины Q_{11} и Q_{12} хорошо совпадающие с данными, полученными на монокристаллах, даже если положить $Q_{44} \approx 0$. Это, очевидно, означает, что в выражениях (6), (8) и (9) член содержащий Q_{44} , не имеет большого значения. Следовательно, если преследуется цель получения, главным образом, качественной картины для зависимостей $Q_{11}(x)$ и $Q_{12}(x)$, то величиной Q_{44} можно пренебречь.

Рассчитанные по формуле (7) коэффициенты объемной электрострикции для твердых растворов $(Ba, Sr)TiO_3$ и $(Pb, Sr)TiO_3$ с привлечением исходных данных из работ /23, 24/ приведены на рис. 6. Там же показаны результаты, полученные нами на основании измерений электрострикционных коэффициентов \bar{Q}_{11} и \bar{Q}_{12} для этих веществ. Коэффициенты объемной электрострикции, полученные обоими методами, качественно хорошо согласуются между собой. По нашему мнению количественное отличие полученных результатов можно объяснить тем, что значения $\frac{\partial \epsilon}{\partial p}$, данные в работе /24/; для твердых растворов $(Ba, Sr)TiO_3$ несколько занижены. Так величины $\frac{\partial \epsilon}{\partial p}$, определенные по измерениям теплоемкости и термического расширения /28/ и совпадающие с /26, 27/, для $BaTiO_3$ лучше согласуются с нашими результатами.

На рис. 7 приведены средние значения величин Q_{11} и Q_{12} для вещества в виде монокристалла, определенные из соотношений (6), (8) и (9) (пренебрегая Q_{44}), используя измеренные нами \bar{Q}_{11} и \bar{Q}_{12} (рис. 5.) и также Q_V , рассчитанный по формуле (7) (рис. 6). Разброс результатов, из разных соотношений составляет около 15 % от среднего значения для титаната бария и постепенно уменьшается до нескольких % для твердых растворов с концентрацией титаната стронция более чем 70 мол.%. Это связано с отличием величины объемного электрострикционного коэффициента, рассчитанным по формуле (7) и по нашим данным Q_{11} и Q_{12} (рис. 6).

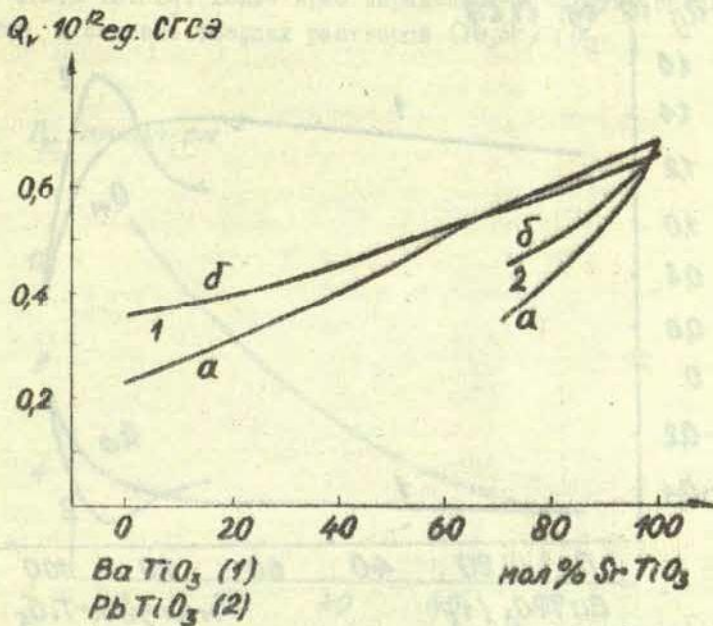


Рис. 6. Концентрационная зависимость объемного электрострикционного коэффициента Q_V для твердых растворов $(Ba, Sr)TiO_3$ и $(Pb, Sr)TiO_3$.

а - по данным $Q_V = \frac{2F}{c_w} \frac{\partial \epsilon}{\partial p}$,

б - по данным

$$Q_V = \bar{Q}_{11} + 2\bar{Q}_{12}$$

Общий характер концентрационных зависимостей Q_{11} и Q_{12} качественно аналогичен поведению \bar{Q}_{11} и \bar{Q}_{12} для поликристаллических материалов. Значения Q_{11} и Q_{12} для исходных компонентов довольно хорошо согласуются с литературными данными. Так, для титаната бария при $T = 150^\circ C$ мы получили $Q_{11} = 1,25 \cdot 10^{-12}$ и $Q_{12} = -0,49 \cdot 10^{-12}$ (в работе /7/ соответственно $Q_{11} = 1,26 \cdot 10^{-12}$

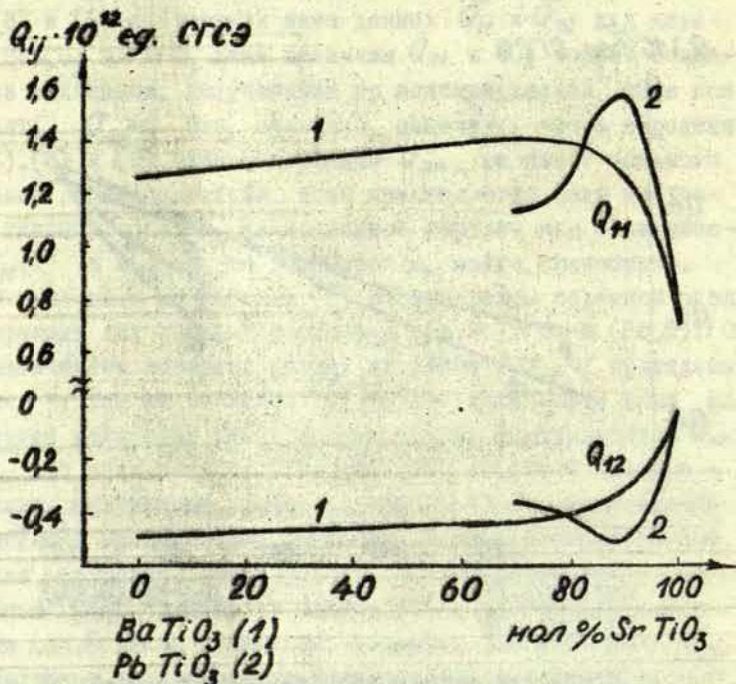


Рис. 7. Концентрационная зависимость электрострикционных коэффициентов Q_{11} и Q_{12} , рассчитанных для монокристаллов $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ по данным кривых на рисунках 5 и 6

и $Q_{12} = -0,47 \cdot 10^{-12}$), а для титаната стронция при $T = -196^\circ\text{C}$ $Q_{11} = 0,70 \cdot 10^{-12}$ и $Q_{12} = -0,02 \cdot 10^{-12}$ (в работе [12] соответственно $0,73 \cdot 10^{-12}$ и $-0,13 \cdot 10^{-12}$ при температуре $T = -193^\circ\text{C}$). Из рис. 7 видно, что введение титанатов бария и свинца в исходный SrTiO_3 сильно увеличивает абсолютные значения электрострикционных коэффициентов.

Коэффициенты Q_{11} и Q_{12} достигают максимальных величин при концентрации 25 мол.% $BaTiO_3$ и , соответственно , 10 мол.% $PbTiO_3$. Более ярко выраженные максимумы наблюдаются в системе твердых растворов $(Pb, Sr)TiO_3$.

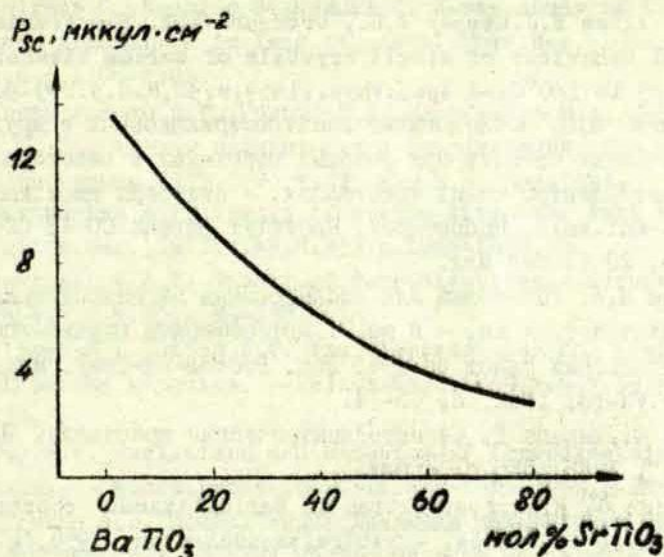


Рис. 8. Концентрационная зависимость скачка спонтанной поляризации при $T = T_0$ в системе твердых растворов $(Ba, Sr)TiO_3$

Используя данные объемной спонтанной деформации $\frac{\Delta V_s}{V}$, полученные в измерениях линейного термического расширения /28/, и наши измерения для Q_y (рис.6), по формуле

$$P_{sc} = \sqrt{\frac{\Delta V_s}{Q_y}} \quad (10)$$

можно определить скачек спонтанной поляризации при фазовом переходе из кубической в тетрагональную фазу. Полученные результаты (рис.8) в общем хорошо согласуются с данными работы /28/ .

ЛИТЕРАТУРА

1. Губкин А.Н. Физика диэлектриков. т. I. М., "Высшая школа", 1971, 272 с. с илл.
2. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. М., "Наука", 1968, 463 с.с илл.
3. Huibregtse E.J., Bessey W.H., Drougard M.E. Electromechanical behaviour of single crystals of barium titanate from 25 to 160°C. - J. Appl. Phys., 1959, v. 30, N. 6, p. 899-905.
4. Зайцева М.П. Исследование электрострикционных и других физических свойств при фазовых переходах в некоторых сегнетоэлектрических кристаллах. - Автореф. дисс. канд. физ.-мат. наук, Красноярск, Институт физики СО АН СССР, 1968, 23 с. без илл.
5. Балаш В.А. Установка для исследования магнитоэлектрики и электрострикции. - В кн. : Авторефераты научно-исследовательских работ за 1961 год. Ростов-на-Дону, изд. Рост. ун-та, 1962, с. 73-74.
6. Иона Ф., Ширани Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., "Мир", 1965, 555 с. с илл.
7. Schmidt G. Elektrostriktion in Bariumtitanat oberhalb des Curie - Punktes. - Naturwissenschaften, 1958, Jg. 45, N. 1, S. 8-9.
8. Ruprecht G., Winter W.H. Electromechanical behaviour of single-crystal strontium titanate. - Phys. Rev., 1967, v. 155, N. 3, p. 1019-1028.
9. Berlincourt D., Jaffe H. Elastic and piezoelectric coefficients of single-crystal barium titanate. - Phys. Rev., 1958, v. 111, N. 1, p. 143-148.
10. Schmidt G. Der elektrostriktive Resonator. - Phys. status solidi, 1965, v. 8, N. 1, 47-54.
11. Procort F. Untersuchungen am kubischen Bariumtitanat nach der Methode des elektrostriktiven Resonators. - Chechosl. J. Phys., 1966, v. 16, N. 5B, p. 404-408.

12. Schmidt G., Hegenbarth E. Elektromechanische Eigenschaften von Strontiumtitanateinkristallen. - *Phys. status solidi*, 1963, v. 3, N. 2, p. 329-338.
13. Bell R.O., Rupprecht G. Dielectric constant in paraelectric perovskites. - *Phys. Rev.*, 1964, v. 135, N. 3A, p. 748-752.
14. Shirane G., Hoshino S., Suzuki K. X-ray study of the phase transition in lead titanate. - *Phys. Rev.*, 1950, v. 80, N. 6, p. 1105-1106.
15. Гавриляченко В.Г., Спинко Р.И., Мартыненко М.А., Фесенко Е.Г. Спонтанная поляризация и коэрцитивное поле титаната свинца. - *ФТТ*, 1970, т. 12, вып. 5, с. 1532-1534.
16. Devonshire A.F. Theory of barium titanate. Part 2. - *Philos. Mag.*, 1951, v. 42, N. 333, p. 1065-1079.
17. Devonshire A.F. Theory of ferroelectrics. - *Advances Phys.*, 1954, v. 3, N. 10, p. 85-130.
18. Allsop H.L., Gibbs D.F. The electromechanical properties of barium titanate. - *Philos. Mag.*, 1959, v. 4, N. 39, p. 359-370.
19. Kay H.F. Nucleation and kinetics of ferroelectric domains. - *Kinet. React. Ion. Syst. New-York*, 1969, p. 206-227.
20. Круминь А.Э. Исследование динамики поляризации сегнетоэлектрических твердых растворов типа перовскита в широкой области температур, напряженностей и времен действия электрического поля. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, "Зинатне", 1971, с. 155-204.
21. Методика исследования поликристаллических сегнетоэлектриков. Коллектив авторов. Рига, ЛГУ им. П. Стучки, 1970, 148 с. с илл.
22. Фрицберг В.Я. О возможности исследования фундаментальных свойств сегнетоэлектрических твердых растворов типа титаната бария. - В кн.: Титанат бария. М., "Наука", 1973, с. 86-93.
23. 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 типа перовскита.- См. настоящий сборник, с.5-46.
24. 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.
25. Hegenbarth E. The shifting of the transition temperature of $(\text{Ba}_x, \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ solid solution ($x \leq 0.1$) by hydrostatic pressure. - J. Phys. Soc. Japan, 1970, v. 28, suppl. p. 407-409.
26. Samara G.A. Pressure and temperature dependence of the dielectric properties and phase transitions of the ferroelectric perovskites: PbTiO_3 and BaTiO_3 . - Ferroelectrics, 1971, v. 2, p. 277-289.
27. Samara G.A. The effects of hydrostatic pressure on ferroelectric properties. - J. Phys. Soc. Japan, 1970, v. 28, suppl., p. 399-403.
28. Фрицберг В.Я., Борман К.Я. Исследование спонтанной деформации и поляризации при фазовых переходах в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита.- См. настоящий сборник, с. 99-149.

УДК 537.226.33

Экспериментальные результаты исследования обобщенного закона Кюри-Вейсса в системах твердых растворов со структурой типа перовскита. Брок А.Я., Фрицберг В.Я., З.А.Такере и др. - Учен.зав.ЛГУ им.П.Стучки, 1974, т.189. Фазовые переходы в сегнетозлектриках со структурой перовскита. с. 5-46.

Применяя резонансную СВЧ методику измерения, установлено, что для перовскитовых сегнетозлектрических твердых растворов (СЭТР) температурная зависимость диэлектрической проницаемости в неполярной фазе подчиняется обобщенному закону Кюри-Вейсса $\epsilon(T) = \epsilon_L + C_w (T - T_0)^{-1}$. Для всех систем исследованных СЭТР установлены монотонные концентрационные зависимости значений параметров C_w (порядка 10^5 град) и T_0 . Значение $\epsilon_L = 35 \pm 15$ независимо от состава и концентрации СЭТР. Обобщенный закон Кюри-Вейсса в неполярной фазе СЭТР выполняется независимо от степени размытия сегнетозлектрического фазового перехода (СЭФП). В области размытия СЭФП наблюдается отклонение от этого закона. При этом для СЭТР типа $Pb(Mg, Ni)_{1/3} Nb_{2/3} O_3$ выполняется соотношение $\epsilon(T) = A + B(T - T_M)^{-2}$, однако оно не имеет место для других СЭТР типа $Ba(Ti, Sn)O_3$, $Ba(Ti, Zr)O_3$ и $(Bi_{2/3}, Sr)TiO_3$, также обладающих размытым СЭФП.

Илл. - 14, библиогр. - 31 назв.

УДК 537.226.33

Исследование диэлектрической нелинейности в твердых растворах типа титаната бария при температурах выше точки Кюри.

Фрицберг В.Я., Гринвалд Г.Ж., Гаевский А.П.
Учен. зап. ЛГУ им. П.Стучки, 1974, т. 189.

Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, с. 47-98.

Проведен теоретический анализ поляризационных явлений, имеющих место в области фазового перехода I рода, и показано, что в сегнетокерамике в неполярной фазе при температуре $T > T_{кр}$ во внешнем поле $E > E_{кр}$ описание эффектов диэлектрической нелинейности успешно может быть проведено на основе выражения $E = \alpha P + \beta P^3$, где $\alpha > 0$, $\beta > 0$. Рассмотрена зависимость нелинейности от температуры и поля. Выгоды теории сопоставлены с экспериментальными данными, полученными на сегнетоэлектрических твердых растворах (СТР) системы $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ и $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$, в которых β имеет порядок 10^{-12} ед. СГСЭ и монотонно возрастает по мере увеличения концентрации второго компонента. В исследованных СТР коэффициент β монотонно (приблизительно линейно) растет с температурой. Установлено хорошее согласие экспериментальных результатов с предсказаниями теории.

Табл. 6, илл. - 15, библиогр. - 37 назв.

УДК 537.226.33

Исследование спонтанной деформации и поляризации при фазовых переходах в сегнетов электрических твердых растворах со структурой перовскита. Фрицберг В.Я., Борман К.Я. Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки, 1974, т. 189. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, с. 99-149.

Рассмотрена связь макроскопической деформации образца с температурной зависимостью параметров элементарной ячейки в области тетрагонально-кубического фазового перехода (ФП).

При помощи высокочувствительного дилатометра изучалась спонтанная деформация в твердых растворах систем $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$, $\text{Pb}[(\text{Mg}, \text{Ni})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]_2\text{O}_3$, $\text{Pb}[(\text{Mg}, \text{Zn})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]_2\text{O}_3$.

На основании представлений теории размытых фазовых переходов из полученных экспериментальных данных рассчитаны следующие характерные параметры (и определены их концентрационные зависимости): степень размытия ФП, приведенный скачок спонтанной деформации и поляризации P_{SC} , объем элементарной области ФП. Характер концентрационной зависимости $P_{SC}(x)$ опровергает выдвинутое в работе /30/ утверждение о справедливости соотношения $T_C \sim P_{SC}^2$ в сегнетоэлектриках типа смещения (концентрационная зависимость $T_C(x)$ - линейна, в то время как зависимость $P_{SC}^2(x)$ - нелинейна).

Илл. - 16, библиогр. - 31 назв.

УДК 537.226.33

Рентгеноструктурное исследование тетрагонально-кубического фазового перехода в сегнетоэлектрических твердых растворах $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$. Шебанов Л.А. Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки, 1974, т. 189. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, с. 150-160.

На основе разработанной методики дешифрации дифракционных линий сложного профиля определены температурные зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ в области тетрагонально-кубического фазового перехода. Обработка экспериментальных данных проводилась с использованием ЭВМ. Дано описание вычислительной программы дешифрации. Достоверность методики проверялась на примере сравнения полученных данных для чистого BaTiO_3 с результатами работы других авторов. Найденно, что в интервале концентраций 0+25 мол.% SrTiO_3 тетрагональность структуры и относительная спонтанная деформация ячейки монотонно уменьшаются по нелинейному закону. Приводится концентрационная зависимость параметров ячейки в точке фазового перехода и в кубической фазе при температуре $T = 180^\circ\text{C}$. Обсуждаются перспективы дальнейшего развития применяемой методики.

Илл. - 7, библиогр. - 10 назв.

УДК 537.226.33

Исследование электрострикции в неполярной фазе у сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита.

Пуриных Э.Х., Фрицберг В.Я.

Учен.зап. ЛГУ им.П.Стучки, 1974, т.189.

Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, с.161-180.

Экспериментально определены коэффициенты электрострикции Q_{11} и Q_{12} в неполярной фазе в поликристаллических образцах сегнетоэлектрических твердых растворов (СТР) систем $(Ba, Sr)TiO_3$ и $(Pb, Sr)TiO_3$. Предпринята попытка на основании этих результатов и с привлечением некоторых дополнительных данных, путем расчета определить Q_{11} и Q_{12} для СТР, представленных в виде монокристаллов. Для отдельных компонент СТР ($BaTiO_3$ и $SrTiO_3$) получено хорошее совпадение с известными экспериментальными данными для монокристаллов. Установлено, что концентрационные зависимости коэффициентов $Q_{11}(x)$ и $|Q_{12}(x)|$ для обеих систем СТР резко возрастают при небольших концентрациях $BaTiO_3$ или $PbTiO_3$.

Илл. - 8, библиогр. - 29 назв.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Предисловие	3
Брок А.Я., Фрицберг В.Я., Таке- ре В.А., Олехнович Р.Я., Тун- кун В.А. Экспериментальные результаты ис- следования обобщенного закона Кюри-Вейсса в системах твердых растворов со структурой типа перовскита	5
Фрицберг В.Я., Гринвалд Г.Ж., Гаевский А.П. Исследование диэлектричес- кой нелинейности в твердых растворах типа титана- та бария при температурах выше точки Кюри	47
Фрицберг В.Я., Берман К.Я. Исследование спонтанной деформации и поляризации при фазовых переходах в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита	99
Шебанов Л.А. Рентгеноструктурное исследо- вание тетрагонально-кубического фазового перехода в сегнетоэлектрических твердых растворах системы (Ba,Sr)TiO ₃	150
Пуриньш Э.Х., Фрицберг В.Я. Исследование электрострикции в неполярной фазе у сегнетоэлектрических твердых растворов со струк- турой перовскита	161

Ученые записки, том 189

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ
СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСИТА

Редактор А. Круминьш
Технический редактор Э. Бормане
Корректор Э. Бормане

Редакционно-издательский отдел ЛГУ им. Петра Стучки
Рига 1974

Подписано к печати 2.01.1974 ЯТ 06002 Зак. № 247.
Ф/б 60x84/16. Бумага №1. Физ. п. л. 12,0. Уч.-и. л. 9,0.
Тираж 600 экз. Цена 90 к.

Отпечатано на ротапринтере, Рига-50, ул. Вейденбаума, 5
Латвийский государственный университет им. П. Стучки

LU bibliotēka



200023288

PT-75
189

6
ЦЕНА 90 коп.

Учен. зап. (ЛГУ им. П. Стучки), 1974, т. 189. 1-186.