



---

УЧЕННЫЕ  
ЗАПИСКИ

**фазовые переходы в  
сегнетоэлектрических  
твердых растворах**

Министерство высшего и среднего специального образования  
Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет имени Петра Стучки

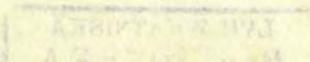
Проблемная лаборатория физики  
сегнето- и пьезоэлектриков

Ученые записки  
Латвийского государственного университета  
имени Петра Стучки  
том 250

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Под общей редакцией В.Я. Фришберга

Латвийский государственный университет им. П. Стучки  
Рига 1976



УДК 537.226.33

Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах. Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки, 1976, т. 250, 167 с. Отв. редактор Фрицберг В. Я.

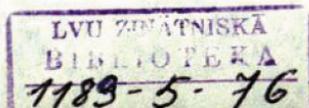
В сборнике представлен широкий круг вопросов экспериментального и, частично, теоретического характера, связанных с проблемой сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах со структурой типа перовскита. Рассмотрены вопросы стабильности сегнетоэлектрического состояния в твердых растворах, нелинейность поляризации вблизи фазового перехода, явления электрострикции, упругие свойства, влияние гидростатического давления на диэлектрические свойства, приведены результаты рентгеноструктурного исследования фазового перехода в монокристаллах титаната бария. Ряд статей посвящен вопросам экспериментальной методики, в том числе задаче определения двупреломления в поликристаллических сегнетоэлектриках.

Табл. - 5, илл. - 62, библиогр. - 177 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ЛГУ им. П. Стучки от 27 февраля 1976 года

© Латвийский государственный университет им. П. Стучки, 1976

Ф 20403-035y 210-76  
М 812(II)-76



## ПРЕДИСЛОВИЕ

В предлагаемый сборник вошли работы научного направления, традиционного для исследований, проводимых в Проблемной лаборатории физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков /ИЛФСП/ Латвийского госуниверситета им. П. Стучки. Как и прежде, основное внимание уделяется проблемам фазовых переходов в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита. Характерно, что проблема сегнетоэлектрических фазовых переходов остается актуальной, несмотря на бесспорные успехи, достигнутые за последние годы.

В отличие от предыдущих сборников, значительно больше места отведено вопросам методики измерения тех или иных параметров, важных для решения поставленных задач. Эти работы образуют заключительную часть сборника. В первой части охвачен широкий круг вопросов, экспериментального и, частично, теоретического характера, связанных с исследованием стабильности сегнетоэлектрического состояния твердых растворов, нелинейности поляризации вблизи фазового перехода, явлений электрострикции, упругих свойств, влияний гидростатического давления на диэлектрические свойства и других проблем; приведены результаты рентгеноструктурного исследования тетрагонально-кубического фазового перехода в монокристаллах титаната бария. Отметим, что работа по исследованию особенностей фазового перехода в твердых растворах ниобатов бария и стронция выполнена в рамках междузоровского сотрудничества со Львовским госуниверситетом.

Из работ методической части сборника уместно особо выделить попытку применения весьма перспективной методики - нейтронно-активационного анализа - для контроля состава исследуемых образцов в целях оптимизации условий их синтеза. Оригинальный характер носят и все остальные работы этой части сборника, кроме обзорной статьи о методике исследования электромеханических свойств, посвященной анализу ряда специфических проблем, возникающих при исследовании электрострикции.

В целом работы сборника характеризуются стремлением к более глубокому анализу физической сущности явлений, к разработке новых методик, усовершенствованию известных методов измерения и повышению их точности.

Сборник может представлять интерес для лиц, работающих в области исследования и применения сегнетоэлектрических материалов, также для студентов старших курсов и аспирантов, проходящих обучение по курсу физики твердого тела.

В.Я.Фрицберг

СТАБИЛЬНОСТЬ СПОНТАННО ПОЛЯРИЗОВАННОГО СОСТОЯНИЯ  
В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ  
СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

В процессе исследования сегнетоэлектрических твердых растворов (СЭТР) вполне естественно возникает вопрос о закономерностях, которыми определяется степень склонности того или иного раствора к спонтанной поляризации. Для решения этого вопроса, в первую очередь, необходим количественный критерий для оценки указанной степени склонности. Следующим шагом может быть установление связи или корреляции этого критерия с другими основными (не обязательно сегнетоэлектрическими) параметрами вещества. Очевидно, последовательная реализация такой программы должна способствовать лучшему пониманию механизма спонтанной поляризации в изучаемых веществах.

Исследования ряда различных систем СЭТР перовскитного типа показывают, что при постепенном изменении состава, определяемого соотношением компонентов раствора, закономерно и, по большей части, монотонно (в качестве известного нам исключения можно привести лишь систему  $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ ) изменяются основные параметры, характеризующие спонтанную поляризацию вещества: температура фазового перехода (ФП) -  $T_c$ , постоянная Кюри-Вейсса  $C_W$  и величина скачка спонтанной поляризации при ФП -  $P_{sc}$  (см., например, /1,2,3/).

Каждая из этих величин отражает характерные для неё стороны явления спонтанной поляризации в исследуемом веществе. Температура  $T_c$  в случае интересующих нас перовскитных сегнетоэлектриков определяет ширину температурного интервала устойчивости (стабильности) сегнетоэлектрического состояния, так как при  $T < T_c$  спонтанная поляризация

сохраняется и даже растет вплоть до самых низких достижимых температур /4,5,6/. Физическая интерпретация постоянной  $C_W$  тесно связана со степенью ангармоничности колебания структурных элементов кристалла /7,8/, последнее же имеет, как известно, решающее значение в возникновении самого явления спонтанной поляризации. Величина  $P_{sc}$  пропорциональна дипольному моменту элементарной ячейки, возникающему при ФП, и тесно связана со степенью искажения первоначально кубической структуры /1/.

Все три параметра  $T_c$ ,  $C_W$  и  $P_{sc}$  являются специфическими параметрами данного сегнетоэлектрического вещества. Склонность его к спонтанной поляризации, т.е. стремление к переходу из неполярной кубической фазы в полярную фазу более низкой симметрии наиболее ярко и наглядно характеризуется величинами  $T_c$  и  $P_{sc}$ : чем выше температура ФП и больше скачок поляризации, тем, очевидно, сильнее склонность вещества к спонтанной поляризации. Можно в последнем случае говорить также о большей активности вещества (в смысле спонтанной поляризации) или большей стабильности сегнетоэлектрического состояния. В дальнейшем мы будем пользоваться именно этим понятием.

В микроскопической теории сегнетоэлектричества большую роль играет отношение  $T_c/C_W$ . В работе /7/ нами было показано, что этот безразмерный параметр характеризует степень взаимной компенсации близкодействующих и далекодействующих сил. В феноменологической теории это отношение определяет величину так называемой корреляционной энергии, представление о которой было введено Гинзбургом в работе /9/. Последняя определяет величину пространственных флуктуаций поляризации и существенно влияет на характер сегнетоэлектрического ФП. Корреляционная энергия тем больше, чем сильнее выражены признаки ФП I рода, которые, как правило, растут вместе с  $T_c$  /6/.

Следует отметить, что в исследованных нами последовательных рядах СЭТР вид концентрационных зависимостей  $T_c(x)$ ,  $C_W(x)$  и  $P_{sc}(x)$  различен: если  $T_c(x)$  во всех системах изменяется почти линейно, то  $C_W(x)$  и  $P_{sc}(x)$  имеют существ-

венно нелинейный характер /2,3/. Все же весьма важно, что все три указанные макропараметра при изменении состава СЭТР в пределах одной системы одновременно растут или убывают, отражая изменения микроскопических особенностей механизма спонтанной поляризации, связанные с изменением состава. Исключение составляет лишь система  $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ , где наблюдается небольшая аномалия (экстремум) на зависимости  $\rho_{sc}(x)$  /2/; характерно, однако, что аналогичная аномалия наблюдается у этой системы также при исследовании упругих свойств /10/. Возможных причин таких аномалий мы коснемся ниже.

Учитывая то обстоятельство, что каждый из трех параметров  $T_c$ ,  $C_w$  и  $\rho_{sc}$  отражает свою специфическую сторону явления, вполне естественно попытаться найти некоторую синтетическую (комплексную) характеристику, которая содержала бы все указанные параметры и наиболее полно и всесторонне могла бы отразить то свойство вещества, которое мы условно назвали сегнетоэлектрической стабильностью.

Можно в качестве такой комплексной характеристики использовать выражение для энергии сегнетоэлектрического фазового перехода, которое согласно термодинамической теории записывается в форме /II/

$$Q_c = \frac{1}{2} \frac{T_c}{C_w^*} \rho_{sc}^2, \quad (I)$$

где  $C_w^*$  связано с  $C_w$  (определяемым из температурной зависимости диэлектрической проницаемости) соотношением  $C_w^* = 4\pi C_w$ .

Выражение (I) безусловно в определенном смысле характеризует сегнетоэлектрическую стабильность вещества, однако ввиду того, что оно содержит квадрат  $\rho_{sc}$ , величина  $Q_c$  в рассматриваемых нами рядах СЭТР (в особенности, содержащих в качестве компонента  $\text{SrTiO}_3$ ) по мере изменения состава изменяется очень быстро - на несколько порядков при сравнительно небольшом изменении соотношения компонентов (можно, например, отметить, что  $Q_c$  для  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$  отличается приблизительно в 10 раз). Это обстоятельство

затрудняет сопоставление выбранной нами характеристики  $Q_c$  с другими важными характеристиками вещества, которые в рядах СЭТР также значительно изменяются, но все же менее стремительно, чем  $Q_c$ .

Можно попытаться вместо  $Q_c$  использовать другую комплексную характеристику, также включающую все три параметра  $T_c$ ,  $C_W$ ,  $P_{sc}$ , и имеющую достаточно наглядный физический смысл. Действительно, выражение (1) можно формально сопоставить с хорошо известным выражением для энергии, запасенной в поляризованном веществе ( $\mathcal{E} = \frac{1}{2} \epsilon P$ ) и записать в форме

$$Q_c = \frac{1}{2} \zeta P_{sc}, \quad (2)$$

где

$$\zeta = \frac{T_c}{C_W^*} P_{sc} \quad (3)$$

имеет размерность и смысл фиктивного электрического поля  $E$ , в котором как бы устанавливается поляризация равная спонтанной. Ниже убедимся, что величина  $\zeta$ , которую мы будем называть сегнетостабильностью, позволяет не только удобно сравнивать между собой склонность изучаемых веществ к спонтанной поляризации, но и проследить за корреляцией этой склонности с другими характерными параметрами вещества.

Прежде всего отметим корреляцию, существующую между сегнетостабильностью  $\zeta$  и сжимаемостью, которую мы будем задавать как величину, обратную величине модуля объемной упругости  $K$ . Определение последнего для ряда систем СЭТР в неполярной фазе было проведено нами в работе /10/. На рисунках 1 и 2 в качестве примеров приведены данные для систем  $(Ba, Sr)TiO_3$  и  $(Ba, Pb)TiO_3$ . Хорошо видно, что корреляция величин  $\zeta$  и  $K^{-1}$  весьма жесткая: для системы  $(Ba, Pb)TiO_3$  она сохраняется даже на участке небольшого, но характерного экстремума в области относительно малых концентраций  $BaTiO_3$ . Сегнетостабильность  $PbTiO_3$ , как следует из полученных по формуле (3) данных, приблизительно в три

раза больше, чем для  $BaTiO_3$ . Сжимаемость первого в то же время больше второго на 35%. Отсюда можно сделать вывод,

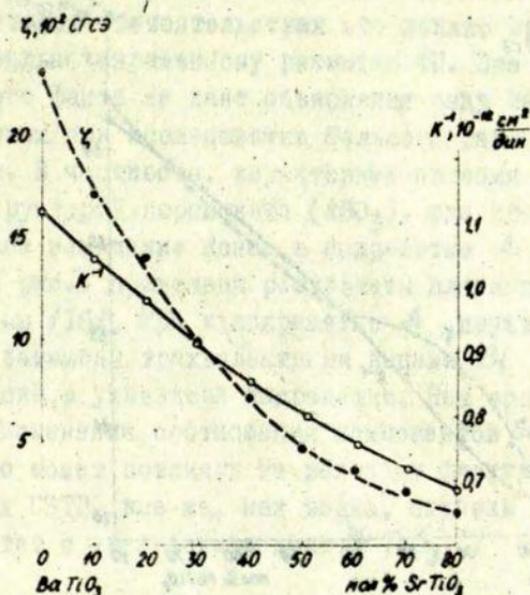


Рис. 1. Корреляция сегнетоустойчивости  $\zeta$  и объемной сжимаемости  $K^{-1}$  в кубической фазе для СЭТР системы  $(Ba, Sr)TiO_3$ .

что большую склонность к спонтанной поляризации имеют "мягкие" структуры, к которым, в частности, принадлежат  $PbTiO_3$ . Отметим, что наши результаты подтверждают некоторые указания на имеющуюся связь между спонтанной поляризацией и упругими свойствами, которые содержатся в вибронной теории сегнетоэлектрических ФП [12].

Наличие экстремума на концентрационных зависимостях  $\zeta$  и  $K^{-1}$ , полученных для системы  $(Ba, Pb)TiO_3$  (рис. 2), мы склонны отнести за счет некоторого отличия динамики кристаллической решетки и следующих отсюда особенностей механизма спонтанной поляризации в соединениях  $BaTiO_3$  и  $PbTiO_3$ . Эти отличия обусловлены различной величиной вкладов так называемых колебаний типа Слейтера и Ласта

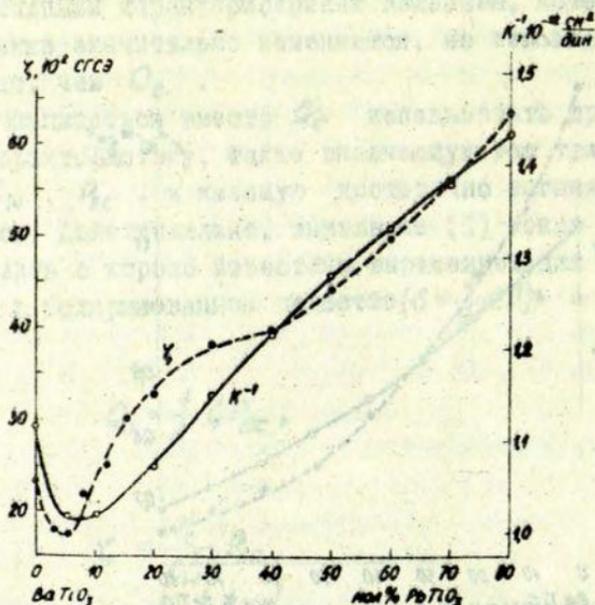


Рис.2. Корреляция сегнетостабильности  $\zeta$  и объемной сжимаемости  $K^{-1}$  в кубической фазе для СЭТР системы  $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ .

в мягкую моду у каждого из указанных веществ /13/. Область "аномалии", вероятно, представляет собой переходную область от одного механизма к другому.

В заключение нам хотелось бы обратить внимание ещё на одну интересную корреляцию, существующую между сегнетостабильностью и величиной размытия ФП в твердых растворах. Размытие сегнетоэлектрического ФП - распространенное явление среди СЭТР и сложных соединений (см., например, /14/), однако до сих пор недостаточное внимание уделялось изучению закономерностей, которым подчиняется это, далеко не тривиальное, явление. Многие исследователи, столкнувшись с ним, склонны все наблюдаемые эффекты отнести за счет флуктуаций состава, полагая, что различные микрообласти кристалла имеют различные температуры ФП. Такой подход наиболее полно был разработан Исуповым /15/.

Наличие флуктуаций состава в веществах, не являющихся простыми соединениями, в принципе не подлежит сомнению и при некоторых обстоятельствах это должно приводить к достаточно сильно выраженному размытию ФП. Все же учет лишь одного этого факта не дает объяснения ряду закономерностей, установленных при исследовании большого ряда СЭТР различных систем. В частности, характерные явления наблюдаются в СЭТР со структурой перовскита ( $ABO_3$ ), где производится неизоэлектронное замещение ионов в подрешетке  $A$ . В качестве примера на рис. 3 приведены результаты для исследованной нами системы /16/, где в подрешетке  $A$  двухвалентные ионы  $Sr$  и  $Pb$  замещены трехвалентными ионами  $Bi$ , с образованием вакансий в указанной подрешетке. Нет оснований полагать, что изменение соотношения компонентов  $SrTiO_3$  и  $PbTiO_3$  существенно может повлиять на величину флуктуаций состава исследуемых СЭТР, все же, как видно, степень размытия ФП быстро растет с увеличением доли  $SrTiO_3$ .

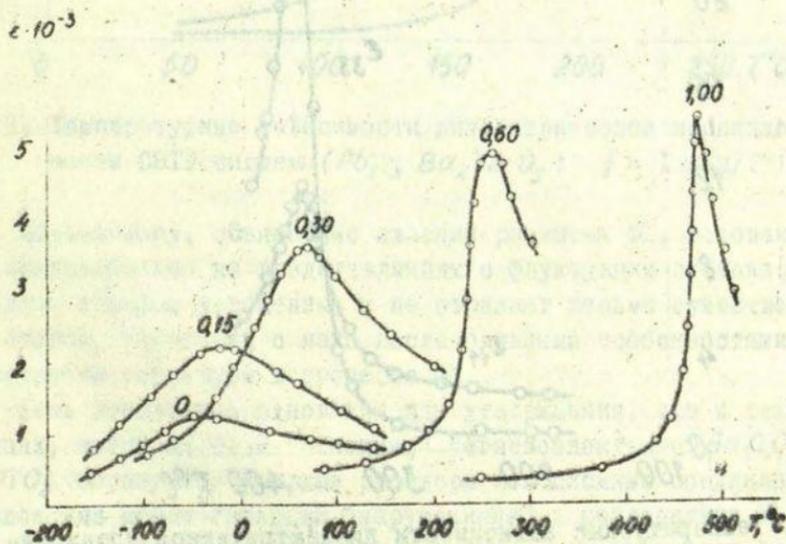


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости СЭТР системы  $Q_8[(Pb_x Sr_{1-x})TiO_3] - Q_2 Bi_{2/3} TiO_3$  /16/ (числа у кривых -  $x$  в мол. долях;  $f = 0,5$  МГц).

Хорошо известно также, что размытие ФП сильно прогрессирует при постепенном замещении в твердых растворах на основе  $BaTiO_3$  ионов  $Ti$  ионами  $Sn$  и  $Zr$  /14/. В то же время совсем другая картина имеет место в твердых растворах на основе  $PbTiO_3$ , где четкие ФП сохраняются при высоких концентрациях компонентов  $PbSnO_3$  и  $PbZrO_3$  /17/. В качестве примера на рис.4 приведены данные для твердого раствора типа ЦТС, где молярные доли обоих компонентов почти равны /18/. На основании представлений о решающей роли флуктуаций состава в этом случае можно было бы ожидать сильное размытие ФП, однако фактически сохраняется вполне четкий переход. Аналогичное положение установлено в

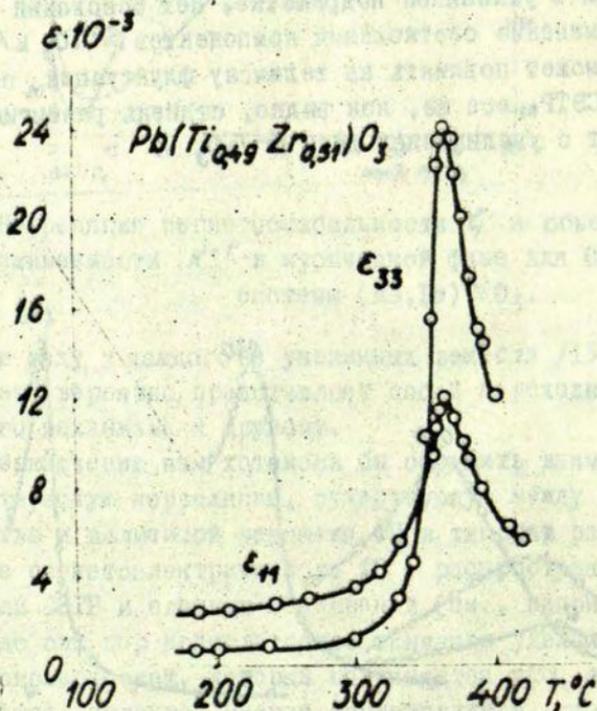


Рис.4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристалла СЭТР состава  $Pb(Ti_{0.49}Zr_{0.51})O_3$   
 $f = 1$  кГц /18/.

работе /17/ в отношении раствора  $Pb(Ti_{0,5}Sn_{0,5})O_3$ . В то же время ФП стремительно размывается в системе  $(Pb,Ba)ZrO_3$  по мере возрастания концентрации  $BaTiO_3$  /19/ (см.рис.5).

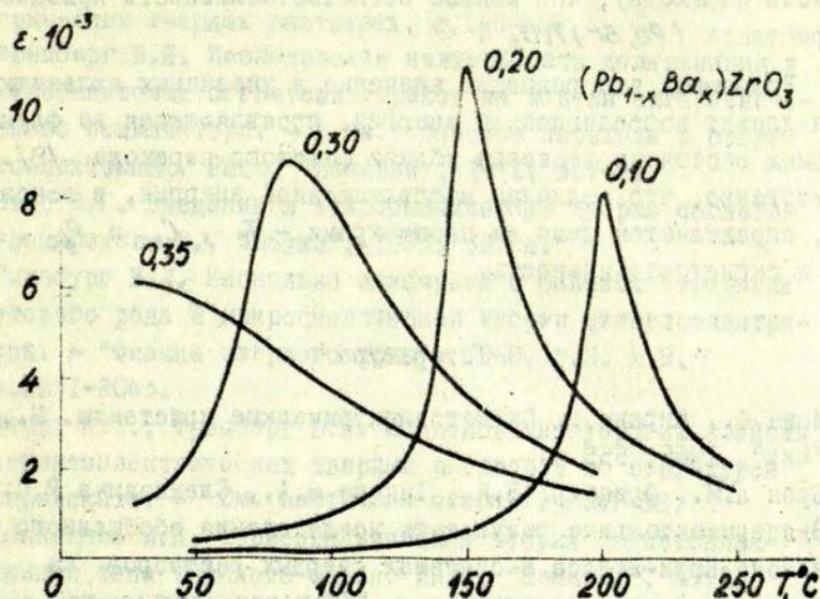


Рис.5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости СВТР системы  $(Pb_{1-x}Ba_x)ZrO_3$ ;  $f = 1$  кГц/19/.

По-видимому, объяснение явлений размытия ФП, основанное исключительно на представлениях о флуктуации состава, является слишком упрощенным и не отражает весьма существенных сторон, связанных с мало исследованными особенностями перестройки структуры в процессе ФП.

Есть достаточно оснований для утверждения, что в тех случаях, когда на базе "искожных" сегнетоэлектриков  $BaTiO_3$  и  $PbTiO_3$  образуются твердые растворы или сложные соединения с более или менее сильными "нарушениями" в подрешетках  $A$  или  $B$ , весьма важным фактором, определяющим степень размытия ФП, является сегнетостабильность вещества. Вещества с меньшей сегнетостабильностью имеют большую тенденцию к размытию ФП, поэтому СВТР на базе  $BaTiO_3$  размываются сильнее, чем таковые на основе  $PbTiO_3$ . Возвращаясь ещё раз к систе-

ме, данные о которой приведены на рис.3, отметим, что замещение определенной и постоянной доли ионов подрешетки А ионами  $B_i$  тем больше влияет на характер ФП (расширяя область перехода), чем меньше сегнетоустойчивость исходного раствора  $(Pb, Sr)TiO_3$ .

Возможно, что решающее значение в указанных явлениях принадлежит корреляционной энергии, проявляющейся во флуктуациях состояния вещества вблизи фазового перехода /9/. Существенно, что величина корреляционной энергии, в основном, определяется теми же параметрами -  $T_c$ ,  $C_W$  и  $P_{sc}$ , что и сегнетоустойчивость.

### Литература

1. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., "Мир", 1965, 555 с.
2. Брок А.Я., Фрицберг В.Я., Такере Э.А., Олехновича Р.Я. Экспериментальные результаты исследования обобщенного закона Кюри-Вейсса в системах твердых растворов со структурой типа перовскита. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.189. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, с.5-46.
3. Фрицберг В.Я., Борман К.Я. Исследование спонтанной деформации и поляризации при фазовых переходах в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.189. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, с.99-149.
4. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М., "Атомиздат", 1972, 247 с.
5. Шибанов Л.А. Рентгеноструктурное исследование тетрагонально-кубического фазового перехода в сегнетоэлектрических твердых растворах системы титанатов бария и стронция. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.189. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, с.150-160.

6. Шебанов Л.А. Рентгенографическое исследование тетрагонально-кубического фазового перехода в твердых растворах титанатов свинца и стронция. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1975, т.235. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах, с.145-156.
7. Фрицберг В.Я. Исследование нелинейности поляризации у перовскитовых сегнетоэлектриков на модели ангармонического осциллятора. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, "Зинатне", 1971, с.7-21.
8. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М., "Наука", 1973, 527 с.
9. Гинзбург В.Л. Несколько замечаний о фазовых переходах второго рода и микроскопической теории сегнетоэлектриков. - "Физика твердого тела", 1960, т.2, № 9, с.2031-2045.
10. Перро И.Т., Фрицберг В.Я. Исследование упругих свойств сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита. - См. настоящий сборник, с.47-58.
11. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, "Зинатне", 1971, 225 с.
12. Kristoffel N., Kohn R. Electron-phonon interaction, microscopic mechanism and properties of ferroelectric phase transitions. - "Ferroelectrics", 1973, v.6, p.3-12.
13. Shirane G. Neutron inelastic scattering study of soft modes. - Suppl. to "Journ.Phys.Soc.Jap.", 1970, v.28, p.20-25.
14. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971, 476 с.
15. Исупов В.А. К вопросу о причинах образования области Кюри в некоторых сегнетоэлектрических твердых растворах. - ЖТФ, 1956, т.24, № 9, с.1912-1916.

16. Фрицберг В.Я. Физическая природа поляризации в твердых растворах титанатов стронция и висмута. - "Известия АН Латвийской ССР сер. физич. и техн. наук", 1961, № 5, с.39-51.
17. Смоленский Г.А., Аграновская А.И., Калинина А.М. Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов на основе титаната, станната и цирконата свинца. - ЖТФ, 1955, т.25, № 12, с.2134-2141.
18. Tsuzuki K., Sakata K., Wada M. Dielectric properties of single crystals of lead titanate-zirkonate solid solutions. - "Ferroelectrics", 1974, v.8, p.501.
19. Roberts S. Investigation of the barium zirkonate - lead zirkonate system. - "J.Am.Ceram.Soc.", 1950, v.33, No.1, p.66-70.

В.Е.Алексик, К.Я.Борман, Р.Н.Ковтун

## ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НИОБАТОВ БАРИЯ И СТРОНЦИЯ

Твердые растворы ниобатов бария и стронция со структурой тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы  $(Ba_x Sr_{1-x})Nb_2O_6$  (BSN) обладают сегнетоэлектрическими свойствами в интервале концентраций  $(0,16 \leq x \leq 0,75)/1+4/$ . Перспективность практического применения этих соединений обусловлена высокими значениями пироконстанты /3/ и электрооптического коэффициента /5/, возможностью использования их в объемной голографии /6/, а также тем, что они механически прочны и устойчивы в атмосферных условиях. Ниобаты бария и стронция представляют также интерес с точки зрения изучения сегнетоэлектрического состояния, так как твердые растворы BSN обладают размытым фазовым переходом (ФП), где степень размытия зависит от соотношения исходных компонентов /3/.

Настоящая работа посвящена изучению термического расширения указанных объектов в области сегнетоэлектрического ФП. Температурные зависимости расширения определялись на механическом кварцевом dilatометре с использованием оптического приспособления, позволяющим повысить точность отсчета до  $\pm 1 \cdot 10^{-6}$  см. Измерения проводились в температурном интервале 80-800°K, в режиме нагрева со скоростью 1 градус в минуту.

Исследовались монокристаллы BSN, выращенные по методу Чохральского /2/. Из монокристаллов вырезались образцы в форме параллелепипеда размерами 23x5x5 мм, где ось с ориентирована вдоль бруска.

Поскольку в направлении оси  $\alpha$  в области ФП не обнаружено заметных аномалий термического расширения /7/, то

L.V. ZEMLINSKA  
BIBLIOTEKA

1189-5-76

в дальнейшем будем рассматривать термическое расширение только вдоль оси  $c$ . Скачок объемной спонтанной деформации

$\frac{\Delta V_c}{V}$ , следовательно, полностью задается скачком линейной спонтанной деформации в направлении оси  $c$ .

В сегнетоэлектриках со структурой типа титаната бая спонтанная поляризация  $P_s$  в полярной фазе плавно убывает с ростом температуры и в области ФП наблюдается резкий спад  $P_s(T)$ . В термодинамическом описании размытых фазовых переходов рассматривается область ФП, в которой  $P_s(T)$  резко уменьшается, и границы этой области ФП определяются согласно заданной допустимой степени отступления от полной упорядоченности, которая соответствует данной фазе. Обычно считается, что ФП завершился, если доля неосновной структуры (т.е. смежной фазы) составляет не более  $1+5\%$  /8/. Температурная зависимость спонтанной поляризации твердых растворов  $BSN$  /3/ показывает, что полный температурный интервал, в котором происходит переход из полярной фазы в неполярную, занимает широкий интервал температур. Из этого интервала можно выделить участок от низкотемпературной границы  $T_{ГР}^П$  до высокотемпературной границы  $T_{ГР}^Н$  (рис.1), в котором происходит наиболее резкое изменение свойств вещества. Следовательно, температурный интервал  $T_{ГР}^П + T_{ГР}^Н$  рассматривается в качестве области фазового перехода, а точка перегиба зависимости  $P_s(T)$  отождествляется с температурой перехода  $T_0$ . Остальную часть температурного интервала фазового перехода занимают участки с относительно небольшим изменением свойств.

В результате дилатометрических измерений получаем температурную зависимость термического расширения  $\frac{\Delta l}{l}(T)$ , которая для  $(Ba_{0,6}Sr_{0,4})Nb_2O_6$  представлена на рис.1 (кривая 1). Первичная обработка данных заключается в дифференцировании экспериментальной зависимости  $\frac{\Delta l}{l}(T)$  при помощи ЭВМ /9/. В результате получаем температурную зависимость коэффициента линейного термического расширения (КЛТР)  $\alpha(T)$  (рис.1, кривая 2). Плавный характер зависимости

$\frac{\Delta l}{l}(T)$  вне области ФП позволяет, при выполнении определенных условий /9/, провести нелинейную экстраполяцию  $\frac{\Delta l}{l}(T)$  к температуре  $T_C$  (как со стороны полярной, так и неполярной фазы). При этом область ФП как бы стягивается

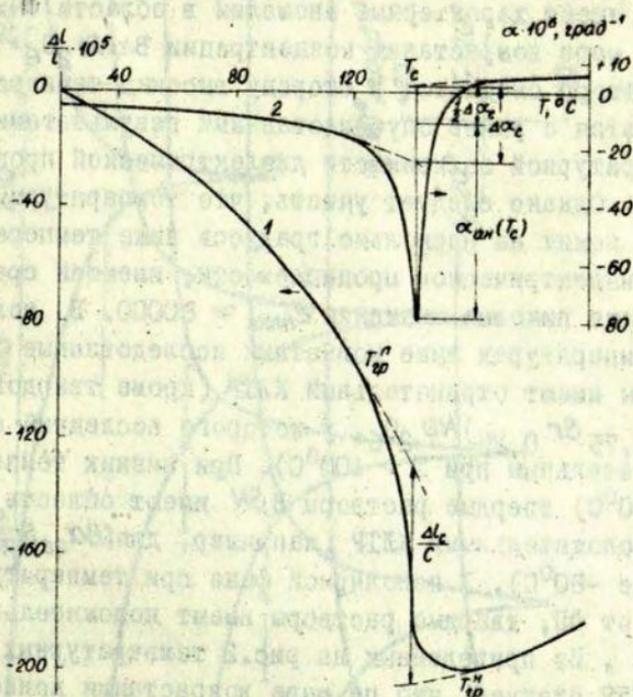


Рис.1. Общий вид температурной зависимости относительного линейного удлинения (1) и коэффициента термического расширения (2);  $T_{Гр}^P$  и  $T_{Гр}^N$  - исходные точки экстраполяции из полярной и неполярной фаз, соответственно.

в точку и можно рассматривать "приведенный" к температуре  $T_C$  скачок спонтанной деформации  $\frac{\Delta l_C}{l}$ . Такой подход правомерен в случае рассмотрения поликристаллических твердых растворов со структурой типа титаната бария /9/. В данном случае мы имеем твердые растворы с более размытым ФП. Однако, как будет видно из дальнейшего, параметр

размещения  $\epsilon''$ , характеризующий температурный интервал ФП, имеет относительно малую величину - порядка нескольких градусов.

Общий характер кривых  $\alpha(T)$  для системы твердых растворов  $(\text{Ba}_x \text{Sr}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$  представлен на рис.2. Все исследованные твердые растворы в интервале концентраций  $0,18 \leq x \leq 0,75$  имеют характерные аномалии в области ФП. Область ФП по мере возрастания концентрации  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$  в твердом растворе смещается в сторону высоких температур, что согласуется с ранее опубликованными результатами изучения температурной зависимости диэлектрической проницаемости /2,3/. Однако следует учесть, что температура минимума  $\alpha(T)$  лежит на несколько градусов ниже температуры максимума диэлектрической проницаемости, имеющей сравнительно высокие пиковые значения  $\epsilon_{\text{max}} \approx 80000$ . В полярной фазе при температурах выше комнатных исследованные твердые растворы имеют отрицательный КЛТР (кроме твердого раствора  $(\text{Ba}_{0,75} \text{Sr}_{0,25})\text{Nb}_2\text{O}_6$ , у которого последний становится отрицательным при  $T > 100^\circ\text{C}$ ). При низких температурах (до  $-190^\circ\text{C}$ ) твердые растворы  $\text{BSN}$  имеют область температур с положительными КЛТР (например, для  $(\text{Ba}_{0,95} \text{Sr}_{0,05})\text{Nb}_2\text{O}_6$   $\alpha > 0$  ниже  $-80^\circ\text{C}$ ). В неполярной фазе при температурах, отдаленных от ФП, твердые растворы имеют положительные значения  $\alpha$ . Из приведенных на рис.2 температурных зависимостей КЛТР следует, что по мере возрастания концентрации  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$  в твердом растворе увеличивается  $\alpha_{\text{ан}}(T_c)$  - абсолютное значение глубины минимума  $\alpha(T)$  при температуре  $T_c$ , методика определения которой пояснена на рис.1 (кривая 2). При преобладающих концентрациях  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$  у твердых растворов глубина минимумов уменьшается, образуя максимум на концентрационной зависимости  $\alpha_{\text{ан}}(T_c)$  при  $x = 67$  мол.%  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$  (рис.3, кривая 1).

Для более полного изучения твердых растворов  $\text{BSN}$  важно установить закономерности, которым подчиняются характерные параметры: скачок спонтанной деформации -  $\frac{\Delta l_c}{l}$ , постоянная Кюри-Вейсса -  $C_w$ , сдвиг температуры ФП под действием гидростатического давления -  $\frac{dT_c}{dp}$ , теплоту

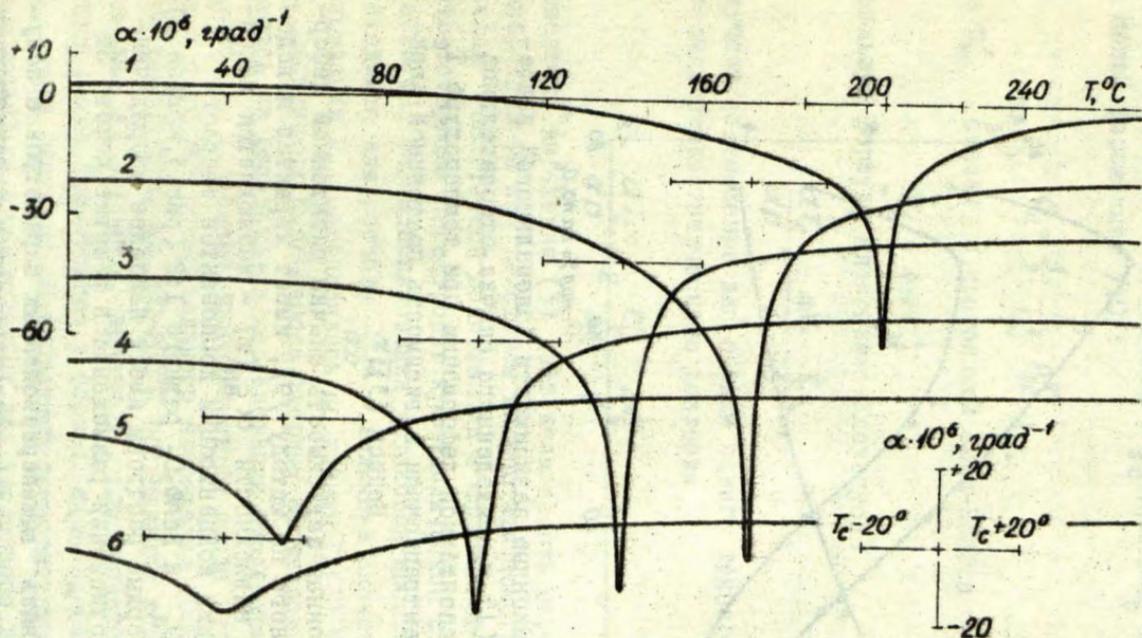


Рис.2. Температурные зависимости КЛТР системы твердых растворов  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ :  
 1 -  $x=0,75$ ; 2 -  $x=0,67$ ; 3 -  $x=0,60$ ; 4 -  $x=0,48$ ; 5 -  $x=0,30$ ;  
 6 -  $x=0,18$ .

ФП -  $Q_c$ , изменение энтропии при ФП -  $\Delta S_c$ , параметр размытия -  $\xi$  и размытие, определенное по полуширине пика  $\alpha(T) = \xi^D$ .

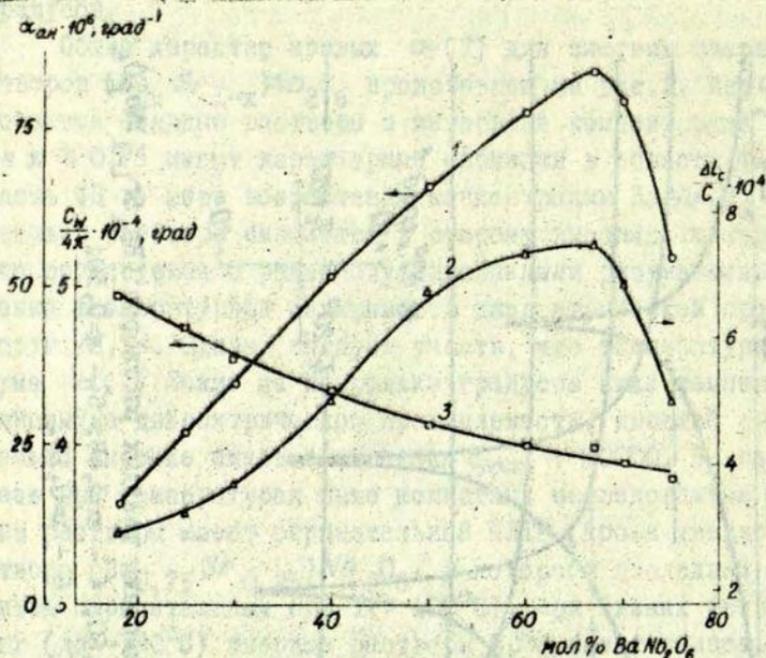


Рис.3. Концентрационные зависимости "аномального" значения КЛТР (1) и приведенного скачка относительной линейной спонтанной деформации при температуре  $T_c$  (2). Концентрационная зависимость постоянной Кюри-Вейсса (3).

Концентрационная зависимость скачка спонтанной деформации, определенного по методу /9/, имеет характер поведения, аналогичный зависимости  $\alpha_{ан}(x)$  - наблюдается максимум при соотношении концентрации компонентов твердого раствора  $SrNb_2O_6$  и  $BaNb_2O_6$  равного 1:2 (рис.3, кривая 2). В этом случае твердые растворы имеют наиболее упорядоченную структуру в отношении размещения в решетке ионов Ba и Sr.

Установить связь вышеперечисленных параметров с полученными нами экспериментальными значениями и литературными данными попытаемся с точки зрения термодинамической теории

размытых фазовых переходов подобно тому, как это проводилось в случае переходов со структурой типа титаната бария /8/.

Согласно термодинамической теории теплота ФП  $Q_c$  и скачок спонтанной поляризации  $P_{sc}$  при  $T=T_c$  связаны между собой выражением /10/:

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

где  $C_w^*$  связан с постоянной Кюри-Вейсса выражением:

$$C_w = 4\pi C_w^*.$$

Используя формулу Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{dT_c}{dp} = \frac{\Delta V_c}{V} \frac{T_c}{Q_c}, \quad (2)$$

получаем соотношение для оценки сдвига температуры ФП в условиях гидростатического давления

$$\frac{dT_c}{dp} = 2 \frac{C_w^*}{P_{sc}^2} \frac{\Delta V_c}{V}. \quad (3)$$

Применение выражения (3) даёт возможность определить сдвиг температуры ФП под действием гидростатического давления по скачкам спонтанной поляризации и спонтанной деформации, соответствующим перестройке кристаллической структуры в области ФП, без использования установок высокого давления. Необходимая для расчета  $\frac{dT_c}{dp}$  величина скачка спонтанной поляризации  $P_{sc}$  определялась по данным  $P_s(T)$  из работ /3, II/. Постоянная Кюри-Вейсса твердых растворов  $BSN$  определялась из результатов исследования диэлектрической проницаемости. Последние проводились на мосте переменного тока с частотой измерительного напряжения 1000 гц в области температур, на 100-200<sup>0</sup>С превышающих температуру максимума  $\epsilon(T)$  (рис.3, кривая 3). Для расчета  $C_w$  использовался закон Кюри-Вейсса в форме:  $\epsilon(T) = C_w (T - T_c)^{-1}$ . Однако ввиду размытия ФП выбранный температурный интервал может оказаться недостаточным для уверенного выхода из

области ФП, что является необходимым условием при определении  $C_w/I2/$ .

В результате для сегнетоэлектрических твердых растворов (СЭТР) с  $x = 25+67$  мол.%  $BaNb_2O_6$  согласно (3) нами получено среднее значение величины  $\frac{dT_c}{dp} = 12$  град·кбар<sup>-1</sup>, что более чем в два раза превышает соответствующее значение для  $BaTiO_3$ . Для предельных концентраций, при которых ещё образуются СЭТР  $BSN$ , наблюдается увеличение указанного параметра до 15 град·кбар<sup>-1</sup>.

Преобразуя формулу (2) относительно теплоты перехода  $Q_c$  и используя вышеприведенные результаты, можно определить  $Q_c(x)$  (рис.4, кривая 1). Как и следовало ожидать,  $Q_c(x)$  имеет ярко выраженный максимум при  $x = 67$  мол.%  $BaNb_2O_6$ . На рис.4 приводятся также отдельные значения  $Q_c$ .

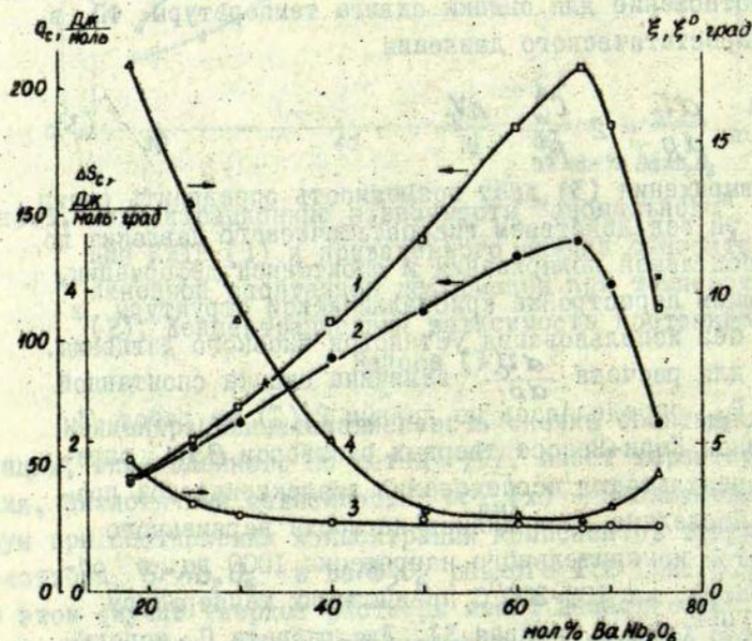


Рис.4. Концентрационные зависимости параметров фазового перехода: 1 - теплоты перехода ( $\square$  - наши результаты;  $x$  - данные из работы [3]); 2 - скачка энтропии; 3, 4 - размытия  $\xi$  и  $\xi^0$ , соответственно.

определенные из измерений температурной зависимости теплоёмкости /3/. Хорошее совпадение этих данных с нашими служит подтверждением правомерности примененного нами метода определения теплоты перехода.

Скачок энтропии при ФП определялся согласно выражению  $\Delta S_c = Q_c \cdot T_c^{-1}$ , и его концентрационная зависимость  $\Delta S_c(x)$ , также как и  $Q_c(x)$ , имеет максимум при 67 мол.%  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$  (рис. 4, кривая 2).

Аномальная часть КЛТР  $\alpha_{\text{ан}}(T_c)$  и скачок спонтанной деформации  $\frac{\Delta V_c}{V}$ , определенные для температуры  $T_c$ , связаны выражением /9/:

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

где  $\xi$  - параметр размытия. Согласно /9/ имеем возможность определить величину параметра размытия из данных теплового расширения. Полученная концентрационная зависимость  $\xi(x)$  имеет пологий характер - размытие почти не зависит от концентрации за исключением предельных СЗТР с высоким содержанием  $\text{SrNb}_2\text{O}_6$ , где имеет место заметное увеличение размытия (рис.4, кривая 3).

Термодинамическая теория размытых ФП дает возможность определить степень размытия также по полуширине минимума КЛТР  $\Delta T_{\text{ан}}$  /9/

$$\Delta T_{\text{ан}} = 1,76 \xi^0. \quad (5)$$

Однако следует учесть, что определенное таким образом значение размытия  $\xi^0$  включает дополнительные механизмы ФП, в частности, за счет неоднородностей химического состава и физического состояния в микрообластях образца. Наличие таких дополнительных механизмов увеличивает размытие, вследствие чего всегда ожидается, что  $\xi^0 > \xi$ . Концентрационная зависимость размытия  $\xi^0$ , определенная согласно (5) (рис.4, кривая 4), имеет минимум в области концентрации  $x=(50+67)$  мол.%  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$  (по обе стороны от минимума  $\xi^0(x)$  получено увеличенное размытие). Этот минимум, видимо, обуслов-

лен, с одной стороны, большей упорядоченностью кристаллической структуры при  $x=67$  мол.%  $BaNb_2O_6$  и, с другой стороны, инкогруэнтным ростом монокристаллов твердых растворов нитратов бария и стронция. В связи с последним отметим, что наиболее однородные монокристаллы удается вырастить при  $x=54$  мол.%  $BaNb_2O_6$ , в то время как при других соотношениях компонентов наблюдается инкогруэнтный рост кристаллов /13/; например, при среднем значении  $x=25$  мол.% концентрация компонентов монокристалла твердого раствора при его длине 1 см может колебаться в пределах  $\pm 1$  мол.% /4/.

Сравнивая зависимости  $\xi(x)$  и  $\xi^0(x)$  (рис.4), выясняется, что твердые растворы с преобладающим содержанием  $SrNb_2O_6$  характеризуются увеличением размытия. Подобная закономерность следует также из рассмотрения вида температурной зависимости диэлектрической проницаемости. При  $x > 67$  мол.%  $BaNb_2O_6$  характер зависимостей  $\xi(x)$  и  $\xi^0(x)$  отличается, что, вероятно, свидетельствует о различных механизмах, обуславливающих размытие ФП. С увеличением содержания  $BaNb_2O_6$  фактор  $\xi$  не увеличивается, в то время как  $\xi^0$ , содержащий вклад посторонних механизмов, резко возрастает.

В результате проведенных исследований выяснено, что твердый раствор состава  $(Ba_{0,67}Sr_{0,33})Nb_2O_6$  обладает наибольшим скачком спонтанной деформации, наибольшими значениями аномальной части КЛТР, скачком энтропии и теплотой перехода, наименьшей степенью размытия ФП, вследствие наличия наиболее упорядоченной кристаллической структуры. Последнее подтверждается кристаллографическими данными. Преобладающее содержание  $SrNb_2O_6$  в твердых растворах  $BSN$  приводит к уменьшению значений параметров, характеризующих фазовый переход ( $\alpha_{ан}$ ,  $\frac{\Delta l_c}{l}$ ,  $Q_c$ ,  $\Delta S_c$ ,  $\xi^{-1}$ ).

Авторы работы выражают глубокую признательность Фрицбергу В.Я. за обсуждение результатов и Савицкому В.Г. за внимание к настоящей работе.

Литература

1. Смоленский Г.А., Ксендзов Я.И., Аграновская А.И., Попов С.Н. Диэлектрическая поляризация твердых растворов метаниобатов двух- и трехвалентных металлов. - В кн.: Физика твердого тела, т.2. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1959, с.244-250.
2. Ballmann A.A., Brown H. The Growth and Properties of Strontium Barium Metaniobate,  $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ , a Tungsten Bronze Ferroelectric. - "J.Cryst.Growth.", 1967, v.1, p.311-314.
3. Glass A.M. Investigation of the Electrical Properties of  $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$  with Special Reference to Pyroelectric Detection. - "J. Appl. Phys.", 1969, v.40, p.4699-4713.
4. Дудник О.Ф., Кравченко В.Б., Громов А.К., Копылов Ф.Л. Рост и исследования монокристаллов некоторых сегнетоэлектриков со структурой тетрагональной калий-вольфрамовой бронзы. - В кн.: Рост кристаллов, т.9. М., "Наука", 1972, с.130-134.
5. Lenzo P.V., Spencer E.G., Ballmann A.A. Electro-optic Coefficients of Ferroelectric Strontium Barium Niobates. - "Appl.Phys.Letters", 1967, v.11, No.1, p.23-24.
6. Thaxter J.B. Electrical Control of Holographic Storage in Strontium-Barium Niobate. - "Appl.Phys.Letters", 1969, v.15, p.210-212.
7. Савицкий В.Г., Алексюк В.Ю., Милиянчук М.В., Процах П.Ф. Особливості термічного розширення монокристалів  $Ba_{0,50}Sr_{0,50}Nb_2O_6$  в області фазового переходу. - "Вісник Львівського ордену Леніна державного університету, серія фізична", 1974, вип. 9, с.72-74.

8. Фрицберг В.Я. Особенности явлений в области сегнето-электрического фазового перехода у кристаллов со структурой перовскита. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.235. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах, с.5-43.
9. Фрицберг В.Я., Борман К.Я. Исследование спонтанной деформации и поляризации при фазовых переходах в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.189. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, с.99-149.
10. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, "Зинатне", 1971, с.228.
11. Воронов В.В., Десяткова С.М., Ивлева Л.И., Кузьминов Ю.С., Ляпунова Л.Г., Осико В.В. Электрические и электрооптические свойства монокристаллов сегнетоэлектрического ниобата бария-стронция. - "Физика твердого тела", 1973, т.15, вып.7, с.2198-2200.
12. Брок А.Я., Фрицберг В.Я., Такере З.А., Олехновича Р.Я., Тункун З.А. Экспериментальные результаты исследования обобщенного закона Кюри-Вейсса в системах твердых растворов со структурой типа перовскита. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.189. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, с.5-46.
13. Carruthers J.R., Grassò M. - "J. Electrochem. Soc. Solid State Science", 1970, v.117, p.1426.

Г. Ж. Гринвалд

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ НЕЛИНЕЙНОСТИ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ МАГНЕМОБАТА СВИНЦА

Возрастающая роль автоматики в современных радиотехнических системах, усугубляющаяся сложность задач, решаемых с помощью этих устройств, особенно остро ставят проблему существенного повышения технических и эксплуатационных показателей их отдельных элементов и узлов. Наряду с повышением надежности их работы, самостоятельное значение приобретает также уменьшение габаритов, потребляемой мощности и повышение технологичности производства таких систем и их элементов.

Наиболее эффективный путь решения этих задач и построения элементов и узлов радиотехнических устройств даёт использование явлений физики твердого тела. Для создания твердотельных элементов радиотехнической аппаратуры могут быть использованы наряду с полупроводниками и ферромагнетиками также и нелинейные диэлектрики, в первую очередь сегнетоэлектрики /1/.

К одной из многих частных проблем создания твердотельных элементов радиотехнической аппаратуры относится разработка диэлектрических ёмкостных электрически управляемых элементов. Известны различные сегнетоэлектрические материалы, на основе которых могут быть созданы конденсаторы с электрически управляемой ёмкостью. По физическому принципу действия следует различать два типа таких материалов.

Первый тип: рабочая область температур находится ниже точки сегнетоэлектрического фазового перехода; микроструктура материала характеризуется доменным строением.

Управление ёмкостью осуществляется воздействием на механизм ориентации доменов.

Второй тип: рабочая область температур находится выше точки фазового перехода и основная часть материала находится в так называемой парафазе /2/; доменная структура практически отсутствует. Управление ёмкостью здесь основывается на том экспериментальном факте, что диэлектрическая проницаемость вблизи фазового перехода и частично в области Кюри-Вейсса, измеряемая в переменном поле, зависит от дополнительно налагаемого (управляющего) постоянного или медленно изменяющегося электрического поля.

К первому типу материалов, например, относятся те, на основе которых нашей промышленностью разработана серия управляемых ёмкостей под названием "вариконд" и образующих серию сегнетокерамических конденсаторов типа ВК /3/, которые нашли разнообразное практическое применение /4,5, 6/. Эти конденсаторы отличаются хорошей управляемостью в широком интервале температур, но обладают большими диэлектрическими потерями при повышенных амплитудах переменного поля. Этот недостаток принципиально неустраним из-за использования физического механизма доменной переориентации в переменном поле. Это ограничивает их использование в мощных каскадах радиотехнической аппаратуры, работающей на высокой частоте.

Второй тип материалов свободен от указанного недостатка, так как здесь механизм переориентации доменов не играет существенной роли. Эти материалы, хотя и характеризуются несколько худшей управляемостью, чем материалы первой группы, перспективны для ВЧ и СВЧ-устройств из-за относительной малости  $tg\delta$ , который обычно на порядок меньше, чем у варикондов первого типа.

До сих пор не установилась единая терминология для описания диэлектрической нелинейности. В литературе встречается целый ряд различно определяемых характеристик, из которых, по нашему мнению, наиболее удобными являются нижеприведенные. Важной характеристикой для рассматриваемых

рых материалов является так называемый коэффициент управляемости, определяемый из соотношения:

$$K = \frac{\varepsilon(E_{упр} = 0)}{\varepsilon(E_{упр} \neq 0)}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость,  $E_{упр}$  - управляющее электрическое поле.

Иногда для оценки относительной нелинейности поляризации используют так называемый фактор изотермической нелинейности,

$$N = \frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dE_{упр}} \quad (2)$$

Оба вышеуказанных коэффициента  $K$  и  $N$  - это функции температуры и обычно задаются при определенной температуре ( $T = const$ ).

При исследовании фундаментальных физических процессов удобно за меру нелинейности брать величину коэффициентов  $B$  и  $C$  в разложении:

$$E = AP + BP^3 + CP^5 \quad (3)$$

Можно показать, что для описания диэлектрической нелинейности в перовскитной сегнетокерамике при  $T > T_{кр}$  и  $E > E_{кр}$  достаточно использовать более простое выражение, чем (3), а именно:

$$E = AP + BP^3 \quad (4)$$

При температурах  $T - T_c > 20^\circ$  и полях смещения  $E < 40 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$  выражение (4) описывает нелинейность поляризации с точностью до 5% /8/, и коэффициент нелинейности  $B$  является основным характеризующим параметром нелинейности материала при данном подходе.

Исходя из соотношения (3), авторы /9/ показали, что связь между  $E$  и  $P$  можно выразить и в следующем виде:

$$P = \frac{1}{A} E - \frac{B}{A^2} E^3 + \frac{3B^2 - AC}{A^3} E^5. \quad (5)$$

Из этого соотношения хорошо видно, что нелинейность поляризации определяется не только коэффициентом  $B$ , но и коэффициентом  $A$ , который выражает обратную величину диэлектрической восприимчивости  $\epsilon_0$  и зависит от температуры по закону Кюри-Вейсса /10/.

Для общей характеристики нелинейности материалов, предназначенных для практического применения, более удобен коэффициент управляемости  $K$  (1), который показывает, во сколько раз уменьшается диэлектрическая проницаемость при увеличении смещающего поля от нуля до его максимального значения. Максимальное  $E_{упр}$  определяется электрической прочностью материала. Как правило, максимальное управляющее поле не должно превышать половину пробивного напряжения:  $E_{упр(макс)} < 1/2 E_{проб}$ . По соображениям надежности работы керамических сегнетоэлектрических нелинейных материалов обычно управляющее поле ограничивается величиной  $E_{упр} \leq 70 \text{ кв} \cdot \text{см}^{-1}$ . Обычным требованием для электрически управляемых нелинейных элементов является так же то, чтобы коэффициент управляемости был больше двух ( $K > 2$ ).

Материалы с электрически управляемой ёмкостью, кроме хорошей управляемости, должны обладать малым тангенсом угла диэлектрических потерь ( $tg \delta < 0.01$ ).

Известно, что в сегнетокерамике в области фазового перехода величина  $tg \delta$  растёт и достигает максимального значения. С другой стороны - коэффициент управляемости  $K$  также является функцией температуры; при удалении от области фазового перехода в сторону более высоких температур,  $K$  уменьшается. В связи с этим удобно для количественной оценки свойств материала ввести понятие рабочего интервала температур  $\Delta T = T_2 - T_1$ . Верхняя граница этого интервала определяется температурой  $T_2$ . При температурах  $T < T_2$  для коэффициента управляемости диэлектрической проницаемости выполняется условие  $K > 2$ . Нижнюю границу

рабочего интервала температур определяет температура  $T_I$ . При  $T > T_I$  тангенс угла диэлектрических потерь меньше 0,01.

Итак, основными требованиями к материалам для конденсаторов с электрически управляемой ёмкостью являются: малый тангенс угла диэлектрических потерь ( $tg\delta < 0,01$ ), достаточная управляемость диэлектрической проницаемостью ( $K > 2$ ) и термостабильность свойств в широком интервале температур (по возможности большой  $\Delta T$ ).

Термостабильности свойств в широком интервале температур, очевидно, следует ожидать в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом. Второе требование, относящееся к малости диэлектрических потерь, заставляет выбрать материал с соответствующими характеристиками в парафазе. Большой нелинейности (вместе с тем и управляемости) следует ожидать у составов с повышенной сжимаемостью /10/. Такими, как показано в работе /11/, являются свинецсодержащие сегнетоэлектрики.

Среди известных сегнетоэлектриков наиболее перспективными для вышеуказанных нужд являются тройные окислы со структурой перовскита - соединения типа  $AB'B''O_3$ :  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  (PMN),  $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  (PNN),  $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  (PZN) и твердые растворы на их основе /12, 13/. В этих материалах наблюдается размытый фазовый переход, и в температурной области парафазы малые диэлектрические потери наряду с достаточно большой нелинейностью.

Остановимся более подробно на технологии получения этих материалов. Как известно /14/, характерной чертой здесь является то, что в процессе изготовления твердого раствора в материале возникают две различные фазы - со структурой типа пироклора и перовскита. Один из определяющих факторов, влияющих на объемную концентрацию вышеуказанных фаз, - это температура синтеза. Чем ниже эта температура, тем выше процентный состав пироклора. Время выдержки при синтезе материала играет второстепенную роль, то есть оно меньше влияет на объемную концентрацию этих фаз, чем температура синтеза. Таким образом, подбирая

соответствующие условия синтеза и обжига, можно получить сегнетоэлектрический материал с определенным фазовым составом. При использовании разных режимов синтеза и обжига материалов нами были получены образцы одного и того же химического состава, но с концентрацией фазы пироклора от 5 до 25%.

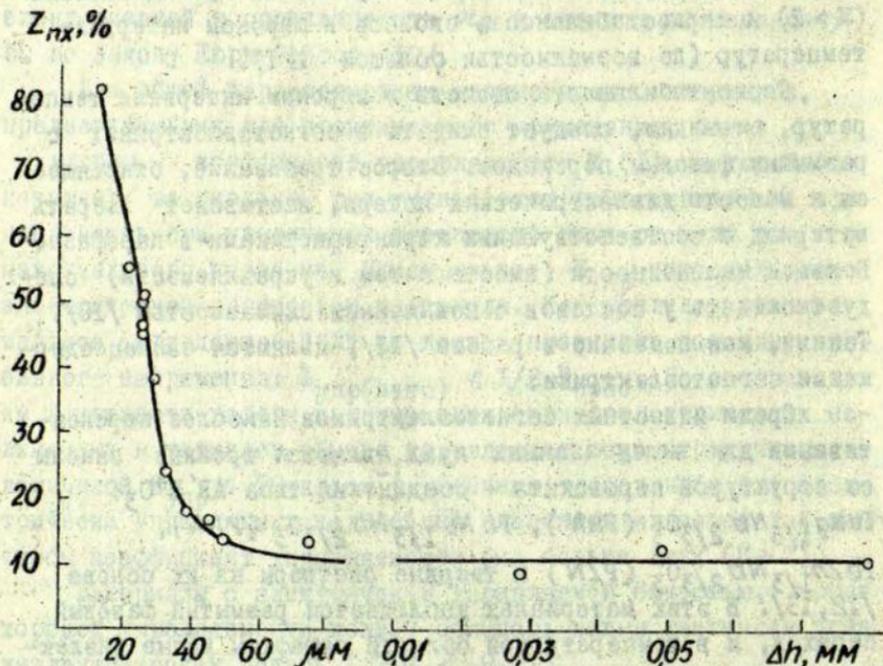


Рис. I. Зависимость концентрации фазы типа пироклора в поверхностном слое составов  $PMN-PNN-PZN$ .

В процессе синтеза и обжига для всех исследованных нами составов  $PMN-PNN-PZN$  образуется поверхностный слой с повышенным процентным составом фазы типа пироклора. На рис. I показана зависимость, характерная для всех исследованных составов. Как видно из рисунка, во внутренних слоях образца процентный состав фазы типа пироклора не меняется. Толщина поверхностного слоя, содержащая повышенную концентрацию фазы пироклора, также как и уровень про-

центного состава этой фазы в объеме образца, зависит от технологии изготовления /14/.

Образцы для исследований изготавливались по обычной керамической технологии. При этом варьировалось время выдержки и технология упаковки при синтезе и обжиге. Образцы имели форму плоскодонных цилиндрических чашек с внутренним диаметром 5 мм, внешним диаметром 6,3 мм, толщиной доньшка 0,5 мм. Электроды наносились методом вжигания серебряной пасты.

Для исследования реверсивной нелинейности была использована методика, которая описана в работе /7/.

Результаты исследований показывают, что существует корреляция между отношением объемных концентраций фаз перовскита-пирохлора в образцах и их электрофизическими характеристиками.

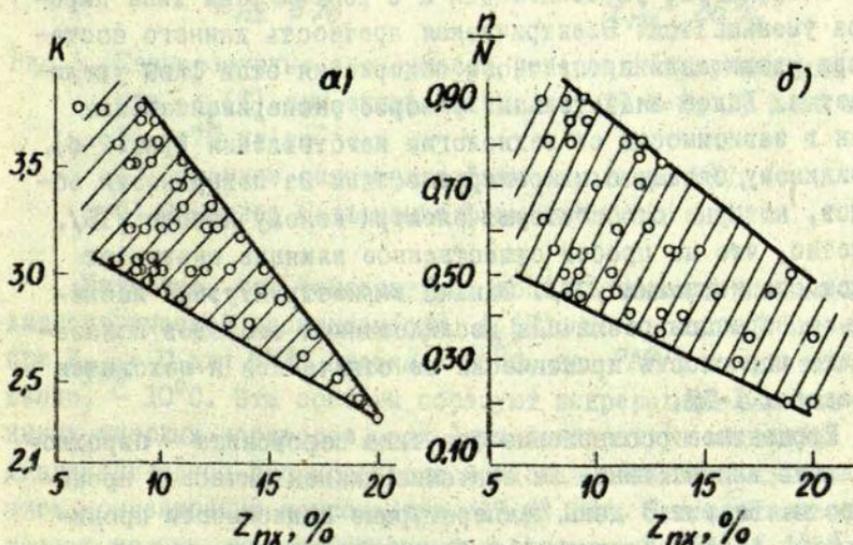


Рис. 2. Зависимость коэффициента управляемости  $K$  и электропрочности от концентрации фазы типа пирохлора.

На рис.2 даны зависимости коэффициента управляемости  $K$  и электропрочности от концентрации фазы типа пироклора.

Значение  $n/N$  (рис.2-б) характеризует электрическую прочность изготовленных образцов, где  $n$  - число пробитых образцов при напряженности электрического поля  $130 \text{ кв.см}^{-1}$ ,  $N$  - число испытанных образцов.

На рис.2 каждая экспериментальная точка соответствует одной технологической партии, состоящей из 10-20 образцов. Как видно из рисунка, при одной и той же концентрации фазы типа пироклора электрофизические характеристики ( $K, n/N$ ) заметно отличаются. Это объясняется тем, что физические свойства материала зависят не только от фазового состава, но и от микроскопического строения на кристаллитном уровне вещества: компактности и величины зерен, толщины межкристаллитного слоя и т. д.

Коэффициент управляемости  $K$  с ростом фазы типа пироклора уменьшается. Электрическая прочность данного состава при увеличении процентного содержания этой фазы увеличивается. Более значительный разброс экспериментальных точек в зависимости от технологии изготовления (рис.2-б), по-видимому, связан с микронеровностями на поверхности образцов, которые способствуют электрическому пробоев /15/. Известно, что на пробой существенное влияние оказывает пористость керамики /16/. Однако микроструктурные исследования образцов различных исследованных составов показали, что пористость практически не отличается и находится в пределах 1-3%.

Процентное соотношение фаз типа перовскита - пироклора сильно влияет также на значение диэлектрической проницаемости. На рис.3 даны температурные зависимости проницаемости  $\epsilon_r(T)$ . Кривые а) и б) соответствуют одному и тому же химическому составу (0,8 PMN - 0,2 PNN), но в случае а) процентный состав фазы типа пироклора 8%, в случае б) - 26%. Как видно из рисунка, при увеличении процентного содержания фазы пироклора на 18%, максимальное значение  $\epsilon$  уменьшается более чем в два раза.

Следует отметить, что вышеприведенные экспериментальные результаты характерны для всех исследованных нами твердых растворов на базе соединений  $PMN$ ,  $PNN$ ,  $PZN$ .

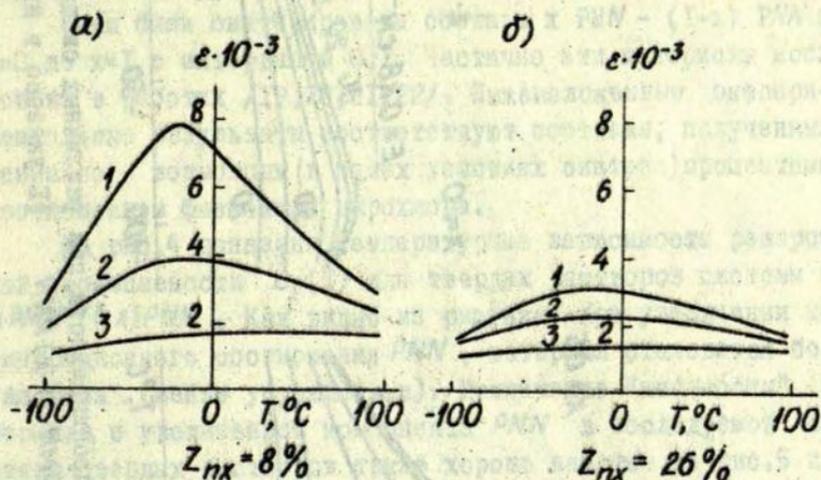


Рис. 3. Температурные зависимости реверсивной проницаемости  $\epsilon_{\epsilon}(T)$  при сдвигающих полях: 1)  $E=0$ ; 2)  $E=30$  и 3)  $E=70$  кв.см $^{-1}$ .

а) Объемное содержание фазы пироклора 8%.

б) Объемное содержание фазы пироклора 26%.

Известно, что температура, соответствующая максимуму диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\epsilon}(T)$ , на частоте 1 Мгц при  $E_{упр} = 0$  для  $PNN$  равна  $-95^{\circ}\text{C}$ , для  $PMN$ , соответственно,  $-10^{\circ}\text{C}$ . Эти составы образуют непрерывный ряд взаимных твердых растворов, при этом температура максимума диэлектрической проницаемости меняется линейно с изменением концентрации компонентов /17, 18, 19/. Эти составы обладают малыми диэлектрическими потерями в парафазе ( $\text{tg}\delta < 0,005$ ). Варьируя соотношение компонентов в системе этих твердых растворов, можно получить нелинейные диэлектрики с нижней границей рабочего температурного интервала от  $-90^{\circ}\text{C}$  до комнатных температур. Учитывая ещё то обстоятельство, что меняя при синтезе и обжиге различные упаковки и защитные атмосферы /14/, возможно программировать

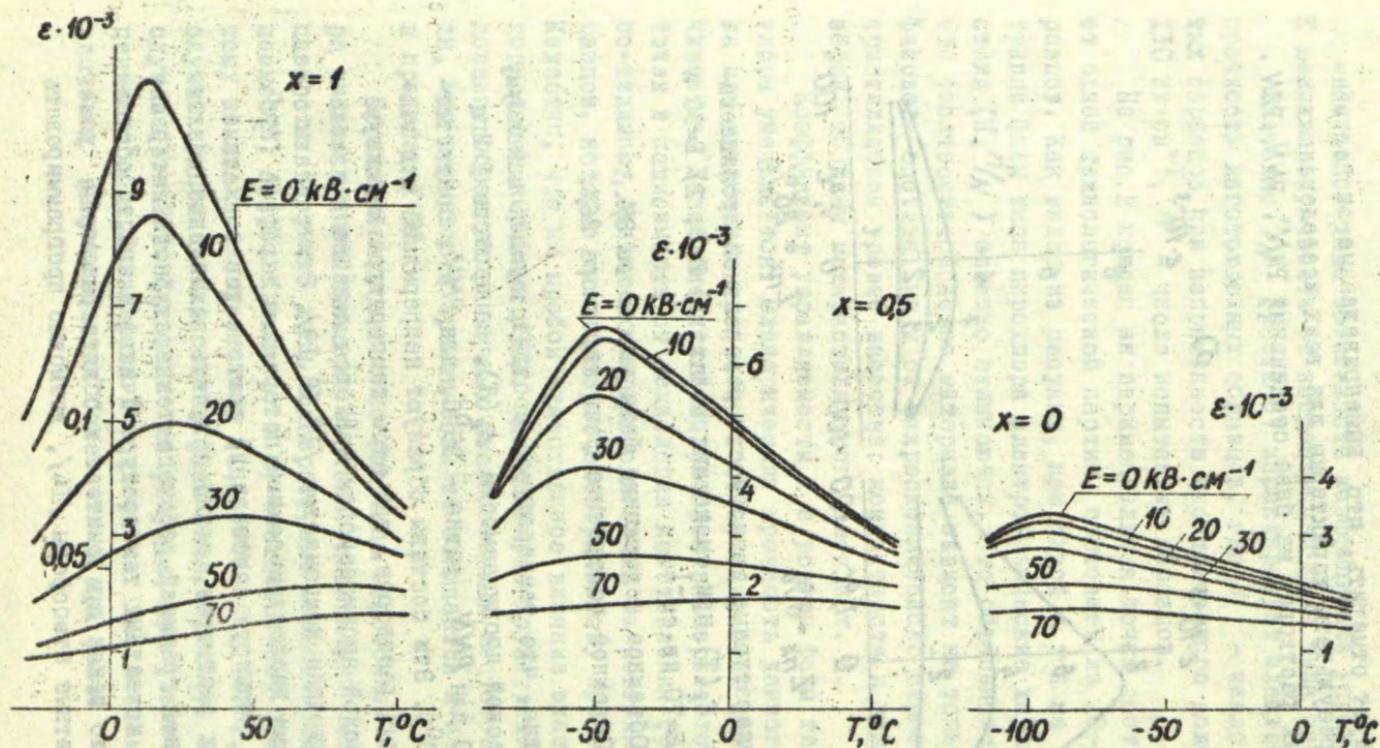


Рис.4. Температурные зависимости реверсивной проницаемости при различных смещающих полях для твердых растворов системы  $x\text{PMN}-(1-x)\text{PNN}$  ( $E$  указано в  $\text{кв}\cdot\text{см}^{-1}$ ).

процентное содержание фазы типа пирохлора и таким образом создать набор материалов для управляемых конденсаторов различного назначения, способных работать в широких интервалах температур.

Нами были синтезированы составы  $x$   $PMN$  -  $(1-x)$   $PNN$  от  $x=0$  до  $x=1$  с интервалом  $0,1$ . Частично эти материалы исследованы в работах /19,20,21.22/. Нижеизложенные экспериментальные результаты соответствуют составам, полученным с наименее возможным (в наших условиях синтеза) процентным соотношением фазы типа пирохлора.

На рис.4 показаны температурные зависимости реверсивной проницаемости  $\epsilon_r(T)$  для твердых растворов системы  $x$   $PMN$  -  $(1-x)$   $PNN$ . Как видно из рисунка, при увеличении концентрационного соотношения  $PNN$ , материал становится более "жестким" (менее управляемым). Увеличение "жесткости" материала с увеличением компонента  $PNN$  в исследуемой системе твердых растворов также хорошо заметно на рис.5 и 6.

Фактор нелинейности  $N$  есть функция температуры и поля. Как видно из рис.5, при увеличении температуры, то есть при удалении от области фазового перехода, фактор нелинейности  $N$  уменьшается, а величина поля смещения, при котором достигается максимальное значение фактора нелинейности  $N_m$ , увеличивается. При повышении содержания компонента  $PNN$  в твердом растворе — величина фактора нелинейности  $N$  уменьшается.

На рис.6 показана корреляция максимальных значений фактора нелинейности  $N_m$  и коэффициента управляемости  $K$  в парафазе при температурах  $T > T_c$  для четырех составов ряда твердых растворов системы  $PMN - PNN$ . Как видно из рисунка, при увеличении содержания компонента  $PNN$  в твердом растворе значения  $K$  и  $N_m$  уменьшаются, материал становится более жестким. Эти коэффициенты уменьшаются также удаляясь от области фазового перехода в сторону более высоких температур. На рис.7 показаны температурные зависимости реверсивной проницаемости  $\epsilon_r(T)$  и диэлектрических потерь  $tg\delta_r(T)$  при различных смещающих полях для систе-

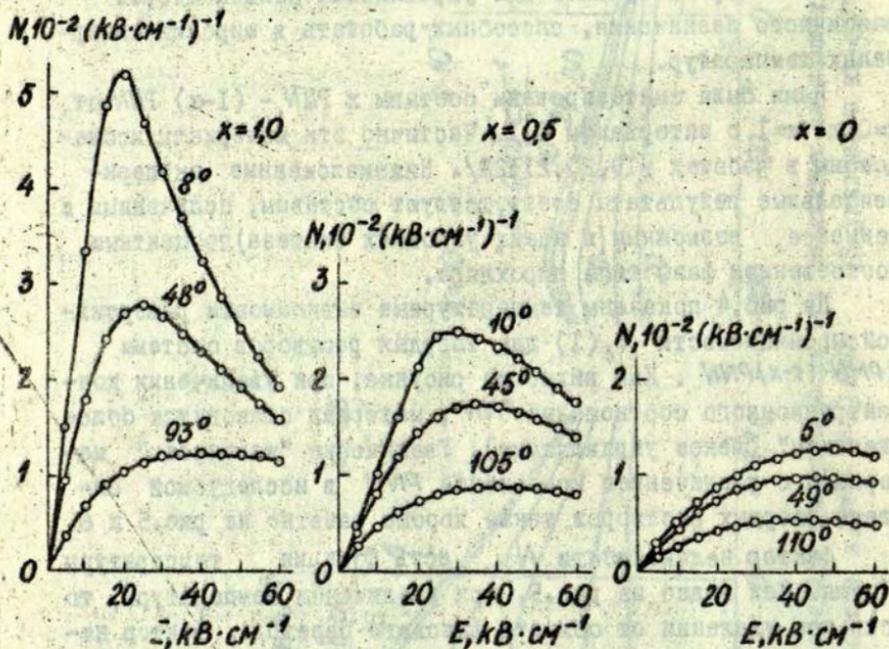


Рис.5. Зависимости фактора изотермической нелинейности  $N$  от смещающего поля при различных  $T - T_c = \text{const}$  для системы твердых растворов  $x \text{PMN} - (1-x) \text{PNN}$ .

мы твердых растворов  $\text{PMN} - \text{PZN}$ . Как видно из рисунка, при увеличении процентного содержания компонента  $\text{PZN}$  область фазового перехода (максимум диэлектрической проницаемости) перемещается в сторону более высоких температур и материал становится более "мягким" (управляемым). Но, несмотря на улучшенную управляемость в парафазе, эти составы для практического применения (в большинстве случаев) непригодны из-за того, что температура  $T_1$ , при которой диэлектрические потери достаточно малы ( $\text{tg} \delta < 0,01$ ), выше комнатной ( $T_1 > 20^\circ\text{C}$ ).

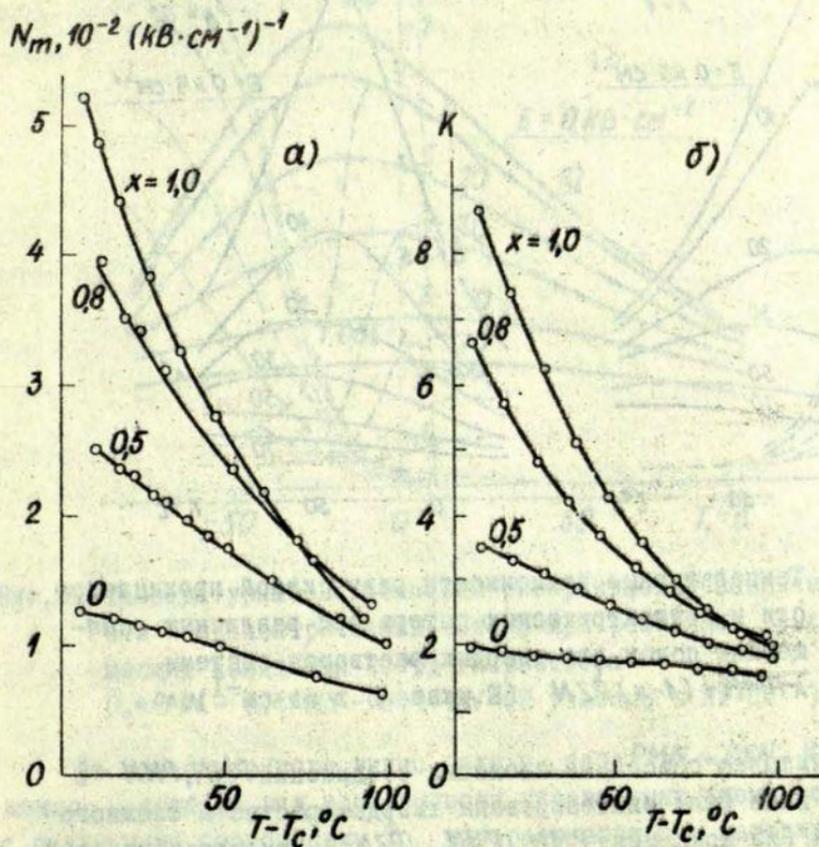


Рис.6. Температурные зависимости максимальных значений фактора нелинейности  $N_m$  и коэффициента управляемости  $K$  в парафазе для системы твердых растворов  $xPMN-(1-x)PNN$ .

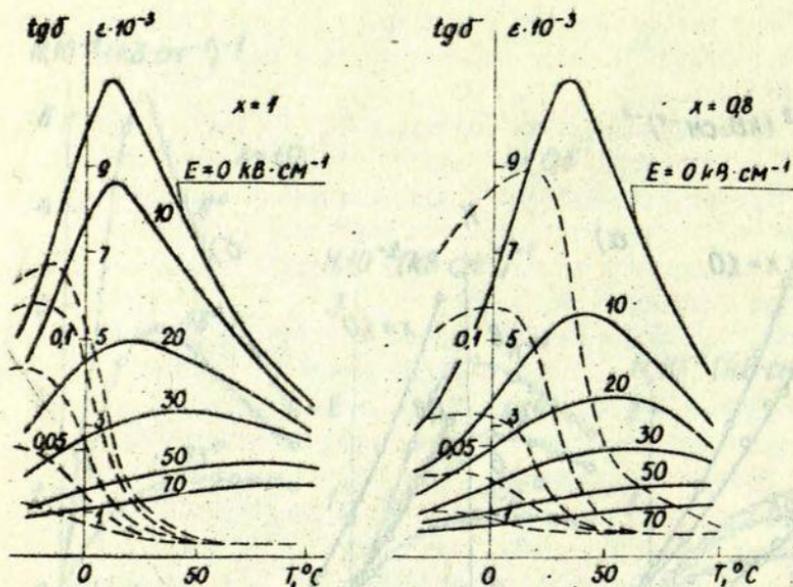


Рис.7. Температурные зависимости реверсивной проницаемости и диэлектрических потерь при различных сдвигающих полях для твердых растворов системы  $xPMN - (1-x)PZN$  ( $E$  указано в  $кВ \cdot см^{-1}$ ).

Учитывая описанные свойства соединений  $PMN$ ,  $PNN$  и  $PZN$ , нами были синтезированы твердые растворы сложного состава (из компонент  $PMN$ ,  $PNN$ ,  $PZN$ ). Интересными свойствами отличается состав со следующим соотношением компонентов:  $0,4PMN - 0,4PNN - 0,2PZN$ . Как видно из рисунка 8, у второго состава в парафазе сохраняется хорошая управляемость в широком температурном интервале ( $T_1=0^{\circ}C$ ;  $T_2=100^{\circ}C$ ) при малых диэлектрических потерях ( $tg \delta < 0,005$ ) во всем указанном температурном интервале.

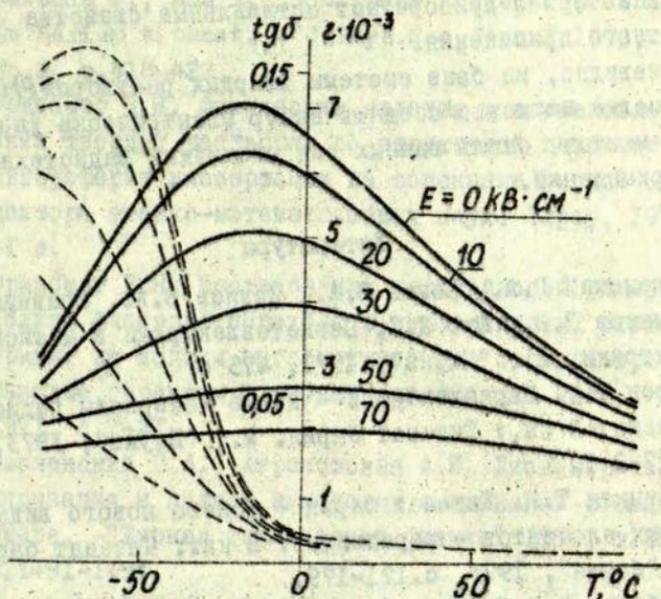


Рис.8. Температурные зависимости реверсивной проницаемости и диэлектрических потерь при различных сдвигающих полях для твердого раствора  $0,4PMN - 0,4PNN - 0,2PZN$  ( $E$  указано в  $кв \cdot см^{-1}$ ).

Из вышесказанного видно, что на базе  $PMN - PNN - PZN$  можно создать ряд электрически управляемых элементов с различными свойствами. То что рассмотренные материалы синтезируются как двухфазовая смесь (перовскит-пирохлор), затрудняет на базе этих материалов сделать четкие выводы, относящиеся к физическому механизму явлений. Для создания электрически управляемых элементов, появление фазы типа пирохлора не является принципиальным затруднением. Как видно, при увеличении объемной концентрации фазы пирохлора понижается управляемость (рис.2-а) и диэлектрическая проницаемость (рис.3), но увеличивается такая важная характеристика материала, как электропрочность (рис.2-б). Из этого следует, что можно подобрать такое соотношение

объемных концентраций фаз типа перовскита-пирохлора, при которой материал приобретает оптимальные свойства для конкретного применения.

Очевидно, на базе системы твердых растворов *PMN-PNN-PZN* вполне возможно создать набор электрически управляемых элементов, столь важных для различных радиотехнических применений.

#### Литература

1. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., "Наука", 1971, 475 с.
2. Петров В.М. Параэлектрики - новые материалы радиоэлектроники. - В кн.: Титанат бария. М., "Наука", 1973, с.227-241.
3. Вербицкая Т.Н. Титанат бария - основа нового вида нелинейных элементов - варикондов. - В кн.: Титанат бария. М., "Наука", 1973, с.171-179.
4. Бульбенко В.Ю., Вербицкая Т.Н., Терпиловский В.Ф., Анисимов В.И. Вариконды в электронных импульсных схемах. М., "Советское радио", 1971, 270 с.
5. Плужников В.М. Диэлектрические усилители. М., "Энергия", 1969, 319 с.
6. Казарновский Д.М. Емкостные преобразователи частоты. М., "Энергия", 1968, 222 с.
7. Фрицберг В.Я., Гринвалд Г.Ж., Гаевский А.П. Исследование диэлектрической нелинейности в твердых растворах типа титаната бария при температурах выше точки Кюри. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.189. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, с.47-98.
8. Гаевский А.П., Гринвалд Г.Ж., Фрицберг В.Я., Заячковский З.Б. Диэлектрическая нелинейность в неполярной фазе сегнетоэлектрических твердых растворов на основе титаната стронция. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.235. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах, с.182-194.

9. Matsuda T., Abe R. Nonlinear dielectric constants in barium titanat. - "J. Phys. Soc. Japan", 1973, v.34, No.2, p.418-422.
10. Фрицберг В.Я. Физические явления в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита. - Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Тарту, 1975, 41 с.
11. Фрицберг В.Я. Исследование нелинейности поляризации сблизи фазового перехода в перовскитовых сегнетоэлектриках на модели ангармонического осциллятора. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, "Зинатне", 1971, с.7-21.
12. Смоленский Г.А., Аграновская А.И. Диэлектрическая поляризация и потери некоторых соединений сложного состава. - "Журнал технической физики", 1958, т.28, вып.7, с.1491-1493.
13. Смоленский Г.А., Аграновская А.И. Диэлектрическая поляризация ряда соединений сложного состава. - "Физика твердого тела", 1959, т.1, вып.10, с.1562-1572.
14. Бранте А.Э., Лабренце Б.Я., Бранте И.В. Исследование структуры и электрофизических свойств в системе твердых растворов  $Pb(Mg_{1-x}Zn_x)_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ . - Тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции. Ужгород, 1974, с. 141.
15. Воробьев Г.А. О механизме пробоя твердых диэлектриков при наличии микронеровностей на катоде. - "Известия высших учебных заведений. Физика", 1972, № 10, с.147-148.
16. Gerson R., Marshall T.C. Dielectric breakdown of porous ceramics. - "Journal of Applied Physics", 1959, v.30, p.1650-1653.
17. Смоленский Г.А., Аграновская А.И., Попов С.Н. О механизме поляризации в твердых растворах. - "Физика твердого тела", 1959, т.1, вып.1, с.167-168.

18. Дамбекалне М.Я., Янсон Г.Д., Ниедзвиедае В.А. Кинетика спекания и последовательность образования фаз при синтезе твердых растворов системы  $Pb_3MgNb_2O_9 - Pb_3NiNbO_9$ . - Материалы IV межотраслевой конференции по методам получения и анализа ферритовых, сегнето-, пьезоэлектрических и конденсаторных материалов и сырья для них. М., 1973, с.50-56.
19. Смоленский Г.А., Исупов В.А. и др. Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом. - "Физика твердого тела", 1960, т.2, вып. II, с.2906-2918.
20. Bonner W.A., Dearborn E.F. et. all. Dielectric and electrooptic properties of lead magnesium niobate. - "Applied Physics Letters", 1967, v.10, N. 5, p.163-165.
21. Кисель Т.П., Дидковская и др. О возможности получения нелинейных диэлектриков на основе системы  $PbO-MgO-Nb_2O_5$ . - Материалы IV межотраслевой конференции по методам получения и анализа ферритовых, сегнето-, пьезоэлектриков и конденсаторных материалов и сырья для них. М., 1973, с.15-21.
22. Брант А.Я., Гринвалд Г.Ж., Гаевскис А.П., Гаевска В.А. Нелинейные свойства некоторых свинецсодержащих твердых растворов. - В кн.: Новые пьезо- и сегнетоматериалы и их применение, М., "Знание", 1975, с.73-77.
23. Вербицкая Т.Н., Лаверко Е.Н., Поляков С.М. и др. Исследование доменного строения поликристаллических сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом. - "Известия АН СССР, сер. физическая", 1971, т.35, № 9, с.1973-1975.
24. Петров В.М., Ваганов Ю.И., Грибовский П.О. Исследование нелинейности и диэлектрических потерь параэлектриков в сильных высокочастотных полях. - "Электронная техника, серия I4, Материалы", вып.4, 1968, с.134.

И.Т.Перро, В.Я.Фрицберг

## ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГИХ СВОЙСТВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

В общем комплексе исследований основных свойств сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита изучение упругих свойств занимает важное место /1/. В центре внимания настоящей работы находились следующие частные вопросы:

1) особенности температурного поведения упругих характеристик в области тетрагонально-кубического (сегнетоэлектрического) фазового перехода в твердых растворах на основе  $BaTiO_3$  и  $PbTiO_3$ ;

2) характер концентрационных зависимостей модуля объемной упругости ( $K$ ) и коэффициента Пуассона ( $\sigma$ ) в системах твердых растворов  $(Ba, Sr)TiO_3$ ,  $(Pb, Sr)TiO_3$ ,  $(Ba, Pb)TiO_3$ ,  $Ba(Ti, Sr)O_3$ ,  $(Sr, Bi_{2/3})O_3$ ,  $(Sr, Ca)TiO_3$ ,  $Pb(Mg, Zn)_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  и  $Pb(Mg, Ni)_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ .

Для определения интересующих нас характеристик был использован модифицированный метод Лакмахона /2/, позволяющий наблюдать и фиксировать спектр резонансных механических колебаний образца, изготовленного в виде керамического диска диаметром  $8 \pm 10$  и толщиной  $0,6 \pm 1$  мм. Колебания диска возбуждаются путем приложения гармонического переменного напряжения  $1 \pm 2$  в.см<sup>-1</sup> от свипп-генератора в интервале частот от 50 кГц до 1 МГц к электродам, нанесенным на диск методом вжигания (или любым другим методом). Образец помещен в термостат, температуру которого можно менять в пределах от  $-180$  до  $+550^\circ C$ , выдерживая постоянство заданной температуры с точностью  $\pm 0,5^\circ C$ . Градиент температуры на образце не превышает значения  $0,1^\circ C$  на мм. Сигнал, соответствующий амплитуде колебаний

диска, по звукопроводу выводится из термостата и попадает в пьезоприёмник - усилитель и дальше в измеритель частотных характеристик (являющийся одновременно источником возбуждающего свипп-сигнала), на экране которого возникает резонансный спектр. Для более точного измерения резонансных частот подключается дополнительный частотомер, а для фиксирования всего спектра в координатах "частота-амплитуда" используется двухкоординатный самописец.

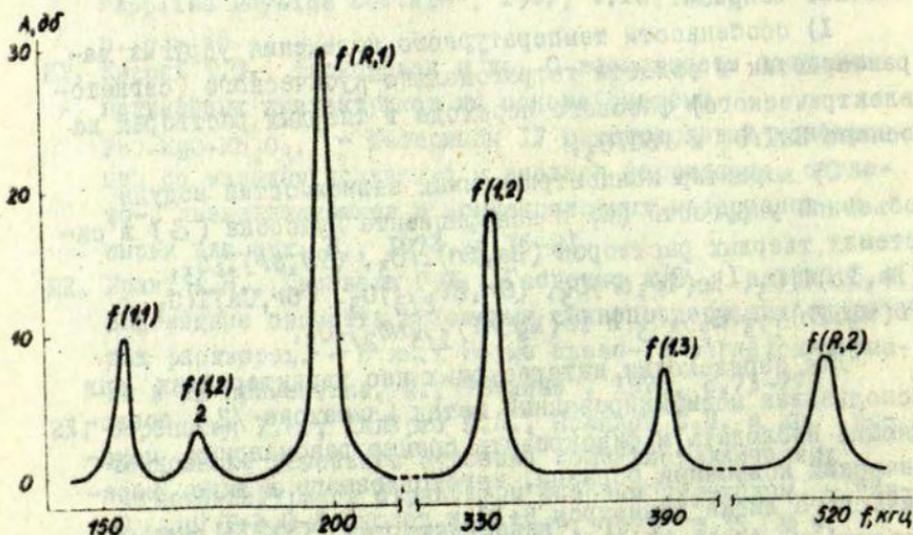


Рис. I. Амплитудно-частотный спектр механических колебаний керамического диска  $BaTiO_3$  при  $25^{\circ}C$  (у резонансных пиков указаны моды колебаний).

Форма и расположение электродов подобраны таким образом, чтобы наблюдались резонансы не только основной и высших радиальных гармоник, но и контурных колебаний. Возможно наблюдение и толщинных колебаний. Типичный спектр резонансов для образца  $BaTiO_3$  показан на рис.1. Знание набора резонансных частот позволяет определить коэффициент Пуассона исследуемого вещества /3/, а учет к тому же геометрических параметров и плотности образца даёт возможность рассчитать модули объемной упругости ( $K$ ) и сдвига ( $G$ ) /4/. При этих расчетах ввиду поликристаллической структуры вещества, нами принималось, что материал изотропен.

I. В области фазового перехода с особой тщательностью исследовались температурные зависимости  $\epsilon(T)$  и  $K(T)$  для керамических образцов номинально чистого  $BaTiO_3$ . Соответствующие кривые приведены на рис.2. Важно подчеркнуть то обстоятельство, что в области фазового перехода в интервале  $5+6^\circ C$  наблюдаются две системы резонансных пиков (своеобразное раздвоение картины, показанной на рис.1), переходящие постепенно друг в друга и относящиеся к тетрагональной и кубической фазе соответственно. Эта особенность, естественно, приводит к разрыву и неоднозначности зависимости  $\epsilon(T)$ , а также  $K(T)$ . Характерно, что такое явление наблюдается не только у образцов  $BaTiO_3$ , но также у всех тех составов, которые характеризуются достаточно четким фазовым переходом (твердые растворы с относительно большим содержанием  $BaTiO_3$  и  $PbTiO_3$ ).

Причину указанного явления довольно естественно усматривать в неоднородности образцов, поэтому нами была проведена проверка степени однородности в тонких прозрачных шлифах интересующих нас образцов методом, предложенным в работе /5/ и основанном на наблюдении двупреломления света в области фазового перехода. Оказалось, что переход от практически полного угасания к полному просветлению и обратно происходит в интервале температур  $3+4^\circ C$ . Таким образом, фазовая неоднородность, казалось бы, может играть определенную роль, однако отметим, что в гораздо

более неоднородных образцах, где сегрегация фаз при переходе выражена значительно сильнее и охватывает более широкий интервал температур, указанное "раздвоение" резонансной картины не наблюдается вовсе.

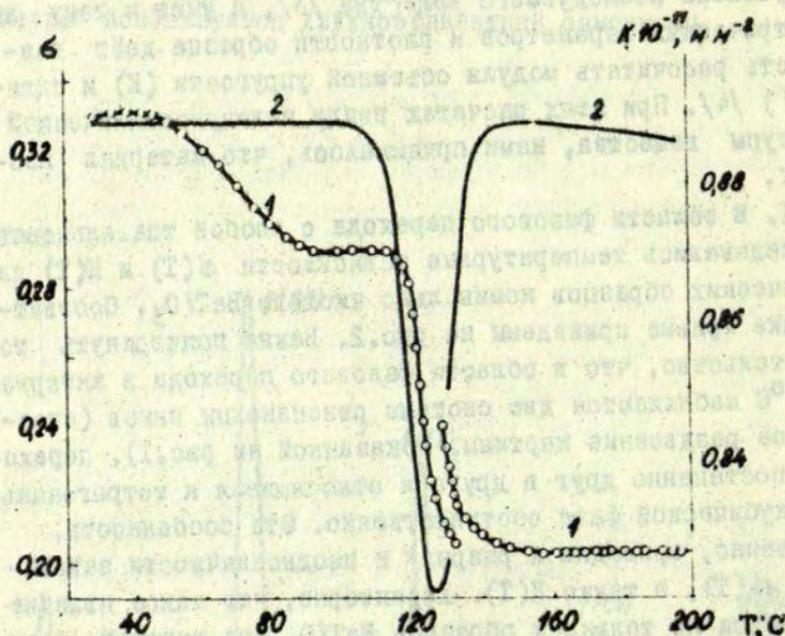


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента Пуассона  $\nu$  (1) и модуля объемной упругости  $K$  (2) сегнетокерамики  $\text{BaTiO}_3$ .

Отметим ещё одну необычную сторону исследуемого явления. Для возбуждения резонансных колебаний образца нет необходимости в предварительной его поляризации в постоянном поле, хотя механизм возбуждения, как это следует из характера "отклика", является пьезоэлектрическим, но не

электрострикционным. Если в полярной фазе такой эффект легко объясняется наличием некоторой "слонтанной" полярности образца, то труднее понять, каким образом сохраняется широкий температурный интервал пьезоактивности при  $T > T_0$ , который, например, для  $BaTiO_3$  достигает величины около  $40^\circ C$ . У твердых растворов и соединений с размытым фазовым переходом (типа магний-ниобата свинца) этот интервал простирается на  $100^\circ C$  и больше. В то же время отметим, что для возбуждения колебаний в образцах  $SrTiO_3$  необходимо наложение небольшого постоянного поляризующего поля.

В связи с вышеуказанным была предпринята попытка установить наличие текстуры в исследуемых образцах. Микроскопическое изучение шлифованной и травленной поверхности при комнатной температуре на МИМ-8, однако, не дало никаких указаний на действительное существование такой текстуры.

Не считая, что отсутствие влияния неоднородности и текстуры в наших образцах полностью доказано, следует, однако, указать еще на один возможный, но в деталях пока не совсем ясный механизм, который может обусловить наблюдаемые явления. Действительно, в последнее время целый ряд исследований, проводимых различными методами и на различных объектах, показывает, что даже на довольно большом удалении от четко фиксируемого фазового перехода на фоне стабильной фазы возможно флуктуативное существование смежной - нестабильной фазы. На это, в частности, указывают опыты по диффузному рассеянию рентгеновских лучей, проведенные на кристаллах  $BaTiO_3$  и  $KNbO_3$  /6,7/, появление "запрещенных" линий спектра комбинационного рассеяния /8/ и второй оптической гармоники /9/ выше температуры Кюри в  $BaTiO_3$ , а также некоторые своеобразные оптические эффекты, наблюдаемые в кварце вблизи  $\alpha - \beta$  перехода /10/. Эти результаты показывают, что в довольно широком интервале температур возможны "динамические" сосуществования фаз, в частности, центросимметричной и нецентросимметричной, следовательно,

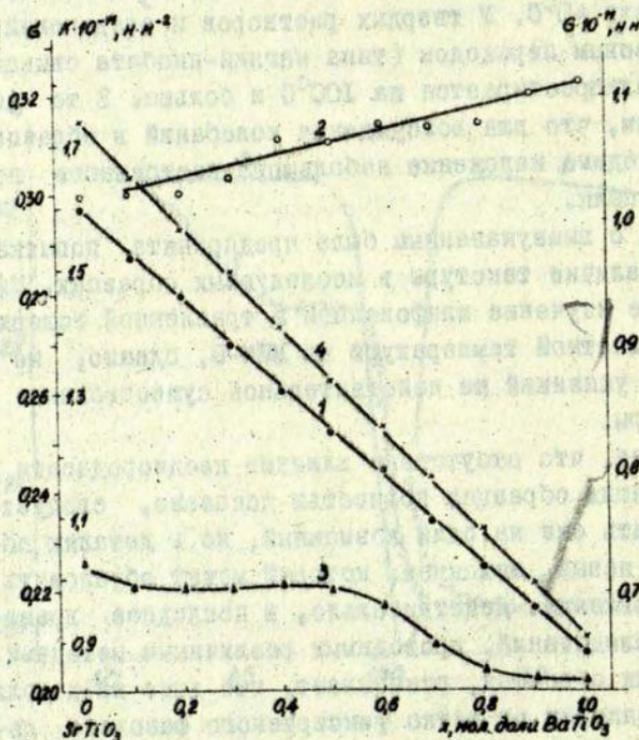


Рис.3. Концентрационные зависимости упругих модулей твердых растворов системы  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ : 1 - модуля объемной упругости  $K$ ; 2 - коэффициента Пуассона  $\sigma$  в тетрагональной фазе при  $T = T_c - 30^\circ\text{C}$ ; 3 - коэффициента Пуассона  $\sigma$  в кубической фазе при  $T = T_c + 40^\circ\text{C}$ .

можно понять эффект пьезовозбуждения механических колебаний при  $T > T_c$  и сосуществование двух наборов упругих характеристик в области перехода.

2. Анализ температурных зависимостей  $\epsilon(T)$  и  $K(T)$  показывает, что для всех исследуемых нами соединений и твердых растворов в области тетрагонально-кубического фазового перехода коэффициент Пуассона резко уменьшается, а модуль  $K$  проходит через минимум. На достаточном удалении от фазового перехода последний мало отличается в полярной и неполярной фазе (см. рис. 2). Температура минимума  $K$  лежит на несколько градусов ниже максимума диэлектрической проницаемости.

При температурах, которые выше  $T_c$  коэффициент  $\epsilon$  стремится к некоторой граничной величине. Для всех соединений и твердых растворов с четким переходом это граничная величина:  $\epsilon_{гр} \cong 0,2$ , и можно полагать что она характерна для неискаженной (идеальной) кубической фазы. В тетрагональной фазе  $\epsilon$  значительно больше (это относится, в частности, и к структурному фазовому переходу в  $SrTiO_3$  при  $107^\circ K$ ), но не превышает значения  $0,33(3)$ . Характерно, что увеличение  $\epsilon$  сопутствует различным искажениям первоначально совершенной кубической структуры. Так,  $\epsilon$  возрастает по мере роста концентрации второго компонента в твердых растворах  $(Sr, Ca)TiO_3$  и  $(Sr, Bi_{2/3})TiO_3$  и стремится к пределу  $\epsilon = 0,33(3)$ . В твердых растворах  $Pb(Mg, Zn)_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  имеем  $\epsilon = 0,28+0,29$  в широком интервале размытия фазового перехода (более  $100^\circ C$ ) при  $T > T_m$ , где  $T_m$  соответствует максимуму на температурной зависимости диэлектрической проницаемости. На рис. 3 показаны концентрационные зависимости  $\epsilon$  для кубической и тетрагональной фазы в системе твердых растворов  $(Ba, Sr)TiO_3$ ; брались значения  $\epsilon$  для кубической фазы при  $T = T_c + 40^\circ C$  и для тетрагональной фазы  $T_c - 30^\circ C$ . Характерно, что в тетрагональной фазе  $\epsilon$  значительно больше.

Представляют интерес концентрационные зависимости модуля объемной упругости  $K$ . Ввиду характерного свойства -

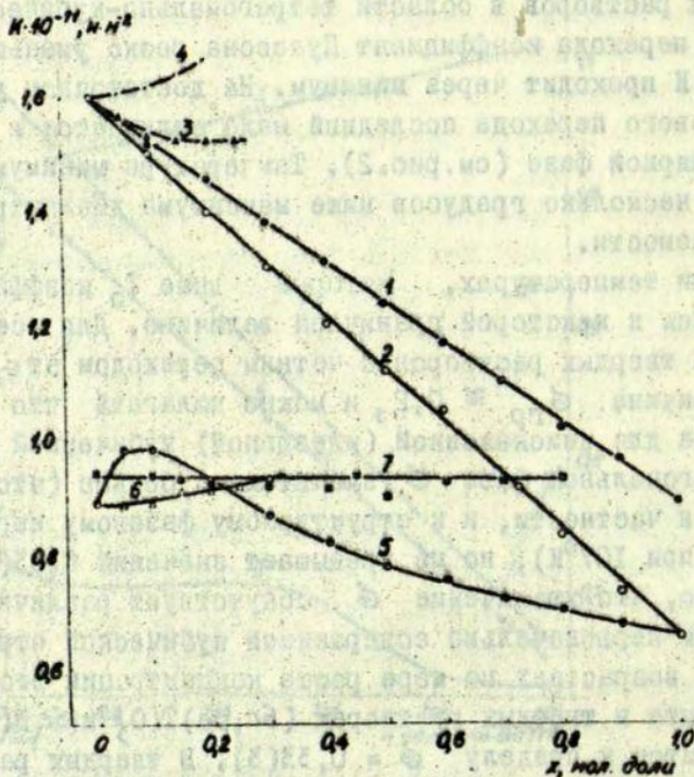


Рис.4. Концентрационные зависимости модуля объемной упругости  $K$  для систем: 1 -  $(\text{Ba}_x \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ; 2 -  $(\text{Pb}_x \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ; 3 -  $(\text{Bi}_{2/3x} \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ; 4 -  $(\text{Ca}_x \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ; 5 -  $(\text{Pb}_x \text{Ba}_{1-x})\text{TiO}_3$ ; 6 -  $\text{Ba}(\text{Sn}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ; 7 -  $\text{Pb}(\text{Zn}_x \text{Mg}_{1-x})_{1/3} \text{Nb}_{2/3} \text{O}_3$ .

мало изменяться в широком диапазоне температуры (кроме области фазового перехода) - величину  $K$  можно рассматривать в качестве некоторой постоянной вещества, поэтому концентрационные зависимости этой постоянной приобретают более глубокий физический смысл.

На рис.4 показаны зависимости  $K(x)$  для ряда систем, где  $x$  - доля второго компонента в твердом растворе. Каждая точка представляет собой среднее значение по результатам измерений на 4-6 образцах данного состава. Обращает на себя внимание существенное возрастание модуля  $K$  по мере роста в твердых растворах концентрации  $SrTiO_3$ , с одной стороны, и значительное уменьшение его при возрастании концентрации  $PbTiO_3$ , с другой. В системе  $(Ba,Pb)TiO_3$  зависимость  $K(x)$  проходит через пологий максимум, что совпадает с наличием экстремума в концентрационной зависимости величины скачка спонтанной поляризации  $P_{sc}(x)$ , установленно-го в работе /II/. В системе  $(Sr,Bi_{2/3})TiO_3$  имеет место уменьшение  $K$  с ростом второго компонента, и, вместе с тем, - значительный рост диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) в области комнатных температур /I2/. Для системы  $(Sr,Ca)TiO_3$  по мере увеличения второго компонента наблюдается та же связь, но в обратном порядке:  $K$  растет и  $\epsilon$ , соответственно, уменьшается /I3/; аналогичное явление наблюдается в системе  $Ba(Ti,Sn)O_3$  при увеличении концентрации  $BaSnO_3$ . Итак, если в первом случае структура становится более податливой как механически, так и диэлектрически, то в последних двух случаях она становится более жесткой. Характерно, что в системах с размытым фазовым переходом -  $Pb(Mg,Zn)_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ,  $Pb(Mg,Ni)_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  -  $K$  почти не изменяется.

Кубическая структура  $SrTiO_3$  при  $T > T_{IO}^0K$  позволяет легко определить изотропный модуль  $K$  для монокристалла согласно формуле  $K = 1/3 (C_{II} + 2C_{I2})$  /I4/, если известны константы упругой жесткости  $C_{ij}$ . Для  $SrTiO_3$  эти константы определены достаточно надежно /I5/:  $C_{II} = 3,2 \cdot 10^{12}$ ,  $C_{I2} = 1,01 \cdot 10^{12}$  ед.СГС при  $20^\circ C$ , откуда следует  $K = 1,74 \cdot 10^{12}$ .

ед. СГС, что удовлетворительно согласуется с нашими данными  $K = 1,6 \cdot 10^{12}$  ед. СГС, полученными на керамике.

Можно полагать, что абсолютные значения  $K$ , данные нами в этом разделе для керамики, несколько занижены по отношению к беспористому материалу. Эта систематическая погрешность, однако, не может существенно повлиять на выводы, приведенные выше, так как они основаны на анализе концентрационных зависимостей  $K(x)$ , вид которых в большой степени определяется относительным изменением  $K$ . Подчеркнем, что сравнение данного параметра проводится у материалов переменного состава, но изготовленных по унифицированной технологии и имеющих практически одинаковую микроструктуру и пористость. К тому же отметим, что диапазон изменения величины  $K$  в зависимости от состава, как мы видели, достаточно велик (от 1,62 до  $0,66 \cdot 10^{12}$  ед. СГС) и подчиняется строгой закономерности. Относительно влияния пористости на величину  $\sigma$ , следует отметить, что коэффициент Пуассона определяется отношением  $K$  и  $E$ , поэтому от пористости он должен зависеть меньше, чем каждая из указанных величин в отдельности.

Поведение  $K(x)$  в системах  $(Ba, Sr)TiO_3$  и  $(Pb, Sr)TiO_3$  с ростом доли  $SrTiO_3$  естественно связать с большей жесткостью и стабильностью кристаллической структуры  $SrTiO_3$ , которая, как известно, при понижении температуры испытывает первый фазовый (структурный) переход только при  $107^\circ K$ , а в спонтанно поляризованное состояние не переходит вообще. В то же время  $PbTiO_3$ , обладая более податливой и менее стабильной структурой, испытывает сегнетоэлектрический переход уже при  $763^\circ K$ . Легко заметить, что  $BaTiO_3$  в этом отношении занимает некоторое промежуточное положение.

Приведенные результаты отчетливо показывают, что упругие свойства тесно связаны с диэлектрическими (сегнетоэлектрическими) свойствами, а конкретный характер изменения свойств в концентрационных рядах твердых растворов определяется составом и структурой вещества.

Литература

1. Фрицберг В.Я. О возможности исследования фундаментальных свойств сегнетоэлектрических твердых растворов типа титаната бария. - В кн.: Титанат бария, М., "Наука", 1973, с.86-93.
2. McMahon G.W. Measurement of Poisson's Ratio in Poled Ferroelectric Ceramic Disks. - "IEEE Transactions on Ultrasonic Engineering", 1963, No.2, p.102-103.
3. Onoe M. Contour Vibrations of Isotropic Circular Plates. - "Journ. Acust. Soc. America", 1956, v.28, No.6, p.1158-1162.
4. Терстон Р. Распространение волн в жидкостях и твердых телах. - В кн.: Физическая акустика. Т.1, ч.А, М., "Мир", 1966, с.13-139.
5. Звиргзд Ю.А., Фрицберг В.Я. Микроскопическое исследование неоднородности сегнетокерамики методом индукции фазового перехода в кристаллах. - В кн.: Физика и химия твердого тела, вып.3. М., 1973, с.104-108.
6. Денуай Ф., Ламбер М., Левель А.М., Гиньё А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей на монокристаллах  $BaTiO_3$  и  $KNbO_3$ . - "Кристаллография", 1971, т.16, № 6, с.1140.
7. Никифоров И.Я., Мальцев Ю.Ф., Бородин В.З. Исследование сегнетоэлектрических кристаллов на трехкристальном рентгеновском спектрометре. - "Кристаллография", 1973, вып.18, № 5, с.1018-1022.
8. Quettet A.M., Lambert M. Temperature Dependence of the Raman Cross Section and Light Absorption in cubic  $BaTiO_3$ . - "Sol. State Comm.", 1973, v.12, No.10, p.1053-1055.

9. Горелик В.С., Максимов О.П., Митин Г.Г., Сушинский М.М. Температурная зависимость интенсивности второй оптической гармоники в титанате бария. - "Физика твердого тела", 1973, т.15, вып.6, с.1688-1692.
10. Семенченко В.К., Боднарь И.Т. Оптическое исследование особенностей  $\alpha$ ,  $\beta$  - перехода в кварце с примесью Al. - "Оптика и спектроскопия", 1973, т.35, вып.3, с.575-576.
11. Еорман К.Я., Фрицберг В.Я. Исследование спонтанной деформации и поляризации при фазовых переходах в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита. - "Учен. зап. Лав. ун-та", 1974, т.189. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, с.99-149.
12. Каштанова А.М., Курцева Н.Н., Сканави Г.И. Изучение релаксационной поляризации и фазового состава диэлектриков системы  $SrTiO_3 - Bi_2O_3 \cdot nTiO_2$ . - "Известия АН СССР, сер. физич.", 1960, т.24, с.115-123.
13. Grünicher H., Jakits O. Structure and properties of  $CaTiO_3$ . - "Suppl. Nuovo Cimento", 1954, v.11, No.3, p.480-483.
14. Най Дж. Физические свойства кристаллов. М., "Мир", 1967, 385 с.
15. Bell R.O., Ruprecht G. Elastic properties of  $SrTiO_3$  single crystals. - "Phys. Rev.", 1963, v.129, No.1, p.90 - 103.

П. А. Фрицберг

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАКОНА КЮРИ-ВЕЙССА ДЛЯ СИСТЕМЫ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  ПРИ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ  
ДАВЛЕНИЯХ ДО 2,5 кбар

В ряде работ, посвященных исследованию сегнетоэлектрических твердых растворов (СЭТР) со структурой перовскита под высокими гидростатическими давлениями (ГД) (см., например, /1-4/), приводятся данные об изменении диэлектрических свойств в зависимости от величины давления. В этих работах было показано, что диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  при наложении давления в парафазе уменьшается, температура Кюри-Вейсса  $T_0$ , а также температура фазового перехода  $T_c$  сдвигается в сторону низких температур. Однако, при количественном сравнении результатов различных работ наблюдается большой разброс значений, кроме того, данных об изменении параметров закона Кюри-Вейсса ( $C_W$ ,  $T_0$ ) в литературе весьма мало.

В работе /5/ было показано, что существенное значение для уверенного определения параметров закона Кюри-Вейсса имеет правильный выбор ширины температурного диапазона  $\Delta T = T - T_0$ , в котором измеряется зависимость  $\epsilon(T)$ . Обычно величины  $C_W$ ,  $T_0$  находятся по результатам измерений  $\epsilon(T)$  при постоянном давлении в области температур, непосредственно примыкающей к фазовому переходу (ФП). Однако именно в этой области в результате размытия ФП часто наблюдаются отклонения от закона Кюри-Вейсса. Так, при исследовании поликристаллических сегнетоэлектриков ряда  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  ширина области ФП достигает 10-20° при нормальном давлении. В условиях ГД степень размытия ФП для СЭТР типа перовскита существенно увеличивается (см. рис. I в настоящей работе, а также /1,4/). Следова-

тельно, для строгого определения параметров закона Кюри-Вейсса в условиях гидростатического давления обязательно проведение измерений в широком диапазоне температур на достаточном удалении от области ФП, т.е. в области существования истинной парафазы.

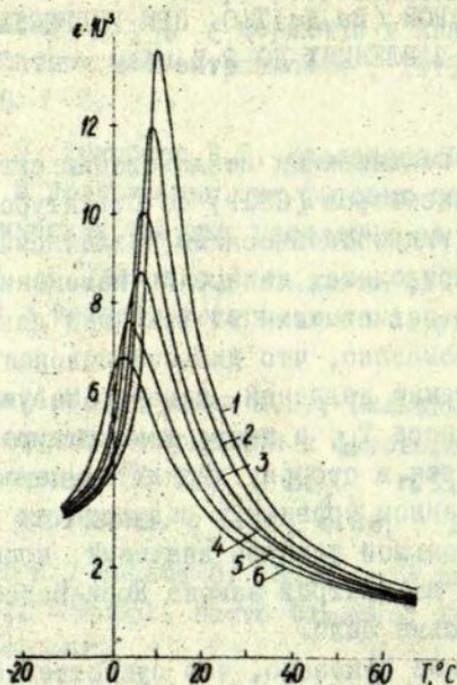


Рис. I. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для твердого раствора  $(\text{Ba}_{0,35}\text{Sr}_{0,65})\text{TiO}_3$  при различных ГД (кбар): 1 - 0; 2 - 0,5; 3 - 1,0; 4 - 1,5; 5 - 2,0; 6 - 2,5.

В задачу настоящей работы входило определение ширины температурного интервала ( $T > T_0$ ), где наложение ГД в доступном нам диапазоне ( $p \leq 2,5$  кбар) не нарушает основных закономерностей, определяемых действием закона Кюри-Вейсса, на образцах системы твердых растворов  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ .

На основании экспериментальных фактов, известных для сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита /1/,

принимается, что изменение  $\epsilon$  и  $T_0$  (при  $T = const$ , где  $T > T_0$ ) при наложении ГД значительно превышает изменение параметров  $C_W$  и  $\epsilon_L$ , которые фигурируют в законе Кюри-Вейсса, записанного в так называемой обобщенной (модифицированной) форме:

$$\epsilon = \epsilon_L + \frac{C_W}{T - T_0} \quad (1)$$

Здесь  $\epsilon_L$  - константа, не зависящая от температуры. Среднее значение  $\epsilon_L$  для исследуемых составов по данным работы /5/ составляет  $35 \pm 15$ . При нагружении образца ГД в условиях  $T = const$  диэлектрическая проницаемость и температура Кюри-Вейсса соответственно снижаются:

$$\epsilon^P = \epsilon_L + \frac{C_W}{T - T_0^P} \quad (2)$$

Из выражений (1) и (2) при некоторой  $T > T_0$ , исключая постоянную  $C_W = const$ , получаем:

$$\frac{\epsilon - \epsilon^P}{\epsilon - \epsilon_L} (T - T_0^P) = T_0 - T_0^P \quad (3)$$

Пуём несложных преобразований далее получаем:

$$\frac{\epsilon - \epsilon^P}{\epsilon^P - \epsilon_L} (T - T_0) = T_0 - T_0^P \quad (4)$$

Правая часть выражения представляет собой сдвиг температуры Кюри-Вейсса, величина которого зависит от давления, но не должна зависеть от температуры, при которой определяется  $\epsilon$  и  $\epsilon^P$ , коль скоро равномерно основное выражение (1) и сделанные нами допущения. В области температур, где закон Кюри-Вейсса не выполняется, правая часть выражения (4), естественно, не имеет четкого физического смысла.

Экспериментальные исследования проводились на установке, блок-схема которой приведена на рис.2.

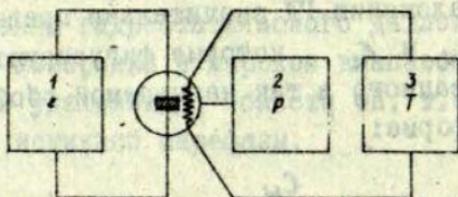


Рис. 2. Блок-схема экспериментальной установки для исследования зависимости диэлектрической проницаемости от ГД и температуры: 1 - блок для измерения  $\epsilon$  в слабом поле, 2 - установка для создания и измерения ГД, 3 - терморегулирующее устройство.

Образец находится в камере высокого давления. Гидростатическое давление создается стандартным насосом высокого давления НСВД-2500. Верхний предел давления 2,5 кбар. Передающая давление среда - обезвоженное трансформаторное масло. Величина давления измерялась манометром сверхвысокого давления типа СВ. Точность определения давления - 1%. Электроводы выполнены по методу, описанному в работе/6/.

Блок для измерения диэлектрической проницаемости представляет собой универсальный мост Е7-4, связанный с нуль-индикатором типа У2-7 для более удобного определения ёмкости. Точность измерения - 1,2%. Кроме того, представлялась возможность записать кривые  $\epsilon(T)$  при фиксированных давлениях на двухкоординатном самопишущем потенциометре ПДС-021 м. Частота измерительного поля - 1 кГц. Напряжение на образце не превышало 3 В/см.

Заданная температура в интервале от  $-50^{\circ}\text{C}$  до  $250^{\circ}\text{C}$  поддерживается постоянной с точностью  $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$  терморегулирующим устройством и регистрируется медьконстантановой термопарой, находящейся в непосредственной близости от образца. Термо-э.д.с. измеряется потенциометром ПП-63; в качестве нуль-индикатора применяется микровольт-микроамперметр Ф И 6/1, связанный с электронным самопишущим потенциометром типа КСП4 для контроля установившейся температуры.

Ошибка определения сдвига температуры Кюри-Вейсса  $\Delta T_0 = (T_0 - T_0^D)$  находится в пределах 5%.

Все образцы изготовлены по обычной керамической технологии. Качество полученной керамики оценивалось по максимальному значению  $\epsilon$  при ФП и степени размытия ФП при нормальном давлении.

На рис. 3 представлена зависимость левой части выражения (4) от разности температуры  $(T - T_0)$  для образца СЭТР  $(\text{Ba}_{0,35}\text{Sr}_{0,65})\text{TiO}_3$  при разных ГД. Для определения температуры  $T_0$  при нормальном давлении мы использовали данные работы [7]. Из графиков видно, что сделанные нами допущения в пределах погрешностей справедливы, кроме некоторого интервала температур, непосредственно примыкающего к фазовому переходу. В этом интервале имеет место размытие фазового перехода и как следствие - отклонение от закона Кюри-Вейсса.

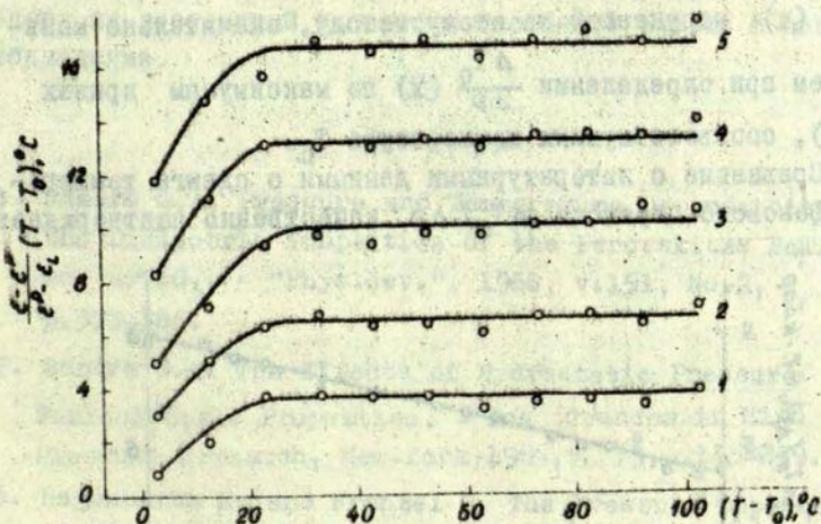


Рис. 3. Зависимость левой части выражения  $\frac{\epsilon - \epsilon^D}{\epsilon^D - \epsilon_0} (T - T_0) = T_0 - T_0^D$  от разности температуры  $(T - T_0)$  для СЭТР  $(\text{Ba}_{0,35}\text{Sr}_{0,65})\text{TiO}_3$  при различных ГД (кбар): 1 - 0,5; 2 - 1,0; 3 - 1,5; 4 - 2,0; 5 - 2,5.

Полученный результат позволяет, используя выражение (4), сравнительно просто определить сдвиг температуры Кюри-Вейсса для интересующих нас образцов системы СЭТР, зная только изменение диэлектрической проницаемости под действием ГД в области парафазы. Представляет интерес построить зависимость величины сдвига температуры Кюри-Вейсса  $\Delta T = T_0 - T_0^D$ , отнесенной к вызвавшему этот сдвиг давлению  $\Delta T_0 / \Delta p$ , от процентного содержания титаната стронция в твердом растворе  $(Ba, Sr)TiO_3$ . Соответствующий результат показан нами на рис.4. Концентрационная зависимость свидетельствует о постепенном увеличении абсолютной величины сдвига  $T_0$  под ГД с повышением содержания ионов стронция в растворе  $(Ba, Sr)TiO_3$ . Полученные данные можно удовлетворительно аппроксимировать линейной зависимостью:  $\Delta T_0 / \Delta p = -(5,5 + 2,5 x)$  град·кбар<sup>-1</sup>, где  $x$ -доля концентрации  $SrTiO_3$  в твердом растворе. Следует отметить, что разброс точек зависимости  $\frac{\Delta T_0}{\Delta p}$  (х), получаемой по этому методу, значительно меньше, чем при определении  $\frac{\Delta T_C}{\Delta p}$  (х) по максимумам кривых  $\epsilon(T)$ , соответствующих температуре  $T_0$ .

Сравнение с литературными данными о сдвиге температуры фазового перехода  $\Delta T_C / \Delta p$  качественно подтверждает

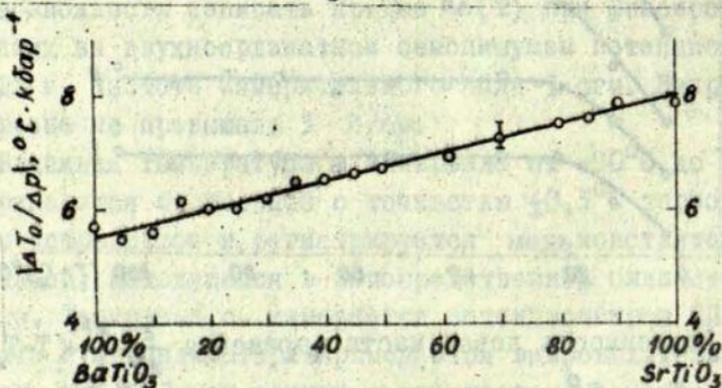


Рис.4. Зависимость  $\Delta T_0 / \Delta p$  от процентного содержания титаната стронция в твердом растворе  $(Ba, Sr)TiO_3$ .

полученные нами результаты для  $\Delta T_0 / \Delta p$ . Данные о  $\Delta T_0 / \Delta p$  для  $BaTiO_3$  имеются в работе /1/:  $-6,1 \text{ град} \cdot \text{кбар}^{-1}$ . В пределах ошибок эта величина согласуется с нашими данными. Интересно отметить, что, определяя  $\Delta T_0 / \Delta p$  указанным методом, мы не наблюдали резкого увеличения сдвига температуры Кюри-Вейсса  $T_0$  по мере приближения к  $x=100 \text{ мол.}\%$   $SrTiO_3$ , что отмечено в работе /3/. (Здесь для  $SrTiO_3$  под постоянным полем  $E = 4,1 \text{ кВ/см}$  получено  $\Delta T_0 / \Delta p = -16 \text{ град} \cdot \text{кбар}^{-1}$ ). В рамках нашей методики  $SrTiO_3$  ведет себя подобно обычному сегнетоэлектрику ряда  $(Ba, Sr)TiO_3$ .

На основе анализа работ /8,9/ можно ожидать, что при повышении пределов применяемого ГД постоянная  $C_w$  должна меняться с ростом ГД и появится необходимость проведения прямых измерений параметров закона Кюри-Вейсса. Таким образом, приведенная в настоящей работе методика ограничена областью сравнительно низких давлений.

В заключение автор выражает благодарность В.Я.Фрицбергу за постоянный интерес к настоящей работе и ценное обсуждение.

#### Литература

1. Samara G.A. Pressure and Temperature Dependencies of the Dielectric Properties of the Perovskites  $BaTiO_3$  and  $SrTiO_3$ . - "Phys.Rev.", 1966, v.151, No.2, p.378-386.
2. Samara G.A. The Effects of Hydrostatic Pressure on Ferroelectric Properties. - In: Advances in High Pressure Research, New-York, 1969, v. 3, p.155-239.
3. Hegenbarth E. and Frenzel C. The Pressure Dependence of the Dielectric Constants of  $SrTiO_3$  and  $(Ba_{0,05}Sr_{0,95})TiO_3$  at Low Temperatures. - "Cryogenics", 1967, No.2, p.331-335.

4. 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.
5. Брок А.Я., Фрицберг В.Я., Такере Э.А. и др. Экспериментальные результаты исследования обобщенного закона Кюри-Вейсса в системах твердых растворов со структурой типа перовскита. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.189. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, с.5-46.
6. Иванов В.А., Макаренко И.Н., Стишов С.М. Многоканальный электровод высокого давления. - "Приборы и техника эксперимента", 1972, № 6, с.195-196.
7. Брок А.Я., Тункун Э.А. Модель ангармонических осцилляторов для характеристики мягкой моды сегнетоэлектрических твердых растворов. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.235. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах, с.117-130.
8. Фрицберг В.Я. Исследование нелинейности поляризации вблизи фазового перехода у перовскитовых сегнетоэлектриков на модели ангармонического осциллятора. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, "Зинатне", 1971, с.5-21.
9. Жарков В.Н., Калинин В.А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М., "Наука", 1968, гл.6.

В.И.Дымза, А.Э.Круминь

ПРИРОДА РЕЛАКСАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В СЕГНЕТО-  
ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ  
В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ

Известно, что в титанате бария (ТБ) и твердых растворах на его основе, а также в титанате свинца (ТС) выше температуры фазового перехода в области низких частот имеет место релаксационная поляризация (РП) /1-10/. Экспериментально это проявляется как дисперсия диэлектрической проницаемости или ёмкости ( $\epsilon$ ) и активной составляющей проводимости. На кривых  $tg\delta(T)$  имеются максимумы, соответствующие начальному приросту  $\epsilon$  на кривой  $\epsilon(T)$ .

РП объясняется следующими возможными механизмами: 1) межслойной поляризацией /1/, 2) поверхностной поляризацией, связанной с приэлектродными явлениями /3/, 3) тепловой ионной поляризацией /4-6/, 4) тепловой электронной поляризацией /8/. Однако выделить чётко, в каких условиях какой механизм является определяющим, не представляется возможным.

Цель настоящей работы — получить некоторые новые данные о природе РП. Для этого мы параллельно с РП исследовали также процесс электрического старения, что даёт дополнительную информацию о дефектной структуре материала /11-17/; для оценки вклада в РП приэлектродных явлений применяли такой метод измерения  $\epsilon(T)$  и  $tg\delta(T)$ , который даёт возможность компенсировать контактные явления /18/.

Кроме того, в настоящей работе впервые исследованы процессы высокотемпературной релаксации и особенности электрического старения в прозрачной сегнетокерамике цирконата титаната свинца модифицированного лантаном — перспективных материалах оптоэлектроники.

Объекты исследований. Исследовались следующие ...  
ческие твердые растворы, условно разделенные на две груп-  
пы:

1) поликристаллический титанат бария и твердые рас-  
творы на его основе такие как  $Ba[yZr(t-y)Ti]O_3$  и  $Ba[zSn(t-z)Ti]O_3$ ,  
где  $y$  и  $z \leq 0,125$ ; также  $[xBa(t-x)Pb]TiO_3$ , где  $x = 0,9$ ;  
 $0,8$ ;  $0,7$ ;  $[yPb(t-y)Sr]TiO_3$ , где  $y = 0,2$ ;  $0,3$ ;  $0,4$ ;  
и ЦТЛ 0/65/35;

2) ЦТЛ X/65/35 (цирконат титанат овицца, модифициро-  
ванный лантаном, где X - концентрация лантана в ат.%,  
65/35 - соотношение циркония и титана) с  $X = 1, 2, 4, 6, 8,$   
 $10$ , а также ЦТС-19  $[(0,95Pb \ 0,05Sr)(0,53Zr \ 0,47Ti)O_3 +$   
 $+ 1\% Nb_2O_5 + 1,6\% Pb]$ .

Все исследуемые растворы, кроме ЦТЛ, синтезированы по  
обычной двухстадийной керамической технологии. Мелкозер-  
нистые образцы типа ЦТЛ получены путем горячего прессо-  
вания по методике, подробно описанной в /24/.

Образцы имели форму дисков толщиной 0,5 и 1,0 мм,  
диаметром 10 мм, электроды - возженное серебро.

Методика измерений. Измерение ёмкости  $C$  и активной  
составляющей проводимости  $g$  производились мостом  
СWM3-2 ( $K = g \pm i\omega C$ , где  $K$  - полная проводимость, и  
 $tg\delta = g/\omega C$ ) в интервале частот  $10^3$  до  $10^5$  гц в слабом  
электрическом поле ( $\approx 10$  в/см).

Для компенсации влияния контактных явлений на изме-  
ряемые величины  $C$  и  $g$  применялся специальный метод /18/  
заключающийся в том, что и в другом противоположном плече  
измерительного моста включается образец того же сечения, что  
и основной, но толщиной  $d_2$ , меньшей толщины  $d_1$  основ-  
ного образца. В этом случае при равновесии моста опреде-  
ляются значения ёмкости  $C$  и проводимости  $g$  для эквива-  
лентного образца толщиной  $d = d_1 - d_2$  с компенсиро-  
ванными приконтактными явлениями. Оба образца помещаются  
в одном и том же специально сконструированном держателе.

Временные характеристики  $C(t), g(t)$  (при  $T = const$ )  
под воздействием поля смещения  $E$  измерялись мостом СWM3-2

по методике, описанной в /19/, Параллельно с определением этих характеристик микровольтмикроамперметром ФИ6-2 регистрировалось изменение тока старения  $i(t)$  под воздействием  $E$ . Время воздействия  $E$  соответствовало первому или второму этапам старения, где  $i \approx const$  и  $i \sim t^n$ , соответственно.

Исследования проведены в интервале температур от 20 до 600°C. Точность стабилизации  $\pm 1^\circ C$ . Благодаря специальным опытам, мы убедились в том, что нагрев образцов под воздействием  $E$  не является существенным, т.е. слабо влияет на поведение кривых  $C(t)$ ,  $g(t)$  и  $i(t)$ .

Экспериментальные результаты. Составы первой группы обладают сильно выраженной РП в исследованном интервале температур; на кривых  $tg\delta(T)$  имеются хорошо выраженные максимумы, соответствующие начальному приросту  $C$  на зависимости  $C(T)$  и смещающиеся с увеличением частоты в сторону высоких температур (рис. I). Отметим, что у ЦТСЛ 0/65/35 максимумы  $tg\delta(T)$  слабо выражены из-за большой сквозной проводимости.

Энергии активации, определенные по формуле

$$U = k \ln \frac{\omega_2}{\omega_1} \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1},$$

для этих составов находятся в пределах 0,8+1,1 эв (где  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  и  $T_1$ ,  $T_2$  соответственно частоты и температуры, соответствующие максимумам на кривых  $tg\delta(T)$ ). Для различных технологических партий одного и того же состава величины энергии активации отличаются. Поэтому не представляется возможным определить величину  $U$  как функцию состава твердого раствора.

У составов второй группы РП отсутствует или выражена очень слабо (ЦТС-19).

Измеренные при помощи схемы компенсации приэлектродных явлений характеристики  $C(T)$  и  $tg\delta(T)$  существенно не отличаются от соответствующих кривых, измеренных обычным мостовым способом (рис. I). Это явление наблюдается для всех исследуемых составов.

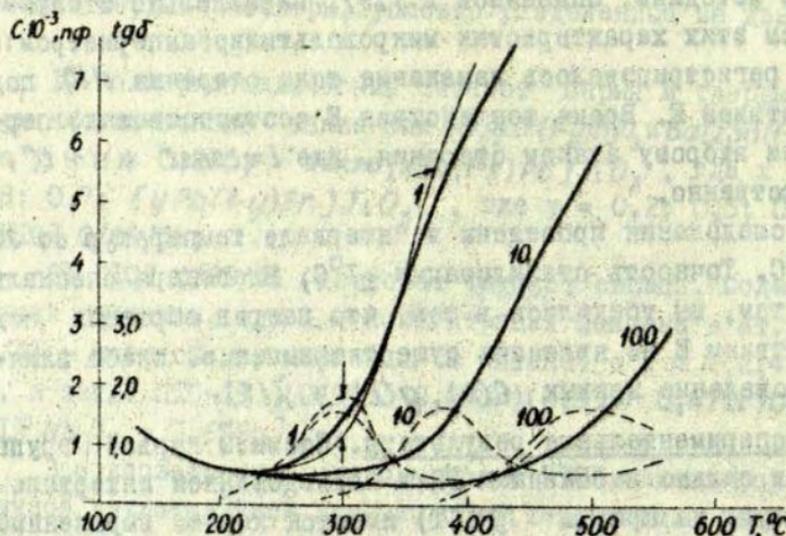


Рис.1. Температурные зависимости ёмкости (непрерывная кривая) и  $\text{tg}\delta$  ( прерывистая кривая) для состава  $\text{Ba}(0,1\text{Sn } 0,9\text{Ti})\text{O}_3$  ( $T_0 = 45^\circ\text{C}$ ). Цифры у кривых - частоты измерений, в килогерцах. Стрелками указан ход кривых  $C(T)$  и  $\text{tg}\delta(T)$  на частоте 1 кгц с компенсацией приконтактных явлений.

Интересные факты выявляются при сопоставлении граничных температур "начала" РП и процессов старения. Наблюдается некоторая корреляция между температурой  $T_1$ , соответствующей релаксационным максимумам  $\text{tg}\delta(T)$  (при  $f = 1$  кгц), с одной стороны, и температурой  $T_2$ , при которой за время воздействия внешнего поля  $E$  ( $1 \text{ кв.см}^{-1}$ ) с длительностью 10 мин. величина тока увеличивается в два раза. Из данных таблицы следует, что для тех составов, у которых больше значение  $T_2$ , наблюдается и большая величина  $T_1$ . С другой стороны, чем сильнее выражена РП, тем интенсивнее старение (т.е. тем больше прирост тока старения в определённый промежуток времени, при одних и тех же значениях  $T$  и  $E$ ), и наоборот.

№ № п/п	Состав исследованного образца	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$
1.	$\text{Ba}(0,05\text{Zr} \cdot 0,95\text{Ti})\text{O}_3$	270	290
2.	$\text{Ba}(0,01\text{Sn} \cdot 0,99\text{Ti})\text{O}_3$	305	310
3.	ЦТСЛ 0/65/35	430	460
4.	ЦТСЛ - 19	$\approx 570$	$> 600$

У составов второй группы  $T_1$  и  $T_2$  больше  $600^\circ\text{C}$ , т.е. РП и процессы старения не наблюдаются вплоть до  $600^\circ\text{C}$ . ( $t \leq 10$  мин.,  $E \leq 1$  кв.см $^{-1}$ ).

В области температур, где в величины  $S$  и  $tg\delta$  дает вклад РП, реверсивная ёмкость  $S_p$  и  $g$  хорошо коррелирует с изменением тока проводимости  $i$  во времени (рис.2), при этом корреляция имеет место и при подаче поля  $E$  противоположной полярности, т.е. при регенерации процесса старения. В области низких температур, где  $S \neq S(f)$  величина  $S_p$  практически не меняется во времени при подаче поля смещения ( $t \leq 10$  мин.,  $E \leq 1$  кв.см $^{-1}$ ). Старение сопровождается окрашиванием образцов в коричневый цвет. Окрашивание начинается у анода, затем распространяется по всему образцу.

Составы II группы старятся намного слабее, т.е. даже в течение длительного времени наблюдаются лишь незначительные изменения  $S_p$ ,  $g$  и  $i$ . Кроме того, составы I группы обладают также и повышенным удельным сопротивлением при комнатной температуре (как правило, на  $1+2$  порядка больше, чем для составов II группы).

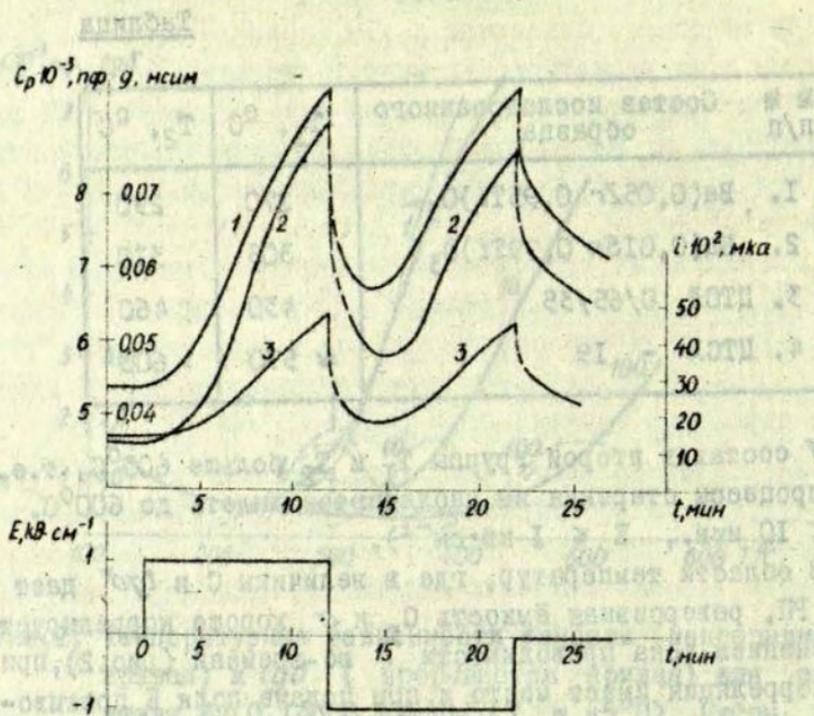


Рис. 2. Временные зависимости реверсивной ёмкости  $C_p$  активной составляющей проводимости  $g$  и тока старения  $i$  под воздействием поля смещения  $E$  для состава  $\text{Ba}(\text{O},1\text{Sn}-0,9\text{Ti})\text{O}_3$  при температуре  $335^\circ\text{C}$  ( $f = 1$  кгц). Внизу показан режим изменения поля смещения.

Обсуждение результатов. Применение метода компенсации контактных явлений — показывает, что ПП имеет в основном объемный характер.

Хорошо выраженная корреляция между проявлением релаксационной поляризации и токов старения (таблица и рис. 2) позволяет предполагать, что оба эти процесса обусловлены в основном одним и тем же физическим механизмом. Физическая природа процессов старения в монокристаллах  $\text{SrTiO}_3$ , рутиле и керамике титаната бария в последние годы

исследована довольно подробно /II-17/. Не касаясь деталей этого механизма, можно сказать, что оно в основном обусловлено увеличением концентрации и движением кислородных вакансий, поскольку при электрическом старении из образца выделяется кислород. Образование таких вакансий в образце может привести к появлению ионной или электронной тепловой поляризации, обуславливающей дисперсию  $\sigma$  и релаксационные максимумы на кривых  $tg\delta/f$  (рис. I). Таким образом, наиболее вероятными механизмами, ответственными за РП в составах I группы мы считаем тепловую электронную и ионную поляризацию.

В составах II группы вследствие введения ионов  $La^{+3}$  (для ЦТСЛ) или  $Nb^{+5}$  (для ЦТСЛ-19) концентрация кислородных вакансий, по-видимому, понижается. Аналогичные явления наблюдались в работе /6/ при модифицировании керамики ТВ и твердых растворов на его основе: введение в эти материалы примесных ионов  $Nb^{+5}$  уменьшает концентрацию вакансий и релаксационные процессы уменьшаются. В составах ЦТСЛ возможны вакансии в подрешетке свинца /21-23/, однако они не дают ощутимого вклада в РП (в ЦТСЛ X/65/35 с  $X > 0$ , дефицит по свинцу больше, чем в ЦТСЛ 0/65/35 (см. /21-23/), но РП появляется лишь в последнем).

#### Основные выводы работы.

1) Экспериментально доказано, что высокотемпературная релаксационная поляризация имеет в основном объемный характер.

2) Существует тесная корреляция между проявлением релаксационной поляризации и токов старения.

3) В прозрачной керамике цирконата титаната свинца, модифицированной лантаном РП, эффекты старения отсутствуют вплоть до температур  $600^{\circ}C$ .

4) Предполагается, что высокотемпературная релаксационная поляризация обусловлена тепловой ионной и электронной поляризацией, связанной с наличием кислородных вакансий.

Литература

1. Neumann W Resistivity anomaly in doped Barium titanate. - "J. Amer. Cer. Soc.", 1964, v.47, No.10, p.484-490.
2. Saburi O. Properties of Semiconductive Barium Titanates. - "J. Phys. Soc. Japan", 1959, v.14, No.9, p.1159-1162.
3. Синяков Е.В., Колесниченко К.А. Полупроводниковые свойства твердых растворов  $Ba(Ti, S_n)O_3$ , легированных  $W O_3$ . - В кн.: Сегнетоэлектрики и окисные полупроводники. Днепропетровск, изд-во Днепропетр. ун-та., 1971, с.69-77.
4. Бойс Г.В., Михайлова Н.А. Релаксационная поляризация в дефектных твердых растворах сегнетоэлектриков типа перовскита. - "Физика твердого тела", 1968, т.10, вып.2, с.616-619.
5. Бойс Г.В., Михайлова Н.А. Релаксационная поляризация в полупроводниковом титанате бария. - "Физика твердого тела", 1968, т.10, вып.2, с.630-633.
6. Грознов И.Н. Кандидатская диссертация. М., 1973.
7. Сервули В.А., Прокопало О.И. Поляризационные явления и проводимость  $BaTiO_3$  и некоторых твердых растворов при высоких температурах. - "Электронная техника", 1969, сер.14 "Материалы", вып.7, с.96-99.
8. Богданов С.В., Киселева К.В., Рассушин В.А. Влияние примеси висмута на некоторые физические свойства монокристаллов  $BaTiO_3$ . - "Кристаллография", 1965, т.10, № 1, с.74-83.
9. Богатина В.Н., Богатин А.С., Прокопало О.И. Дисперсия полной проводимости в легированном поликристаллическом титанате бария. - "Известия высших учебных заведений", "Физика", 1973, № 6, с.52-54.

10. Богатина В.Н., Филиппенко В.П., Редичкин Б.М. Низкочастотная электрическая дисперсия в титанатах бария, свинца и кадмия. В кн.: Проблемы исследования свойств сегнетоэлектриков (тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции), 1974, ч. I, Ужгород, с. 180-182.
11. Сервули В.А. и др. Изменение электропроводимости со временем в некоторых твердых растворах на основе титаната бария и свинца. - В кн.: Полупроводники и сегнетоэлектрики, Ростов-на-Дону, изд-во Ростовского ун-та, 1973, с. 121-126.
12. Койков С.М., Цикин А.Н. Электрическое старение твердых диэлектриков. Л., "Энергия", 1966.
13. Штурбина Н.А. Автореф. канд. дисс. Л., 1974 (Ленинградский политехнический институт им. М.И. Калинина).
14. Шерер Н.И., Бурсиан Э.В. Окрашивание и пробой  $\text{BaTiO}_3$ . - "Известия высших учебных заведений. Физика", 1967, № 8, с. 60-64.
15. Гуревич В.М. Электропроводимость сегнетоэлектриков. М., Изд-во Комитета стандартов, 1969, с. 329-330.
16. Бурсиан Э.В. Нелинейный кристалл. М., "Наука", 1974, с. 210-212.
17. Розенберг Л.А. Автореф. канд. дисс. Л., 1974 (Ленинградский электротехнический институт им. В.И. Ульянова (Ленина)).
18. Шумилин В.Д. Исключение контактных явлений при измерении диэлектрической проницаемости и проводимости в звуковом диапазоне. - "Известия высших учебных заведений. Физика", 1972, № 7, с. 122-123.
19. Фрицберг В.Я., Гринвалд Г.Ж., Гаевский А.П. Исследование диэлектрической нелинейности в твердых растворах типа титаната бария при температурах выше точки Кюри. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, т. 189. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, с. 47-98.

20. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М., "Мир", 1974, с.219-220.
21. Haertling G., Land C.E. Hot-pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ferroelectric Ceramics for electrooptic applications. - "J.Amer.Cer.Soc.", 1971, v.54, No.1, p.1-11.
22. Snow G.S. Fabrication of transparent electrooptic PLZT ceramics by atmosphere sintering. - "J.Amer.Cer. Soc.", 1973, v.56, No.2, p.91-96.
23. Hennings D., Härdtle K. - "Phys.Stat.Sol.(a)", 1970, v.3, No.2, p.465-474.
24. Штернберг А.Р. и др. Получение и физические характеристики электрооптической сегнетокерамики на основе ЦТСЛ. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.230. Электрооптическая сегнетокерамика, с.185-210.

Ю. В. Звиргаде

ОДНОВРЕМЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЗАИЧНОЙ СТРУКТУРЫ  
И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ  
 $\text{BaTiO}_3$  В ОБЛАСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО  
ПЕРЕХОДА

При описании реальных кристаллов часто пользуются моделью мозаичного кристалла. Важнейшими характеристиками такой модели являются размеры блоков мозаики и их взаимная дезориентация. Исследованию характеристик мозаичной структуры в реальных кристаллах, особенно в металлах и сплавах, уделено значительное внимание. Сравнительно мало исследовались блочная структура в неметаллах, а также изменения последней при фазовых превращениях. Из небольшого числа работ, посвященных данному вопросу, следует отметить работы К. Томана и В. Кенцига. Томан /1/ изучал изменение мозаичной структуры при распаде пересыщенного твердого раствора. Кенциг /2/ по изменению интегральной интенсивности дифракционных максимумов при нескольких температурах оценивал размеры блоков мозаики и их взаимную дезориентацию в монокристаллах титаната бария.

Значительный интерес как с теоретической, так и практической точек зрения представляет изучение изменения размеров блоков мозаики в зависимости от температуры и выявление взаимосвязи блочной структуры и диэлектрических характеристик с процессом смены фаз в узкой области сегнетоэлектрического фазового превращения.

Для этого необходимо было провести одновременные исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, интегральной интенсивности отражений низкого порядка / $\sim 0,2$  рад/ и участка дифракционной картины при больших углах отражения / $\sim 1,37$  рад/. Для определения изменения величины размеров блоков в зависимости от темпера-

туры был использован дифракционный метод /3/, основанный на измерении отношения интегральных интенсивностей двух целесообразно выбранных рентгеновских дифракционных максимумов, зарегистрированных как сквозным способом /способ Лауэ/, так и способом на отражение /способ Брегга/ от монокристаллической пластинки  $BaTiO_3$ . Метод определения размеров блоков по отношению интегральных интенсивностей, полученных способом Лауэ для порошкообразных веществ, был предложен Кохановской /3/, которая применила выводы и метод расчета Вильхинского /4/, получившего удобную для экспериментальной проверки формулу интегральной интенсивности линий, зарегистрированных способом Брегга для порошкообразных веществ. Известен также метод, используя который можно определить размеры блоков мозаики поперек внешней поверхности пластинчатого монокристалла /способ Брегга/. В отличие от вышеперечисленных случаев в настоящей работе выведена соответствующая формула для определения этой величины вдоль поверхности пластинки, используя дифрагированные пучки, прошедшие через монокристаллическую пластинку /способ Лауэ/. В теоретических выкладках использована слоистая модель /4/.

Пусть на пластинку идеально-мозаичного кристалла\*, поверхность которого перпендикулярна отражающим плоскостям блока /симметричный случай/, под углом Брегга  $\theta$  падает пучек рентгеновских лучей с интенсивностью  $I$  и сечением  $A$  /которое меньше площади отражающей плоскости/ /рис.1/. Вы-

---

\* Под идеально-мозаичным кристаллом подразумевается кристалл, который состоит из большого числа блоков, последние дезориентированы в некоторой, хотя и небольшой области углов. Последняя значительно превышает угловую область отражения единичного блока. Величина блоков настолько мала /меньше  $5 \cdot 10^{-6}$  см/, что первичной экстинкцией можно пренебречь. Первичная экстинкция возникает за счёт взаимодействия падающей и отраженной волн в пределах одной области когерентного рассеяния /блока мозаики/ и сильно зависит от величины этой области. Формально поправка на первичную экстинкцию вводится в виде коэффициента в формулы интегральной интенсивности кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей. Вторичная экстинкция возникает вследствие экранирования падающей и отраженной волн почти одинаково ориентированными блоками. Действие её эквивалентно увеличению коэффициента поглощения на величину пропорциональную интенсивности данного отражения.

ражение интегральной интенсивности для одного блока идеально-мозаичного кристалла получим в следующем виде:

$$dP^0 = IAQ \sec \theta \exp[-\mu x \sec \theta - \mu (L-x) \sec \theta] dx, \quad (1)$$

где  $dP^0$  - часть полной энергии  $P^0$ , которая при вращении кристалла отражается блоком мозаики, лежащим на глубине  $x$  от поверхности кристалла;  $Q$  - интегральная интенсивность отражения при прохождении через единицу объёма вещества без учёта поглощения при единице интенсивности падающего пучка;  $x \cdot \sec \theta$  и  $(L-x) \sec \theta$  - пути падающего и отражённого лучей;  $L$  - толщина всего кристалла.

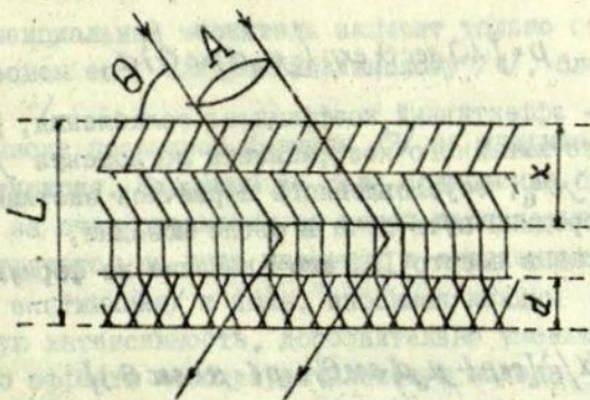


Рис. 1. Отражение при прохождении рентгеновских лучей в слоистой модели.

Полную интегральную интенсивность  $P^0$  получим путём интегрирования по всему облучаемому объёму кристалла, вращая последний в угловом интервале отражения:

$$P^0 = IAQ \sec \theta \exp[-\mu L \sec \theta] L. \quad (2)$$

Далее вычисляем интегральную интенсивность для неидеально-мозаичного кристалла, блоки которого не настолько малы,

чтобы можно было пренебречь первичной экстинкцией. Для вычислений используется слоистая модель, где вес кристалл толщиной  $L$  разделен на  $M$  слоев толщины  $d$ , длина и ширина которых больше толщины. Но вообще форма, размеры и ориентировка их вполне произвольны. В такой модели нужно различать два сорта блоков - отражающие и неотражающие. В отражающих блоках ослабление падающих и дифрагированных лучей больше, вследствие первичной экстинкции, чем в неотражающих блоках, где действует обычный закон ослабления. Вторичной экстинкцией пока пренебрегаем, т.е. в облучаемом объеме в отражении будет участвовать один блок при данной установке кристалла. Учитывая сказанное, выражение для интегральной интенсивности при рассеянии одним блоком неидеально-мозаичного кристалла будет выглядеть следующим образом:

$$p = IAQ \sec \theta \exp(-\mu_3 d \sec \theta) d, \quad (3)$$

где  $\mu_3$  - эффективный коэффициент ослабления, равный сумме обычного линейного коэффициента поглощения  $\mu$  и коэффициента  $\mu_3$ , обусловленного первичной экстинкцией  $/3/$ ,  $d \sec \theta$  - средний путь луча в блоке мозаики.

Подставив вместо  $IAQ$  его значение из формулы (2), получим:

$$p = p^0 d / L [\exp(-\mu_3 d \sec \theta) / \exp(-\mu L \sec \theta)] \quad (4)$$

Если отражающий блок находится внутри кристалла в  $m$ -том слое, то падающий луч будет ослаблен  $(m-1)$  блоками, лежащими выше, а рассеянный луч будет ослаблен  $[(L/d)-m]$  блоками, лежащими ниже рассматриваемого блока. Поскольку верхние и нижние блоки не находятся в отражающем положении, то в них будет происходить только обычное поглощение и интенсивность уменьшится соответственно в  $\exp[-\mu d(m-1) \sec \theta]$  и  $\exp\{-\mu d[(L/d)-m] \sec \theta\}$  раз.

Таким образом, блок неидеально-мозаичного кристалла, находящийся в  $m$ -том слое кристалла, отражающие плоскости которого перпендикулярны поверхности кристаллической пластинки, будет отражать энергию

$$p_m = p \exp \{ -\mu d [(L/d) - 1] \sec \theta \} \quad (5)$$

Учитывая (3) и (5), получаем

$$p_m = p^0 (d/L) [\exp(-\mu_3 d \sec \theta) / \exp(-\mu L \sec \theta)] \exp[-\mu (L-d) \sec \theta]. \quad (6)$$

При вращении кристалла в угловом интервале, равном углу максимальной дезориентации блоков, в отражении будут принимать участие все облученные блоки. В соответствии с этим полную интегральную интенсивность  $P$  получим суммированием по всем блочным слоям кристалла, т.е. умножая  $p_m$  на число слоев  $M$ , где  $M = L/d$ .

$$p = p^0 \exp(-\mu_e d \sec \theta). \quad (7)$$

Экспоненциальный множитель зависит только от размеров блоков. Назовем его, следуя Вильхинскому /4/, блочным фактором  $/B_{\text{нкл}} /$ .

При выводе последней формулы (7) не учитывалась вторичная экстинкция. На самом же деле ослабление будет происходить и за счет отражения от почти параллельных блоков, которые встретятся на пути падающих и отраженных лучей /вторичная экстинкция/ и доля, вносимая каждым блоком в интегральную интенсивность, дополнительно уменьшится. Для учёта этого эффекта используем слсистую модель, где толщина блоков такова, что в каждом из них имеет место, как и ранее, значительная перичная экстинкция. Пусть из  $m - 1$  блоков, лежащих выше, и  $[(L/d) - 1]$  блоков, лежащих ниже рассматриваемого отражающего блока,  $u_i$  -я часть находится в отражающем положении, а остальная  $(1 - u_i)$  часть блоков не отражает при данной установке кристалла. Тогда падающее излучение, проходя через  $(1 - u_i)$   $(m - 1)$  неотражающих блоков и через  $u_i$   $(m - 1)$  отражающих блоков, лежащих выше, ослабится соответственно  $\exp[-\mu(1 - u_i)(m - 1)d \sec \theta]$  и  $\exp[-\mu_3 u_i (m - 1)d \sec \theta]$  раз.

Интенсивность отраженных лучей, прошедших через  $(1 - u_i)$   $[(L/d) - m]$  неотражающих блоков и через  $u_i$   $[(L/d) - m]$  отражающих

щих блоков, лежащих ниже, уменьшится аналогичным образом. Принимая во внимание также формулу (3), получим выражение для энергии, отраженной одним блоком кристалла, учитывая первичную и вторичную экстинкцию.

$$P_m = P^0 \frac{d}{L} \frac{\exp(-\mu_3 d \sec \theta)}{\exp(-\mu L \sec \theta)} \cdot \exp[-\mu_3 \alpha u_i \sec \theta (\frac{L}{\alpha} - 1)] \exp[-\mu \alpha (1 - u_i) (\frac{L}{\alpha} - 1) \sec \theta].$$

Поскольку величина  $u_i$  зависит от распределения блоков по углам поворотов, то при различных наклонах кристалла по отношению к падающему пучку она будет иметь различные значения  $u_1, u_2, \dots, u_i$ , что вызовет различную степень ослабления рассеянных лучей. В случае же регистрации отражений от вращающегося кристалла будет проявляться усредненный эффект ослабления, обусловленный параллельностью блоков.

Учитывая это, введём вместо  $u_i$  среднее значение  $u$ , считая его постоянным. Тогда, просуммировав выражение  $P_m$  по всем  $M$  слоям, получим для полной интегральной интенсивности, отраженной неидеально-мозаичным кристаллом в направлении  $\theta$ , следующее выражение:

$$P = P^0 \exp[-\mu_e (1-u) \alpha \sec \theta] \exp(-\mu_e u L \sec \theta). \quad (8)$$

Здесь, аналогично формуле (7), первый экспоненциальный множитель - блочный ( $B_{hkl}$ ), а второй - фактор толщины кристалла ( $T_{hkl}$ ) /4/.

Для теоретических расчетов интегральной интенсивности в случае отражения от грани кристалла использована соответствующая формула, полученная автором работы /5/:

$$P = P^0 \left\{ \frac{\mu}{\mu_3} \frac{1 - \exp(-2\mu_3 d \cdot \text{cosec} \theta)}{1 - \exp[-2\mu + u(\mu_3 - \mu) d \cdot \text{cosec} \theta]} \right\} \left\{ 1 - \exp[-2 \{ \mu + u(\mu_3 - \mu) \} M d \cdot \text{cosec} \theta] \right\}.$$

Так как определение абсолютного значения интенсивности связано с большими экспериментальными трудностями, то, следуя /3/, используем отношение интегральной интенсивности двух целесообразно выбранных дифракционных максимумов. Следует отметить, что применение этого метода, по существу,

зависит от того, содержит ли вещество в своей дифрактограмме пару дифракционных максимумов с мало отличающимися углами  $\theta$ . При этом один из максимумов должен иметь возможно большую величину структурного фактора, вследствие первичной экстинкции интенсивность максимума сильно изменится в зависимости от величины блоков мозаики, в то время как второй максимум, наоборот, должен иметь малый структурный фактор с тем, чтобы интенсивность его первичной экстинкции изменялась как можно меньше в зависимости от величины блоков мозаики.

Поскольку интегральная интенсивность пропорциональна всей рассеянной энергии  $P$ , то имеем  $I_{hkl} \sim P_{hkl}$ , и учитывая, что фактор толщины при  $L = 0,02$  см практически равен единице, и принимая во внимание формулу (8), получаем:

$$I_{hkl}/I_{h'k'l'} = P_{hkl}/P_{h'k'l'} = P_{hkl}^0 \cdot B_{hkl} / P_{h'k'l'}^0 \cdot B_{h'k'l'}$$

Подставив вместо  $P_{hkl}^0$  его значение из формулы (2), будем иметь:

$$I_{hkl}/I_{h'k'l'} = Q_{hkl} \cdot B_{hkl} / Q_{h'k'l'} \cdot B_{h'k'l'} \quad (9)$$

Значение  $Q_{hkl}$  может быть вычислено из известного соотношения:

$$Q_{hkl} = \text{const } N^2/F^2/\lambda^3 [(1 + \cos^2 2\theta)/\sin 2\theta],$$

где  $N$  - количество элементарных ячеек исследуемого вещества в единице объема,  $F$  - структурная амплитуда,  $\lambda$  - длина волны.

Из формулы (9) следует, что изменение отношений интенсивностей определяется только изменением размеров блоков. Следовательно, по значениям этого отношения представляется возможным определить величину блоков мозаики.

Далее, используя полученные нами и Овсиенко /5/ формулу интегральной интенсивности теоретически вычислены значения отношения интегральной интенсивности для двух пар дифракционных максимумов в зависимости от размеров блоков и построены соответствующие кривые /рис.2/. При вычислении

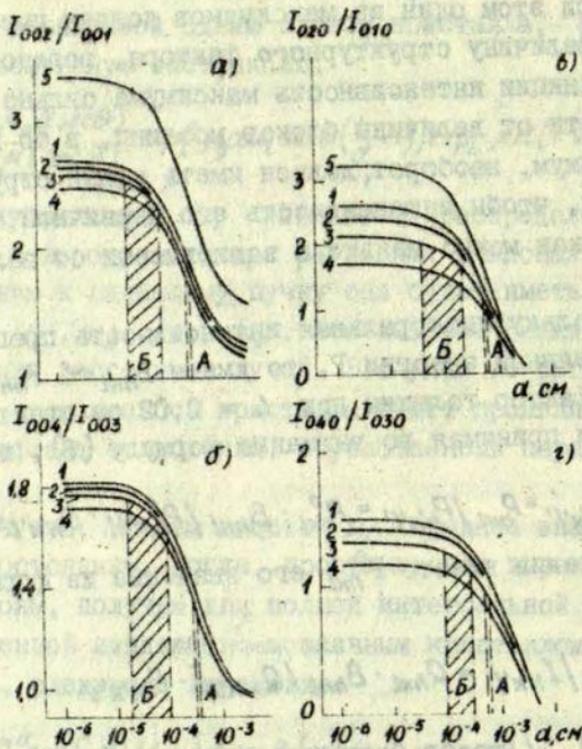


Рис. 2. Теоретические кривые зависимости отношения интегральных интенсивностей от размеров блоков мозаики для двух пар дифракционных максимумов: а, б и в, г в двух направлениях - поперек и вдоль относительно поверхности пластинчатого кристалла: кривые 1, 2, 3, 4 получены с учетом температурного фактора; 5 - без учета температурного фактора; 1, 5 - без учета вторичной экстинкции; 2, 3, 4 - с учетом вторичной экстинкции (угол мозаичности 5, 2, 1 угловых минут, соответственно). Заштрихованные области А и Б соответствуют значениям размеров блоков для исследованных кристаллов вдали и в области фазового перехода, соответственно.

ях интегральной интенсивности учитывался температурный фактор, полученный, используя данные работы /6/ о динамических смещениях атомов в  $BaTiO_3$ . Угол мозаичности, необходимый для учёта эффекта вторичной экстинкции, определялся по угловой ширине профиля отражения, используя методику работы /7/. В качестве эталона ширины использован монокристалл кальцита. Угол мозаичности для исследованных кристаллов находился в пределах  $(6+23) \cdot 10^{-4}$  рад при  $20^\circ C$ . Для этих же пар дифракционных максимумов экспериментально определены значения интегральной интенсивности в зависимости от температуры.

Экспериментальные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-05 с термостатом специальной конструкции /8/, используя излучение  $Mo K_{\alpha}$ .

Для исследования изменения мозаичной структуры кристалла в узкой области /около  $0,1^\circ C$ / сегнетовольтового ФП и получения более "чистой" картины явлений, происходящих при фазовом превращении, необходимы образцы высокого качества. Они должны быть не только оптически однородными (не содержащими механических напряжений), но и рентгенографически однородными (с высокой степенью совершенства). Качество образцов проверялось как оптическим, так и рентгенографическим методами. Как известно, макроструктуру кристалла отображает кривая отражения, которая снимается при неподвижном детекторе /9/, поворачивая кристалл около отражающего положения. Отдельные участки кристалла по очереди попадают в отражающее положение и на кривой отражения появляются пики, число и угловое положение которых соответствует числу и угловой дезориентации отдельных участков кристалла /рис.3/. Для исследования мозаичной структуры кристалла необходимы образцы, имеющие только один участок - соответственно наблюдается только один пик на кривой отражения /рис.3/.

Как показали исследования, большинство кристаллов  $BaTiO_3$  состоит из нескольких участков. Кроме того, монокристаллы естественной огранки неудобны для измерения интегральной интенсивности [см. формулу (10)]. Поэтому от-

бор образцов необходимого качества был произведен в следующей последовательности: под микроскопом выбиралась С-доменная область данного монокристалла титаната бария и

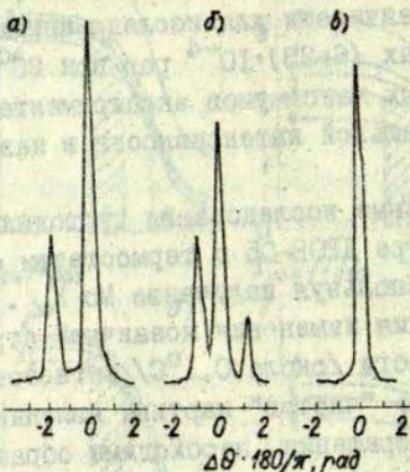


Рис. 3. Кривые отражения: а/ кристалла, состоящего из двух участков, дезориентированных на значительный угол; б/ образца после вырезки из кристалла; в/ того же образца после травления.

вырезались образцы из большой пластинки кристалла размерами  $3 \times 1 \times 0,2$  мм для дальнейших исследований. Поверхностные слои выращивания и механически напряженный слой образца, возникший при резке большого кристалла, снимались травлением в ортофосфорной кислоте. Травление образца проводилось следующим образом: образец помещался в кислоту при  $20^\circ\text{C}$ , которую вместе с образцом нагревали со средней скоростью  $0,2$  град/с до  $140^\circ\text{C}$ . При этой температуре образец выдерживался несколько минут, во время которых остраивались поверхностные дефектные слои образца толщиной порядка  $(0,010+0,015)$  см. В заключительной стадии образец в кислоте вместе с кислотой охлаждался до  $40+50^\circ\text{C}$ .

После травления качество образцов проверялось рентгенографически - снимались кривые отражения и отбирались образцы, у которых на кривой отражения имелся один пик. После образцы нагревались в рентгеновском термостате до  $160^{\circ}\text{C}$  и медленно охлаждались до комнатной температуры. Для исследования отбирались образцы, которые при последнем циклическом нагреве-охлаждении не изменили макроструктуру - не разбились на отдельные участки (не изменилась форма кривой отражения).

Интегральная интенсивность максимумов определялась по показаниям детектора /10/ методом, при котором последний вращается с угловой скоростью в два раза большей скорости вращения кристалла /9/. Максимальная ширина окна счетчика  $v_c$ , необходимая при исследовании отражений при малых углах рассеяния в случае, когда проекция ширины кристалла на плоскость, перпендикулярную к направлению падения излучения составляет величину  $v_k$ , равна /9/:

$$v_c = 2v_k + 2v_m \cdot R_r + v_f = 1,4 \text{ (мм)}, \quad (10)$$

где  $v_m$  - мозаичность кристалла (около  $6 \cdot 10^{-4}$  рад),  $R_r$  - радиус гониометра (160 мм),  $v_f$  - ширина фокуса БСВ-6. Например, если ширина кристалла 1 мм, то, исследуя отражения при 0,2 рад,  $v_k$  составляет величину 0,35 мм и максимальная ширина окна детектора  $v_c = 1,4$  мм. Тогда при щели у счетчика шириной 2 мм весь отраженный пучок /отраженная энергия/ попадает в детектор. Среднеквадратичное отклонение интенсивности не превышает 3%.

Необходимая температура достигалась в рентгеновском термостате специальной конструкции /8/, обладающим возможностью поддержания температуры в интервале от  $293 \pm 433^{\circ}\text{K}$  с точностью не хуже  $\pm 0,002^{\circ}\text{K}$ . Точность измерения температуры  $\pm 0,001^{\circ}\text{K}$ . Градиент по кристаллу не выше 5 град/м. Все измерения проводились в режиме охлаждения со средней скоростью изменения температуры в области ФП около  $4 \cdot 10^{-5}$  град/с.

Области существования и сосуществования тетрагональной и кубической фаз и процесс смены фаз определялись по

расщеплению и изменению интенсивности мультиплета типа /0011/ при больших углах рассеяния /около  $1,37$  рад/. Диэлектрическая проницаемость измерялась мостом ЕВ-2 на частоте  $1$  кгц и напряженности поля около  $300$  в/м. Электроды алюминиевые /наносились распылением в вакууме на противоположные поверхности пластинок/ или аквадаговые /наносились на противоположные грани пластинок/. Для приложения поля к электродам контактолом /серебряная паста/ приклеивались медные провода диаметром  $0,002$  см.

Исследовались кристаллы  $BaTiO_3$  с линейными размерами  $3 \times 1 \times 0,2$  мм. Все кристаллы имели смешанную а- и с-доменную структуру с преобладанием с-доменов.

Характерные температурные зависимости интегральной интенсивности отражений низкого порядка, диэлектрической проницаемости и мультиплета дифракционного максимума /0011/ при больших углах рассеяния, отображающего процесс смены фаз, показаны на рис.4.

По значениям отношений экспериментальных интегральных интенсивностей впервые определена температурная зависимость размеров блоков мозаики в узкой области ФП /рис.4/. Пределы значений, в которых находятся размеры блоков мозаики всех исследованных кристаллов вдоль и поперек внешней поверхности пластинчатого кристалла при двух температурах - вдали от ФП / $T_2 + 50^\circ C$ / и в области ФП /температура  $T_2$ , см. рис.4/, показаны на рис.2 заштрихованными областями А и Б, соответственно. Вдали от ФП значения размеров блоков близки для всех исследованных кристаллов и вдоль поверхности пластинки имеют значения около  $\alpha_{||} \cong 7 \cdot 10^{-4}$  см и поперек поверхности - около  $\alpha_{\perp} \cong 3 \cdot 10^{-4}$  см /рис.2, обл.А/, что хорошо согласуется с данными Кенцига /2/. Значения размеров блоков в области ФП значительно меньше и заметно различаются для разных образцов /рис.2, обл.Б/. Минимальные размеры блоков наблюдаются для образцов с наиболее узким температурным интервалом сосуществования фаз /порядка  $0,1^\circ C$ / . В этих образцах размеры блоков составляют приблизительно  $8 \cdot 10^{-5}$  см /вдоль/ и  $2 \cdot 10^{-5}$  см /поперек поверхности пластинки/.

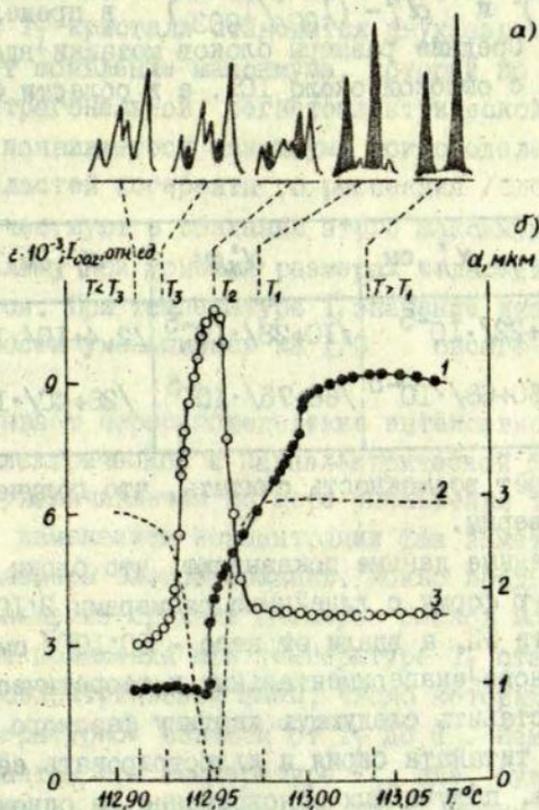


Рис.4. Температурные зависимости: а/ дифракционного мультиплета, отображающего смену фаз /черные максимумы соответствует параэлектрической фазе, светлые - сегнетоэлектрической фазе/; б/ диэлектрической проницаемости - кривая 1; размеров блоков мозаики поперек поверхности пластинчатого кристалла - кривая 2; интегральной интенсивности  $I_{002}$  - кривая 3, в узкой области фазового перехода.

Значения размеров блоков /табл.1/, определенные используя разные пары дифракционных максимумов [ $\alpha''$  (отношение  $I_{020}/I_{010}$ ) и  $\alpha''$  (отношение  $I_{040}/I_{030}$ );  $\alpha'_1$  ( $I_{002}/I_{001}$ ) и  $\alpha''_1$  ( $I_{004}/I_{003}$ ) в пределах ошибки совпадают. Средние размеры блоков мозаики вдали от ФП определены с ошибкой около 10%, а в области ФП - около 25%.

Таблица 1

Температура	$\alpha''$ , см	$\alpha''$ , см	$\alpha'_1$ , см	$\alpha''_1$ , см
$T_2$	$/7+22/ \cdot 10^{-5}$	$/10+28/ \cdot 10^{-5}$	$/2,4+10/ \cdot 10^{-5}$	$/2+10/ \cdot 10^{-5}$
$T_2+50^\circ K$	$/60+68/ \cdot 10^{-5}$	$/66+75/ \cdot 10^{-5}$	$/28+40/ \cdot 10^{-5}$	$/30+40/ \cdot 10^{-5}$

Это даёт возможность считать, что полученные результаты достоверны.

Полученные данные показывают, что блоки мозаики имеют пластинчатую форму с линейными размерами  $2 \cdot 10^{-5}$  см и  $7 \cdot 10^{-5}$  см в области ФП, а вдали от него -  $30 \cdot 10^{-5}$  см и  $70 \cdot 10^{-5}$  см.

На основе экспериментальных и теоретических данных можно представить следующую картину фазового превращения в кристаллах титаната бария и иллюстрировать её на примере результатов, полученных одновременно на одном и том же кристалле.

Интегральная интенсивность отражений типа /001/ и /0к0/ при малых углах рассеяния /около 0,2 рад/ вдали от ФП особых изменений не имеет. Следовательно, мозаичная структура заметно не меняется. Количество максимумов мультиплета (001) и их расположение /рис.4а/ также не указывает на какие-либо структурные изменения. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости подчиняется закону Кюри-Вейсса.

В области ФП картина резко меняется. При температуре  $T_1$  заметно увеличивается интегральная интенсивность отражений при малых углах рассеяния /рис.4б, кривая 3/. Это свидетельствует о том, что средние размеры блоков мозаики

кристалла уменьшаются. Изменение мультиплета  $(0011)$  /интенсивность и количество максимумов - рис. 4а/ указывает на то, что при  $T_1$  кристалл становится двухфазным. Об этом свидетельствует появление максимума, который по расчетам принадлежит тетрагональной сегнетоэлектрической фазе. По полуширине появившегося максимума можно сделать вывод, что размеры областей когерентного рассеяния /блоки мозаики/ которые участвуют в создании этого максимума порядка,  $10^{-5}$  см, поскольку при меньших размерах областей максимум должен уширяться. При температуре  $T_1$  значение диэлектрической проницаемости уменьшилась на  $1/3$  своего максимального значения.

Как показывает перераспределение интенсивности максимумов сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз, концентрация первой увеличивается по мере уменьшения температуры. Одновременно с изменением концентрации фаз заметно уменьшаются средние размеры блоков мозаики. Можно предположить, что резкое уменьшение средних размеров блоков мозаики происходит за счет появления при температуре  $T_1$  стабильных зародышей сегнетоэлектрической фазы, число которых резко возрастает в температурной области от  $T_1$  до  $T_2$ . Измельчение блоков прекращается при температуре  $T_2$ , где, судя по интенсивности максимумов  $(0011)$  /рис. 4а/, фазы имеют равную концентрацию. Наименьшие размеры блоков мозаики при этой температуре порядка  $2 \cdot 10^{-5}$  см /интегральная интенсивность имеет максимум - рис. 4б, кривая 3/ и величина диэлектрической проницаемости снижается на  $2/3$  своего максимального значения. В температурном интервале  $T_1 + T_3$  фазы сосуществуют. Ниже температуры  $T_2$  интегральная интенсивность отражений при малых углах рассеяния уменьшается - блоки мозаики кристалла укрупняются /рис. 4б/. Учитывая, что концентрация сегнетоэлектрической фазы увеличивается и одновременно увеличиваются средние размеры блоков мозаики, можно предположить, что укрупняются блоки мозаики сегнетоэлектрической фазы. При температуре  $T_3$  слияние и укрупнение блоков заканчивается и размеры блоков мозаики восстанавливаются, достигая свойственных для данной температуры и кристалла

размеров. Далее, как и до ОП, заметных изменений на температурных зависимостях интегральной интенсивности, диэлектрической проницаемости и мультиплета (ООИ) не наблюдается.

В заключение автор считает приятным долгом выразить искреннюю благодарность В.Я.Фрицбергу и Я.Я.Кручану за проявленный интерес к работе и ценные замечания.

#### Литература

1. Toman K. The change in primary extinction during decomposition of a super saturated solid solution. - "Czechosl. Journal Phys.", 1959, v.9, p.367-376.
2. Känzig W. Röntgenuntersuchungen über die Seignettelektrizität von Bariumtitanat. - "Helv. Phys. Acta", 1951, v.3, p.175-216.
3. Kohanovska A. On the Possibilities and Powder Samples in the Range  $10^{-5}$ - $10^{-3}$  cm by Means of X-Rays. - "Czechosl. Journ. Phys.", 1953, v.3, p.53-71.
4. Wilchinsky Z.W. Effect of Crystal, Grain and Particle Size on X-Ray Power from Powders. - "Acta Cryst.", 1951, v.4, p.1-9.
5. Овсиенко Д.В., Соснина Е.И. Рентгенографическое определение размеров блоков в литых монокристаллах алюминия. - "Физика металлов и металловедение", 1956, т.3, с.516-526.
6. Aberdam D. On the Temperature Factors of Tetragonal and Cubic  $BaTiO_3$ . - "Phys. Stat. Sol.", 1971, v.47(b), p.159-169.
7. Овсиенко Д.В., Соснина Е.И. Влияние скорости роста монокристаллов алюминия на их мозаичную структуру. - "Физика металлов и металловедение", 1956, т.3, вып.2, с.374-382.
8. Звиргзде Ю.В., Звиргзд Ю.А. Термостаты для оптических и рентгеноструктурных исследований. - "Приборы и техника эксперимента", 1975, № 5, с.261.
9. Хейкер Д.М., Зевин Л.С. Рентгеновская дифрактометрия. М., ГИФМЛ, 1963, 380 с.
10. Баричанский А.А., Зевин Л.С. Приставка для автоматического измерения интегральной интенсивности поликристаллов в рентгеновском дифрактометре. В кн. Аппаратура и методы рентгеновского анализа, Л., 1969, вып.5, с.41-44.

З.А.Тункун

### РАСЧЕТ ДИНАМИЧЕСКОЙ НЕЛИНЕЙНОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Часто для экспериментального определения нелинейности поляризации (т.е. нелинейной зависимости поляризации от поля  $P(E)$ ) используются динамические методы, основанные на исследовании генерации образцов более высоких гармоник входного напряжения. Математическое описание таких методов, к сожалению, не всегда вполне корректно. Поэтому нам казалось целесообразным провести более детальный анализ применяемой в таких случаях экспериментальной схемы.

Ограничимся только рассмотрением схемы с сосредоточенными параметрами, т.е. рассмотрим область низких частот, где с достаточной точностью выполняются условия квазистационарности. Поскольку экспериментально в этом случае измеряются ёмкость и напряжение, удобно заменить зависимость  $P(E)$  эквивалентной зависимостью  $q(U_c)$ , где  $q$  - заряд конденсатора,  $U_c$  - напряжение, приложенное к конденсатору.

Диэлектрические свойства конденсатора характеризуют либо с помощью статической ёмкости

$$C = \frac{q(U_c)}{U_c}, \quad (1)$$

либо с помощью дифференциальной ёмкости

$$C_d = \frac{dq(U_c)}{dU_c}. \quad (2)$$

Для линейного конденсатора очевидно  $C = C_d = const$ .

В случае нелинейного конденсатора обе ёмкости являются функциями напряжения  $U_c$  и в общем случае не совпадают. Ясно, что нельзя найти универсальные функции, описывающие зависимости  $C(U_c)$ ,  $C_d(U_c)$ , так как форму этих функций определяют свойства данному веществу микромеханизмы поляризации, и в общем случае они различны для каждого конкретного вещества (см., например, /1/).

Для расчета необходимо знать аналитические выражения  $C(U_c)$  или  $C_d(U_c)$ , поэтому обычно прибегают к разным аппроксимациям. Мы будем аппроксимировать нелинейные зависимости  $C(U_c)$ ,  $C_d(U_c)$  полиномами второй степени по  $U_c$  :

$$C = C_0(1 + \alpha_1 U_c + \alpha_2 U_c^2) \quad (3)$$

$$C_d = C_0^{(d)}(1 + \beta_1 U_c + \beta_2 U_c^2) \quad (4)$$

Понятно, что такая аппроксимация является только более или менее хорошим приближением, поскольку с помощью конечного полинома невозможно с достаточной точностью описать поведение ёмкостей одновременно в окрестности  $U_c = 0$  и в области насыщения /2/.

По определению (1), (2) между статической и дифференциальной ёмкостью существует связь:

$$C = \frac{1}{U_c} \int C_d dU_c \quad (5)$$

Используя (3)-(5), легко показать, что

$$C_0 = C_0^{(d)} \quad (6)$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} \beta_1 \quad (7a)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{3} \beta_2 \quad (7b)$$

Измерительная ячейка для исследования динамической нелинейности в области низких частот (т.е. в области частот, где выполняется условие квазистационарности) изображена на рис.1. На вход подается чисто гармоническое напряжение  $U$  и измеряются напряжения гармоник, генерируемых нелинейной ёмкостью  $C_X$  на резисторе  $R$ . Таким

образом, для определения коэффициентов нелинейности в формуле (3) (или  $\beta$  в (4)) необходимо найти выражения гармоник тока  $J$ . Расчет можно провести для двух случаев, принимая  $C_x$  ёмкостью без потерь либо с потерями.

Часто удобным оказывается предельный случай:

$$U \approx U_c, \text{ когда } R \ll \frac{1}{\omega C_x} \quad (8)$$

В этом предельном случае, как будет показано позже, выражения существенно упрощаются; он представляет ещё дополнительный интерес, поскольку именно этот предельный случай использован в работах /3-5/.

Для получения дифференциальных уравнений описывающих процессы в схеме на рис. I, будем использовать законы

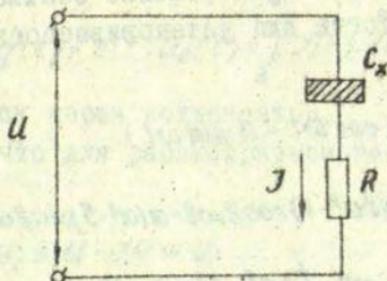


Рис. I.

Кирхгофа, которые, как известно, являются универсальными, не зависящими от физической природы элементов цепи и режимов (см., например, /6/). Сначала рассмотрим случай, когда потери не учитываются (рис. 2). Уравнение для определения тока в этом случае можно записать в виде:

$$RC \frac{dJ}{dt} + (1+R \frac{dC}{dt}) J = \frac{dC}{dt} U + C \frac{dU}{dt}, \quad (9)$$

где ёмкость  $C$  выражается по формуле (3),  $R = const$ .  
Напряжение  $U$  запишем в форме

$$U = U_0 \cos \omega t \quad (10)$$

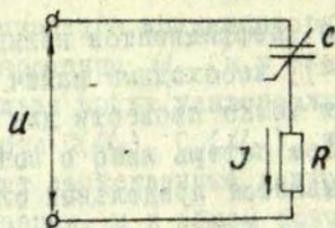


Рис. 2.

Для решения нелинейного уравнения (9) используем метод малого параметра (см., например, /1, 2/). Решение будем искать в виде

$$J = J_0 + \mu_1 J_1 + \mu_2 J_2, \quad (II)$$

где  $\mu_1 = \alpha_1 U_0$ ,  $\mu_2 = \alpha_2 U_0^2$  - малые параметры (т.е. предполагается  $\mu_1 \ll 1$ ,  $\mu_2 \ll 1$ ),  $J_0$  - решение соответствующего линейного уравнения. Тогда для установившегося процесса получаем:

$$J_0 = \frac{U_0}{R} \frac{1}{\alpha^2 + 1} (\cos \omega t - \alpha \sin \omega t) \quad (I2a)$$

$$J_1 = \frac{U_0}{R} \frac{\alpha^2}{(\alpha^2 + 1)^2 (\alpha^2 + 4)} [2(2\alpha^2 - 1) \cos 2\omega t - \alpha(\alpha^2 - 5) \sin 2\omega t] \quad (I2б)$$

$$J_2 = \frac{U_0}{R} \frac{3\alpha^2}{2(\alpha^2 + 1)^3} \left[ \alpha \cos \omega t - \frac{1}{2}(\alpha^2 - 1) \sin \omega t + \right. \\ \left. + \frac{\alpha(3\alpha^2 - 5)}{\alpha^2 + 9} \cos 3\omega t - \frac{\alpha^4 - 12\alpha^2 + 3}{2(\alpha^2 + 9)} \sin 3\omega t \right], \quad (I2в)$$

где

$$\alpha = \frac{1}{\omega RC_0} \quad (I3)$$

Далее рассмотрим предельный случай (8), т.е.  $\frac{1}{\alpha} \ll 1$ ; тогда получаем

$$J \approx -\omega C_0 U_0 \left(1 + \frac{3}{4} \alpha_2 U_0^2\right) \sin \omega t - \alpha_1 \omega C_0 U_0^2 \sin 2\omega t - \\ - \frac{3}{4} \alpha_2 \omega C_0 U_0^3 \sin 3\omega t. \quad (I4)$$

Этот предельный случай рассмотрен также в работе /3/; запишем полученные там выражения в наших обозначениях:

$$J = \frac{1}{2} \alpha_1 \omega C_0 U_0^2 + \omega C_0 U_0 (1 + \frac{3}{4} \alpha_2 U_0^2) \sin \omega t - \frac{1}{2} \alpha_1 \omega C_0 U_0^2 \sin 2\omega t - \frac{1}{4} \alpha_2 \omega C_0 U_0^3 \sin 3\omega t, \quad (15a)$$

$$U = U_0 \sin \omega t, \quad (15b)$$

$$C = C_0 (1 + \alpha_1 U + \alpha_2 U^2). \quad (15в)$$

Сравнивая видим, что выражения (14), (15a) существенно различаются, причём очевидно, что причиной различий не может быть только различные формы записи приложенного напряжения (10), (15б).

Для определения, которая из формул - (14) или (15a) - является правильной, используем выражение заряда на конденсаторе:

$$q(t) = c(t) U_c(t) = \int J(t) dt, \quad (16)$$

где  $J(t)$  - ток через конденсатор.

Отметим, что для рассматриваемого предельного случая (8)

$$U_c = U - J R \approx U \quad (17)$$

Если обозначить

$$q_1 = c(t) U(t), \quad q_2 = \int J(t) dt,$$

то в согласии с (16), учитывая (17), должно выполняться равенство:

$$q_1 = q_2. \quad (18)$$

Можно показать, что для (14) и (11) равенство (18) выполняется, а используя выражения (15), - не выполняется.

Таким образом, выражение тока, полученное в работе /3/, - неправильно (это можно видеть также из того, что первый член (15a) после интегрирования по  $t$  при  $t \rightarrow \infty$  также стремится к бесконечности, т.е. заряд на конденсаторе стремится к бесконечности, что физически невозможно).

Попытаемся установить причину неправильности результатов работы /3/. Ток через нелинейный конденсатор может быть записан:

$$J = \frac{d}{dt} (Cu_c) = \frac{dC}{dt} u_c + C \frac{du_c}{dt} \quad (19)$$

В работе /3/ ток рассчитывается по формуле  $J = \omega C u$ , которая очевидно имеет место только для линейного случая, когда  $\frac{dC}{dt} = 0$ , т.е. когда в выражении (19) не учитывается первый член, описывающий нелинейность. Можно подумать, что в работе /3/ использована дифференциальная ёмкость, но легко показать, что и в случае дифференциальной ёмкости получается выражение, отличное от полученного в /3/.

В работе /6/ для описания эксперимента использована дифференциальная ёмкость. Используя (6), (7), легко показать, что полученное там выражение для предельного случая (8) совпадает с (14). Следует все-таки подчеркнуть, что корректное описание эксперимента с помощью дифференциальной ёмкости возможно только в этом предельном случае. Если (8) не выполняется, следует переходить на статическую ёмкость с помощью соотношения (5) и решать уравнения Кирхгофа для данной цепи (в окончательном выражении, конечно, возможно опять переходить на дифференциальную ёмкость, используя соотношения (6), (7)).

Далее рассмотрим расчет конденсатора с потерями. Потери будем моделировать с помощью линейного активного сопротивления  $r$ , включенного параллельно нелинейному конденсатору, т.е. мы должны найти ток  $J$  через резистор  $R$  в схеме, изображенной на рис.3.

Используя законы Кирхгофа, получаем уравнение для определения тока:

$$RC \frac{dJ}{dt} + [1 + R(\frac{1}{r} + \frac{dC}{dt})] J = C \frac{du}{dt} + (\frac{1}{r} + \frac{dC}{dt}) u \quad (20)$$

Решение этого уравнения также будем искать в форме (II), используя метод малого параметра. Получаем:

$$J_0 = \frac{U_0}{R} \frac{1}{A^2+1} [(1+AB)\cos \omega t - (A-B)\sin \omega t], \quad (21a)$$

$$J_1 = \frac{U_0}{R} \frac{(A-B)^2}{(A^2+1)^2(A^2+4)} [2(2A^2-1)\cos 2\omega t - A(A^2-5)\sin 2\omega t], \quad (21б)$$

$$J_2 = \frac{U_0}{R} \frac{3(A-B)^3}{2(A^2+1)^3} [A\cos \omega t - \frac{A^2-1}{2}\sin \omega t + \frac{A(3A^2-5)}{A^2+9}\cos 3\omega t - \frac{A^2-12A^2+3}{2(A^2+9)}\sin 3\omega t], \quad (21в)$$

где

$$A = \frac{1+R}{\omega RC_0} \quad (22)$$

$$B = \frac{1}{\omega RC_0} \quad (23)$$

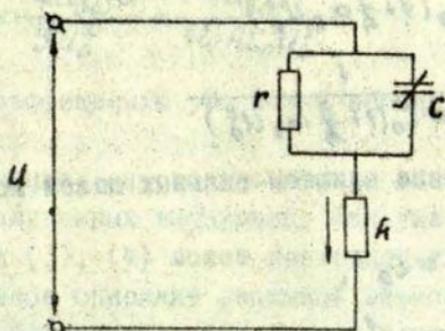


Рис. 3.

Следует отметить, что сопротивление  $r$ , моделирующее потери, мы выбрали линейным. Очевидно, что в общем случае это неверно, так как потери также могут нелинейно зависеть от напряжения. Для характеристики нелинейности  $r$ , кроме параметров  $\alpha$  (или  $\beta$ ), пришлось бы ввести ещё некоторые коэффициенты нелинейности. Таким образом, для определения этих параметров, кроме напряжений гармоник, пришлось бы измерять ещё какие-то величины (например, фазы этих напряжений). Мы будем рассматривать случай, когда измеряются только напряжения гармоник, поэтому рассмотренное нелинейное  $r$  не имеет смысла.

Выражения (12), (21) могут быть использованы для определения коэффициентов нелинейности  $\alpha$  (или  $\beta$ ), если известны напряжения гармоник (напряжение выражается просто через  $J_n$ ). Предварительно все же необходимо

установить связь величин  $C_0$ ,  $r$  с экспериментально измеряемой на первой гармонике ёмкостью  $C_e$  и  $tg\delta$ . Строго говоря, в нелинейном случае  $tg\delta$  теряет смысл - между активной и реактивной компонентами тока нет постоянного сдвига фаз. Часто, однако, для нелинейных элементов вводится эквивалентное сопротивление - сопротивление на первой гармонике (см., например, /2/). Поскольку для балансировки мостов обычно используется селективный индикатор, можно утверждать, что балансировка производится на первой гармонике. Легко показать, что для  $C_e$  и  $tg\delta$  в таком случае получаются выражения:

$$C_e = C_0 \left( 1 + \frac{3}{4} \alpha_2 U_0^2 \right), \quad (24a)$$

$$tg\delta = \frac{1}{\omega r C_0 \left( 1 + \frac{3}{4} \alpha_2 U_0^2 \right)}. \quad (24b)$$

Таким образом, для не слишком сильных полей можно положить:

$$C_e \approx C_0, \quad (25a)$$

$$tg\delta \approx \frac{1}{\omega r C_0}. \quad (25b)$$

Далее запишем выражения для определения коэффициентов  $\alpha$ . Следует учесть, что на каждой гармонике происходят два колебания - по закону  $\sin$  и  $\cos$  (т.е. со сдвигом фаз  $\frac{\pi}{2}$ ); если прибор не чувствует фазу, измеряется суммарное напряжение. Тогда, обозначая амплитуды напряжений на  $R$ , второй и третьей гармоники соответственно через  $U_{2\omega}$  и  $U_{3\omega}$ , получаем:

1) олучай с потерями ( $r \neq 0$ ):

$$\alpha_1 = \frac{U_{2\omega} (A^2 + 1) \sqrt{A^2 + 4}}{U_0^2 \alpha^2}, \quad (26a)$$

$$\alpha_2 = \frac{4 U_{3\omega} (A^2 + 1) \sqrt{(A^2 + 1)(A^2 + 9)}}{3 U_0^3 \alpha^3}. \quad (26b)$$

2) случай без потерь ( $r = 0$ ):

$$\alpha_1 = \frac{U_2 \omega (\alpha^2 + 1) \sqrt{\alpha^2 + 4}}{U_0^2 \alpha^2}, \quad (27a)$$

$$\alpha_2 = \frac{4U_3 \omega (\alpha^2 + 1) \sqrt{(\alpha^2 + 1)(\alpha^2 + 9)}}{3U_0^3 \alpha^3}, \quad (27b)$$

3) предельный случай без потерь ( $R \ll \frac{1}{\omega C_0}$ ;  $r = 0$ ):

$$\alpha_1 \approx \frac{U_2 \omega \alpha}{U_0^2} = \frac{U_2 \omega}{\omega R C_0 U_0^2}, \quad (28a)$$

$$\alpha_2 \approx \frac{4U_3 \omega \alpha}{3U_0^2} = \frac{4U_3 \omega}{3\omega R C_0 U_0^3}, \quad (28b)$$

Переход на коэффициенты  $\beta$  можно провести по формулам (7a), (7b).

В заключение - несколько слов о возможной области применения полученных выражений. Как уже было упомянуто, аппроксимация (3), (4) может претендовать на более или менее правильное описание реальной зависимости  $P(E)$  только при малых напряжениях (во всяком случае не далее начала области насыщения). Для получения результатов был использован метод малого параметра, т.е.  $\alpha, U_0 \ll 1$ ,  $\alpha_2 U_0^2 \ll 1$ ; таким образом и здесь рассматривается только область малых напряжений, где нелинейность мала. Резюмируя, можем сказать, что полученные формулы пригодны для описания малой нелинейности. Ясно, что количественные критерии здесь не могут быть даны: они зависят от свойств конкретного материала.

Литература

1. Колесников П.М. Введение в нелинейную электродинамику. Минск, "Наука и техника", 1971, 384 с.
2. Каннинггем В. Введение в теорию нелинейных систем. М.-Л., Госэнергоиздат, 1962, 456 с.
3. Matsuda T., Abe R. Nonlinear dielectric constants in barium titanate. - "J.Phys.Soc.Japan", 1973, v.34, No.2. p.418-422.
4. Matsuda T., Abe R. Dielectric and piezoelectric non-linearity in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . - "J.Phys.Soc.Japan", 1974, v.36, No.3, p.765-769.
5. Любимов А.П., Петров В.М., Черков В.М. Исследование динамической нелинейности сегнетокерамики на высокой частоте. - "Электронная техника", сер.И4. Материалы", 1969, вып.3, с.98-105.
6. Бондаренко В.М. Вопросы анализа нелинейных цепей. Киев, "Наукова думка", 1967, 160 с.

В.Х.Пуриньш, В.Я.Фрицберг

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОСТРИКЦИИ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ  
НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ

В нашей предыдущей работе /1/ было показано, что концентрационные зависимости коэффициентов электрострикции твердых растворов систем  $(Ba, Sr)TiO_3$  и  $(Pb, Sr)TiO_3$  имеют резкий спад в области высоких концентраций компонента  $SrTiO_3$ . Приводились экспериментальные данные для усредненных коэффициентов  $\bar{Q}_{11}$  и  $\bar{Q}_{12}$ , которые согласно Девонширу /2/ линейно связаны с компонентами тензора электрострикции монокристалла (в матричной записи):

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

$$\bar{Q}_{12} = \frac{1}{5} Q_{11} + \frac{4}{5} Q_{12} - \frac{1}{10} Q_{44}. \quad (2)$$

Для  $BaTiO_3$  формулы (1) и (2) дают довольно хорошее совпадение результатов, если подставить известные данные  $Q_{ij}$  для монокристалла и сравнить с  $\bar{Q}_{11}$  и  $\bar{Q}_{12}$ , определенными на керамике /1/. Для  $SrTiO_3$  вычисление  $\bar{Q}_{11}$  и  $\bar{Q}_{12}$  по формулам (1) и (2) и сравнение их с данными для керамических образцов не представляется возможным, так как не известна величина  $Q_{44}$  для монокристаллов.

Проведенные нами измерения на керамических образцах  $SrTiO_3$  при температуре  $T = -196^\circ C$  по методике, описанной в /1/, дали результат:

$$\bar{Q}_{11} = 0,27 \cdot 10^{12} \text{ ед. СГСЭ,}$$

$$\bar{Q}_{12} = 0,14 \cdot 10^{12} \text{ ед. СГСЭ,}$$

с погрешностью 12-15%.

В настоящей работе исследовались твердые растворы, где в исходной структуре  $SrTiO_3$  ионы  $Sr$  частично замещались на ионы  $Ba$ ,  $Pb$ ,  $Bi$  и  $Ca$ , а ионы  $Ti$  на ионы  $Sn$  и  $Zr$ . В отличие от работы /1/ главное внимание уделялось области малых концентраций замещающих ионов.

На рис. I показаны концентрационные зависимости коэффициентов  $\bar{Q}_{11}$  и  $\bar{Q}_{12}$  для твердых растворов, где в структуре  $SrTiO_3$  ионы  $Sr$  частично замещены на ионы  $Ba$ ,  $Pb$  и  $Bi$ . Все измерения проводились в кубической фазе; для концентраций  $x < 10$  мол.% второго компонента - в области температур жидкого азота. Как видно, резкие изменения в зависимостях  $\bar{Q}_{11}(x)$  и  $\bar{Q}_{12}(x)$  наблюдаются в области малых концентраций  $x$ . Для растворов системы  $(Sr, Bi_{2/3})TiO_3$  имеет место прохождение зависимости  $\bar{Q}_{11}(x)$  через четкий максимум, что коррелирует с аналогичным поведением коэффициента нелинейности поляризации  $\beta(x)$  в этой системе /3/. Характерно, что для систем  $(Sr, Ba)TiO_3$  и  $(Sr, Pb)TiO_3$  изменение коэффициентов  $\bar{Q}_{11}$  и  $\bar{Q}_{12}$  при концентрациях  $x > 10$  мол.% выражено слабо.

Оказалось, что при замене ионов  $Sr$  на ионы  $Ca$  в пределах  $x = 1+2$  ат.% величина  $\bar{Q}_{11}$  и  $\bar{Q}_{12}$  практически остается постоянной. При дальнейшем повышении  $x$  эффект электрострикции становится трудно измеримым из-за малости наблюдаемых деформаций. Замещение ионов  $Ti$  на ионы  $Sn$  и  $Zr$  в количестве  $x = 1+2$  ат.% изменяет  $\bar{Q}_{11}$  и  $\bar{Q}_{12}$  соответственно на  $\bar{Q}_{11} = 0,45 \cdot 10^{-12}$  и  $\bar{Q}_{12} = 0,12 \cdot 10^{-12}$  ед. СГСЗ, т.е. немного увеличивает эффект электрострикции по сравнению с чистым  $SrTiO_3$ .

Судя по всему, резкое изменение коэффициентов  $\bar{Q}_{11}$  и  $\bar{Q}_{12}$  наблюдается только для систем, где ионы  $Sr$  заменяются на высокополяризуемые ионы  $Ba$ ,  $Pb$  и  $Bi$ . Однако характерно, что при малых  $x$  увеличение  $\bar{Q}_{11}$  и, соответственно, уменьшение  $\bar{Q}_{12}$  связано, главным образом, с возрастанием относительной деформации при сравнительно малом росте поляризации. Так, например, при  $T = -196^\circ C$  и  $E = 14 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$  для чистого  $SrTiO_3$  имеем деформацию  $\eta = 7,5 \cdot 10^{-6}$  и  $P = 1,75 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$ , а для твердого раствора  $(0,99Sr, 0,01Bi_{2/3})$

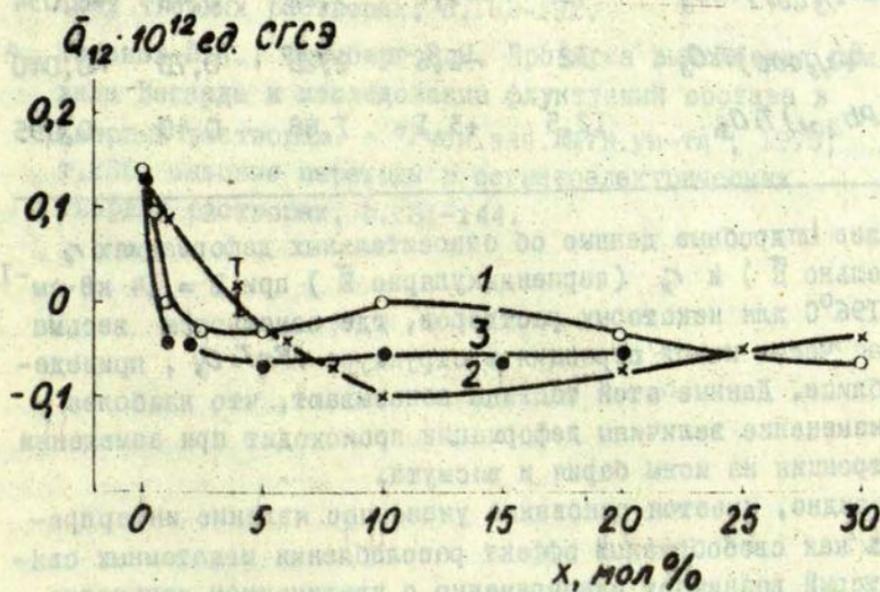
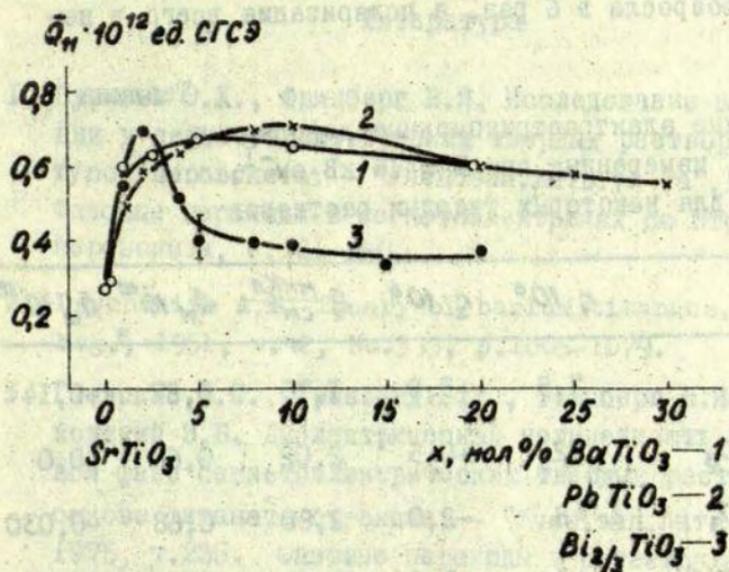


Рис. I. Концентрационные зависимости электрострикционных коэффициентов  $\bar{Q}_{11}$  и  $\bar{Q}_{12}$  для твердых растворов на основе  $SrTiO_3$  (измеренные в кубической фазе).

-  $r_1 = 45 \cdot 10^{-6}$  и  $P = 3,22$  мкКл·см<sup>-2</sup>. Как видно, относительная деформация возросла в 6 раз, а поляризация всего в неполные 2 раза.

Таблица

Относительные электрострикционные деформации  $r_1$  и  $r_2$ , измеренные при  $E = 15$  кВ·см<sup>-1</sup>,  $T = -196^\circ\text{C}$  для некоторых твердых растворов

Состав	$r_1 \cdot 10^6$	$r_2 \cdot 10^6$	$P, \frac{\text{мкКл}}{\text{см}^2}$	$\bar{Q}_{11} \cdot 10^{-12}$	$\bar{Q}_{12} \cdot 10^{-12}$
$SrTiO_3$	7,5	+3,9	1,75	0,27	+0,14
$(Sr_{0,99}Ba_{0,01})TiO_3$	22	+0,5	2,02	0,60	0,0
$(Sr_{0,95}Ba_{0,05})TiO_3$	48	-2,0	2,80	0,68	-0,030
$(Sr_{0,99}Bi_{2/3}O_1)TiO_3$	45	-3,2	3,22	0,48	-0,034
$(Sr_{0,98}Bi_{2/3}O_2)TiO_3$	32	-1,6	2,25	0,70	-0,040
$(Sr_{0,99}Pb_{0,01})TiO_3$	12,5	+3,1	1,88	0,40	+0,095

Более подробные данные об относительных деформациях  $r_1$  (параллельно  $\vec{E}$ ) и  $r_2$  (перпендикулярно  $\vec{E}$ ) при  $E = 14$  кВ·см<sup>-1</sup> и  $T = -196^\circ\text{C}$  для некоторых растворов, где замещается весьма небольшая часть ионов стронция в структуре  $SrTiO_3$ , приведены в таблице. Данные этой таблицы показывают, что наиболее резкое изменение величины деформации происходит при замещении ионов стронция на ионы бария и висмута.

Очевидно, имеется основание указанное явление интерпретировать как своеобразный эффект расслабления межатомных связей, который возникает одновременно с увеличением параметра элементарной ячейки при замещении ионов типа А и В в исходной структуре  $SrTiO_3$  /4/. Характерно, что при малых концентрациях замещающего компонента рост относительной деформации во внешнем электрическом поле опережает рост поляризации.

### Литература

1. Пуриныш Э.Х., Фрицберг В.Я. Исследование электрострикции у сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.189. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, с.161-180.
2. Devonshire A.F. Theory of barium titanate. - "Philos. Mag.", 1951, v.42, No.333, p.1065-1079.
3. Гаевскис А.П., Гринвалд Г.Ж., Фрицберг В.Я., Заянчковский З.Б. Диэлектрическая нелинейность в неполярной фазе сегнетоэлектрических твердых растворов на основе титаната стронция. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.235. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах, с.182-192.
4. Шебанов Л.А., Фрицберг В.Я. Проверка выполнения правила Вегарда и исследование флуктуаций состава в твердых растворах. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.235. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах, с.131-144.

М. П. Созлиньш

## УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ В НАНОСЕКУНДНОМ ИНТЕРВАЛЕ ВРЕМЕН

### В в е д е н и е

В настоящей работе рассматривается установка, предусмотренная для исследования временной зависимости поляризации моно- и поликристаллических сегнетоэлектриков в интервале времен  $4 \cdot 10^{-5} + 10^{-8}$  сек при воздействии сильных электрических полей  $1 + 30$  кв.см<sup>-1</sup>. Зависимости такого рода для ряда сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа в интервале более длинных времен экспериментально исследовались в работе /1/. В этих исследованиях применялась установка, действие которой основано на модифицированном методе Сойера-Тауэра /2/. Вместо обычного - синусоидального измерительного поля, на образец подавались прямоугольные электрические импульсы длительность, амплитуда и скважность которых могли изменяться /3,4/. Временной диапазон исследования процессов поляризации составлял  $10^{-6} + 10^2$  сек.

Несомненный интерес представляет исследование поляризации сегнетоэлектриков при более коротких временах воздействия электрического поля. Это позволяет получить более точные сведения о динамике поляризации в быстропеременных полях, исследовать переходные процессы, связанные с электромеханическим взаимодействием, также оценить быстродействие некоторых устройств, разрабатываемых на базе сегнетоэлектриков. Главная причина почти полного отсутствия исследований в импульсных полях с длительностью менее чем  $10^{-6}$  сек связана с тем, что при столь коротких импульсах с крутыми фронтами нарастания и спада появляются принци-

пiallyно новые требования к измерительному тракту. Основные трудности заключаются в формировании и индикации наносекундных импульсов, в подаче импульсов на образец, избегая отражений от неоднородностей линий передачи, также исключение падения напряжения на паразитных индуктивностях, что в конечном счете приводит к искажению сигнала и потере мощности /5/.

### Блок-схема и технические характеристики установки

В данной установке поляризация определяется по падению напряжения на эталонной емкости, включенной последовательно с образцом /по аналогичной методике описанной в /3/. Ранее упомянутые проблемы были решены, используя два тракта измерений - наносекундный и микросекундный.

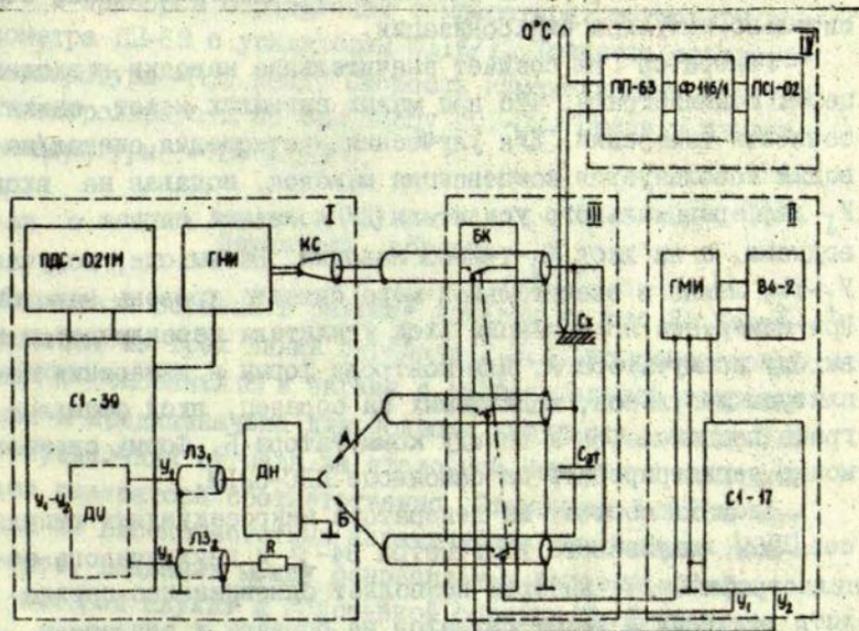


Рис. I. Блок-схема установки: I - тракт наносекундных импульсов, II - тракт микросекундных импульсов, III - держатель образца и блок коммутации, IV - блок регуляции и измерения температуры.

Блок-схема установки /рис.1/ содержит следующие основные части: I - тракт наносекундных импульсов, II - тракт микросекундных импульсов, III - держатель образца и блок коммутации, IV - блок регуляции и измерения температуры.

Блок I состоит из генератора наносекундных импульсов (ГНИ) ступенчатого делителя напряжения (ДН), двух идентичных линий задержки ( $LZ_1$ ) и ( $LZ_2$ ) /по 60 нсек/, стробоскопического осциллографа С1-39 и двухкоординатного самописца ПДС-021М. Генератор наносекундных импульсов, подробно описанный в /6/, позволяет получить импульсы длительностью до 30 нсек с фронтами нарастания и спада на согласованной нагрузке  $R = 50$  ом порядка 1 нсек. Амплитуду импульса можно увеличивать непрерывно до 400 вольт. Для согласования выходного сопротивления генератора с волновым сопротивлением остального тракта /  $\rho = 75$  ом / используется конический согласователь (КС). Линия задержки  $LZ_1$  сдвигает сигнал относительно импульса синхронизации.

Генератор ГНИ создает значительные наводки во входных цепях осциллографа, что при малых сигналах может снизить точность измерений. Для улучшения соотношения сигнал/наводки используется компенсация наводок, подавая на вход  $U_1$  дифференциального усилителя (ДУ) полезный сигнал с наводками, а на вход  $U_2$  - только наводки. На выходе, получая  $U_1 - U_2$ , можно в значительной мере снизить уровень наводок. При измерении поляризации вход усилителя переключается к выходу коммутатора А. Для контроля формы и измерения амплитуды импульсов, подаваемых на образец, вход осциллографа подключается к выходу коммутатора Б. Форму сигнала можно регистрировать на самописце ПДС-021М.

Блок II состоит из генератора микросекундных импульсов (ГМИ), импульсного вольтметра В4-2 и двухлучевого осциллографа С1-17, который позволяет одновременно определить величину и форму сигналов на образце и эталонном конденсаторе. Конструкция генератора описана в /4/. Длительность используемых импульсов  $1+40$  мксек с фронтами порядка 0,1 мксек. Входное сопротивление регистрирующей цепи /осциллографа С1-17/  $R_{\delta x} = 5 \cdot 10^5$  ом.

Блок III образуется держателем образца с батареей эталонных конденсаторов  $C_{эт}$  и блоком коммутации БК. Данные устройства сконструированы как коаксиальные линии передачи с волновым сопротивлением 75 ом и минимальными паразитными индуктивностями. Последнее условие потребовало разместить эталонную ёмкость максимально близко к образцу - непосредственно в держателе образца. Ёмкость батареи порядка 8000 пф /в некоторой мере меняющаяся в зависимости от температуры/. Блок коммутации позволяет произвести переключение держателя образца от одного тракта измерений к другому.

Блок IV предназначен для программного изменения и измерения температуры. Блок состоит из командного устройства, включающего электромотор, редуктор с 4 передачами и автотрансформатор, печки /или устройства для продувания паров азота/ и приборов определения температуры: термопары, потенциометра ШИ-63 с усилителем ФИ6/1. Точность определения температуры  $\pm 0,5$  град. Скорость изменения температуры можно контролировать по самописцу ПСИ-02. Пределы изменения температуры  $-70+ +150^{\circ}\text{C}$ .

### Держатель образца

Держатель образца в разрезе показан на рис.2. Держатель состоит из трех линий передачи (2,3,4), конденсаторной батареи (7), основания (8) и экрана с нагревательной спиралью (9). Линия 2 предназначена для подвода импульсов, линии 3 и 4 для определения сигнала на эталонной ёмкости и контроля импульса генератора соответственно. Эталонная ёмкость состоит из 20 высокочастотных керамических трубчатых конденсаторов, впаянных между основанием и базовым электродом (6), который служит и подставкой образца (1). В качестве другого электрода используется посеребренная пластинка из фосфорной бронзы (10). Спай термопары (5) находится в термическом контакте с базовым электродом максимально близко к образцу. Для получения отрицательных температур экран заменяется другим, включенным в пенопластовую оболочку с каналами для продувки паров азота.

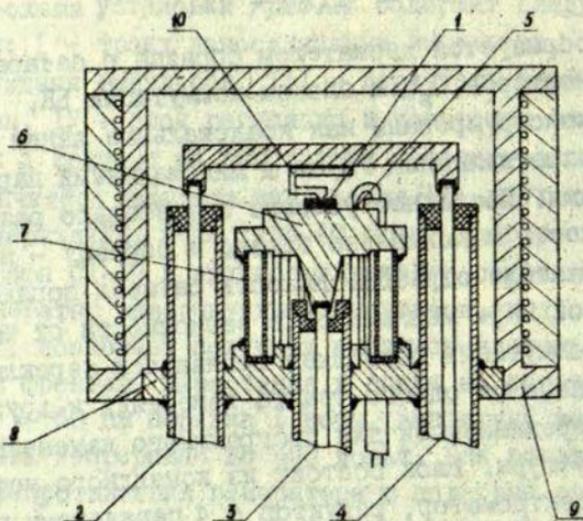


Рис. 2. Схематический разрез держателя образца: 1 - образец, 2, 3, 4 - коаксиальные линии передачи, 5 - спай термоду, 6 - базовый электрод, 7 - конденсаторная батарея, 8 - основание, 9 - экран, 10 - электрод.

### Требования к образцу и границы применения методики

Определяя поляризацию по данному методу, следует учитывать следующие условия, которые налагают требования на максимальную ёмкость образца и определяют границы применения установки /2/.

Величина минимальной длительности импульса  $t_0$  определяется выражением:

$$t_0 > \tau = R_{\text{вых}} \cdot C_x,$$

где  $\tau$  - время нарастания фронта импульса,  $R_{\text{вых}}$  - выходное сопротивление генератора,  $C_x$  - ёмкость образца.

Величина максимальной длительности  $t_{\text{max}}$  определяется выражением:

$$t_{\text{max}} \leq \frac{R_{\text{вых}} \cdot C_{\text{эт}}}{100},$$

где  $R_{\delta x}$  - входное сопротивление регистрирующего устройства,  $C_{эт}$  - эталонная ёмкость.

Подставляя  $t_0 = 30$  нсек и  $R_{\delta x} = 50$  ом, получаем  $C_x < \frac{t_0}{R_{\delta x}} = 600$  пф. Таким образом, максимальная ёмкость образца оценивается величиной порядка 100 пф. Максимальную длину импульсов - 40 мксек определяет  $C_{эт} = 8000$  пф и входное сопротивление осциллографа CI-17:  $R_{\delta x} = 5 \cdot 10^5$  ом.

Приведенные условия определяют границы применения методики, не учитывая проводимость образца. Поправку на проводимость /3/ следует вводить лишь при сильно проводящих образцах с сопротивлением по постоянному току меньше чем 40 Мом.

Устройство позволяет измерять поляризацию при длительности импульсов 30 нсек и у образцов с большей ёмкостью чем 100 пф. Однако в этом случае форма импульсов искажается, что уменьшает эффективное время действия электрического поля.

Установка проверялась, определяя связанный заряд на линейных слюдяных конденсаторах, помещенных вместо образца. Ёмкость конденсаторов менялась в пределах от 20 до 400 пф. Разброс измерений во всем интервале длин импульсов не превышал 8%. При дополнительной калибровке осциллографов ошибку удавалось снизить до 4%.

Измерения, проводимые в Проблемной лаборатории физики сегнето- и пьезоэлектриков ЛГУ им. П. Стучки в течение трех лет, показали, что данная методика является надежной в эксплуатации и может быть рекомендована для исследования поляризационных характеристик твердых тел. Некоторые результаты исследований моно- и поликристаллических сегнетоэлектриков приведены в работе /7/.

В заключение автор выражает глубокую благодарность профессору Г. Шмиту и Г. Боргардту /ГДР/ за ценные консультации по методике наносекундных измерений.

Литература

1. Круминь А.Э. Исследование динамики поляризации сегнетоэлектрических твёрдых растворов типа перовскита в широкой области температур, напряженностей и времен действия электрического поля. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, "Зинатне", 1971, с.155-206.
2. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., "Мир", 1965, с.18.
3. Круминь А.Э. Метод комплексного исследования релаксационных и нелинейных характеристик поляризации поликристаллических сегнетоэлектриков с учётом проводимости. - В кн.: Методика исследования поликристаллических сегнетоэлектриков. Рига, ЛГУ, 1970, с.59-94.
4. Круминь А.Э., Булис А.Я., Несауле Г.В. Экспериментальная установка для комплексного исследования релаксационных и нелинейных характеристик поляризации поликристаллических сегнетоэлектриков. - В кн.: Методика исследования поликристаллических сегнетоэлектриков. Рига, ЛГУ, 1970, с.95-109.
5. Мейлинг В., Старк Ф. Наносекундная импульсная техника. М., Атомиздат, 1973.
6. Рожков М.И. Генератор наносекундных импульсов с использованием тиристорov. - "Приборы и техника эксперимента", 1971, № 4, с.119-120.
7. Озолиньш М.П., Круминь А.Э. Особенности поляризации сегнетоэлектриков на основе титаната бария в неполярной фазе в наносекундном интервале времен. - "Кристаллография", 1976, № 1, с.137-141.

Ю. А. Звиргзс, В. Э. Юревич

## МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПОНТАННОГО ДВУПРЕЛОМЛЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

В ряде экспериментальных работ сравнительно подробно изучено двупреломление сегнетоэлектрических соединений, представленных в виде монокристаллов /1/.

Сегнетоэлектрические твердые растворы доступны в данное время практически только в виде поликристаллов. Нет, однако, сомнений в том, что исследование спонтанного двупреломления твердых растворов при постепенном изменении их состава может способствовать более успешному теоретическому анализу причин возникновения анизотропии показателя преломления и других проблем. Кроме того, успешное создание оптоэлектронных устройств на основе поликристаллических сегнетоэлектриков поставило задачу экспериментального исследования электрооптических свойств применяемых составов, что, в свою очередь, потребовало разработки и создания метода, позволяющего определить спонтанное двупреломление на поликристаллах. В настоящей работе предлагается метод определения спонтанного двупреломления  $\Delta n$  поликристаллических сегнетоэлектриков, приготовленных по керамической технологии.

Анализ и обсуждение возможного решения задачи проводится нами в следующей последовательности:

- 1) на основе сравнительно простой модели поликристалла выявляются основные закономерности усреднения спонтанного двупреломления (оптической разности хода);
- 2) устанавливается взаимосвязь между распределением оптической разности хода по исследуемой площади образца и значением измеренного интегрального светопропускания поляризационно-оптическим методом;

3) отмечаются основные особенности получения исходных экспериментальных данных и дальнейшей их обработки на ЭВМ при исследовании реальных керамических образцов.

Для выявления законов усреднения спонтанного двуупре-ломления используется следующая простая модель поликри-сталлического образца:

1) образец представляется состоящим из кубических . равновеликих доменов с линейными размерами  $\alpha_0$  (рис. I);

2) оптическая разность хода в доменах в зависимости ст ориентации спонтанной поляризации в них с равной веро-ятностью может принимать значения  $\Gamma = 0, \pm \Gamma_0$  (предпола-гается, что взаимодействие между доменами, определяющее их взаимную ориентацию, отсутствует);

3) исследуемая площадь образца намного больше площа-ди домена -  $L_1 \times L_2 \gg \alpha_0^2$  .

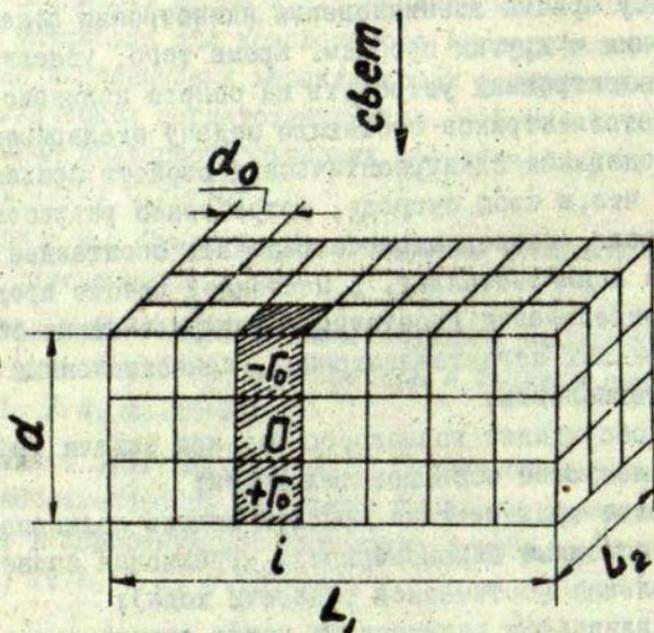


Рис. I. Модель поликристалла.

Вычислим распределение оптической разности хода в горизонтальной плоскости образца. Для вышеуказанной модели образец толщиной  $d$  оказывается разбитым на отдельные столбики, содержащие по  $K$  доменов (рис. I):

$$k = d/d_0 \quad (1)$$

Измеряемая величина оптической разности хода в каждом столбике доменов будет определяться абсолютным значением суммы оптической разности хода по всем доменам в столбике:

$$\Gamma_c = \left| \sum_{i=1}^K \Gamma_k \right| \quad (2)$$

где  $\Gamma_k = 0, \pm \Gamma_0$ . Суммарное значение оптической разности хода в некоторых столбиках будет определяться разностью между числом доменов с положительной ( $+\Gamma_0$ ) и отрицательной ( $-\Gamma_0$ ) оптической разностью хода.

Вероятность наблюдения в некоторых столбиках  $K_1$  доменов со значением  $\Gamma = (+\Gamma_0)$  дается выражением (2):

$$W_{K, K_1} = C_K^{K_1} p^{K_1} (1-p)^{K-K_1} \quad (3)$$

Аналогично для  $K_2$  доменов с значением  $\Gamma = (-\Gamma_0)$ :

$$\tilde{W}_{K, K_2} = C_K^{K_2} p^{K_2} (1-p)^{K-K_2} \quad (4)$$

где  $p = 1/3$  - вероятность события  $\Gamma = (+\Gamma_0)$  или  $\Gamma = (-\Gamma_0)$

Некоторая суммарная оптическая разность хода  $m\Gamma_0$  может образоваться при несколько различных комбинациях значений  $K_1$  и  $K_2$ . Учитывая вышесказанное и независимость событий  $(+\Gamma_0)$  и  $(-\Gamma_0)$ , вероятность  $W_m$  наблюдения суммарной оптической разности хода  $\Gamma_c = m\Gamma_0$  в некоторых столбиках будет определяться суммой всех комбинаций умножений ( $\tilde{W}_{K, K_2} \times W_{K, K_1}$ )

$$W_m = \sum W_{K, K_1} \tilde{W}_{K, K_2} \quad (5)$$

Например, вероятность наблюдения  $\Gamma_c = 0$  при  $K = 5$  будет равна

$$W_0 = W_{s,0} \tilde{W}_{s,0} + W_{s,1} \tilde{W}_{s,1} + W_{s,2} \tilde{W}_{s,2}$$

Так как число столбиков в образце очень велико, то вероятность наблюдения столбиков со значением оптической разности хода  $m\Gamma_0$  будет пропорционально их числу, т.е. -

$W_m \sim N(m\Gamma_0)$ . Последнее даёт распределение значений оптической разности хода по площади образца.

Построим распределения для относительной разности хода:

$$N(\Gamma_c/\Gamma) = N(d\Delta\bar{n}_c/d\Delta n) \quad (6)$$

по площади образца (рис.2) ( $\Gamma = \Delta n \cdot d$ ).

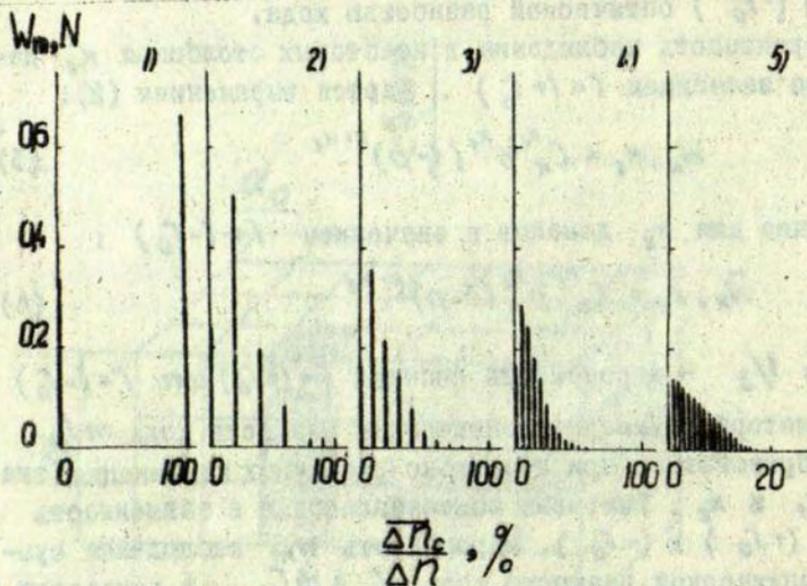


Рис.2. Распределение среднего относительного двупреломления в образцах толщиной: 1) -  $1d_0$ , 2) -  $5d_0$ , 3) -  $10d_0$ , 4) -  $20d_0$ , 5) -  $100d_0$ .

Эти дискретные распределения характеризуют уменьшение величины среднего двупреломления  $\Delta\bar{n}_c$  при расчете по формуле  $\Delta\bar{n}_c = \epsilon_c/d$  по отношению к действительному спонтанному двупреломлению вещества  $\Delta n$ .

Число  $N$  показывает, как при увеличении толщины возрастает число столбиков с небольшим значением  $\Delta\bar{n}_c$ .

Суммарное двупреломление свойства образца будет характеризоваться средним двупреломлением по площади образца  $\Delta\bar{n}$ . Среднее относительное двупреломление  $(\Delta\bar{n}/\Delta n)$  по образцу для каждой толщины образца будет равно абсциссе центра тяжести дискретного распределения /3/:

$$\left(\frac{\Delta\bar{n}}{\Delta n}\right) = \frac{\sum_{i=1}^m \left(\frac{\Delta\bar{n}_c}{\Delta n}\right)_i N_i}{\sum_{i=1}^m N_i} \quad (7)$$

Полученная зависимость среднего относительного двупреломления  $(\Delta\bar{n}/\Delta n)$  по образцу от толщины хорошо аппроксимируется дробно-линейной функцией (рис.3):

$$\left(\frac{\Delta\bar{n}}{\Delta n}\right) = \frac{2d_0 + \beta d}{2d_0 + d} \quad (8)$$

или

$$\Delta\bar{n} = \Delta n \frac{2d_0 + \beta d}{2d_0 + d},$$

где коэффициент  $\beta: |\beta| \ll 1$

Среднее двупреломление по площади образца обратно пропорционально толщине образца, так как взаимная компенсация оптической разности хода в доменах прямо пропорционально числу слоев доменов  $k$  по толщине образца.

Так как выражение (8) достаточно хорошо аппроксимирует вычисленные по распределениям значения среднего двупреломления  $\Delta\bar{n}$  во всем исследуемом интервале толщин (рис.3), то, по-видимому, достаточно найти в эксперименте

$\Delta\bar{n}(d)$  для толщин от  $d = 10+30d_0$  до  $100d_0$ . В поликристаллах это соответствует минимальной необходимой толщине образца 5-15 мкм при средних размерах доменов  $\sim 0,5$  мкм. При аппроксимации экспериментальной кривой  $\Delta\bar{n}(d)$  формулой (8) можно определить величину спонтанного двупреломления вещества  $\Delta n$ , коэффициенты  $\beta$  и  $d_0$ .

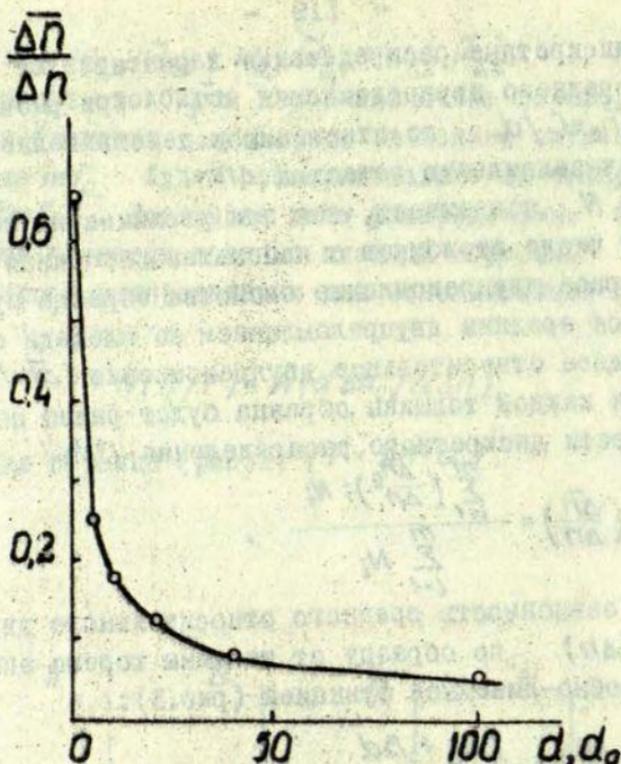


Рис. 3. Зависимость среднего относительного двуупреомления от толщины (точки). Кривая - аппроксимирующая функция (8).

Далее необходимо выбрать метод, который с достаточной точностью дал бы возможность получить значения среднего двуупреомления  $\Delta\bar{n}$ . Высокоточные методы - интерференционные, использование образцов в виде призмы - непригодны для исследования поликристаллов. Наиболее удобным является поляризационно-оптический метод, основанный на измерении интегрального светопропускания системы поляризатор - образец - анализатор /3/.

Так как имеется целый набор значений  $\Delta\bar{n}_0$  на площади образца, то обычную формулу /3/

$$J_x = \sin^2 2v \sin^2 \frac{\pi d \Delta n}{\lambda} \quad (9)$$

связывающую светопропускание при скрещенных поляризаторах  $J_x$  поляризационно-оптической системы и сдвиг фаз  $\alpha = \pi d \Delta n / \lambda$ , применить нельзя ( $\lambda$  - длина волны,  $\nu$  - угол в плоскости образца между оптической осью кристалла и направлением колебания вектора электрического поля падающей волны).

Чтобы выявить взаимосвязь светопропускания  $J_x$  и параметров распределения относительного среднего двуупреомления, аппроксимируем его прямоугольным треугольником (рис. 4).

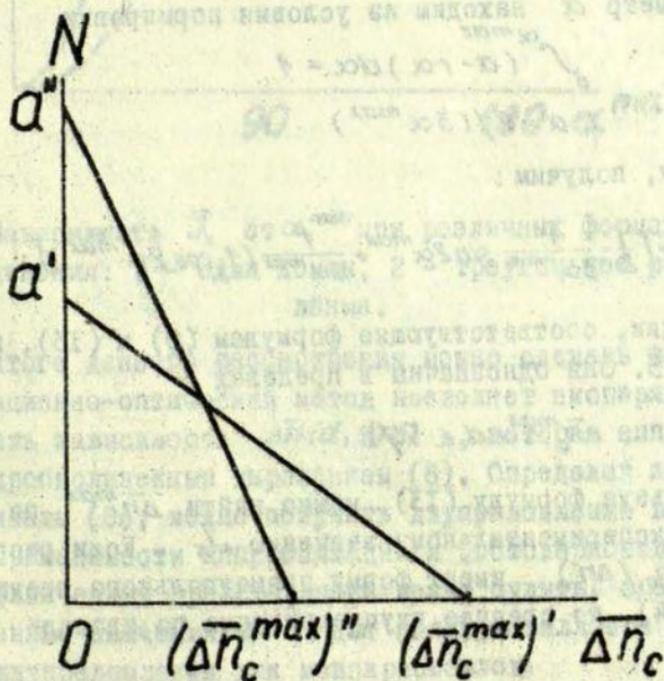


Рис. 4. Аппроксимация распределения  $N(\Delta \bar{n}_c / \Delta n)$  для расчета светопропускания  $\bar{J}_x$ .

Распределение такой формы можно характеризовать параметром - максимальной разностью сдвига фаз:

$$\alpha^{max} = \pi d \Delta \bar{n}_c \lambda^{-1} \quad (10)$$

Для такого распределения зависимость светопропускания  $\bar{J}_x$  от  $\alpha^{max}$  следующая:

$$\bar{J}_x = \sin^2 2\nu \frac{\int_0^{\alpha^{max}} (\alpha - r\alpha) \sin^2 \alpha d\alpha}{\int_0^{\alpha^{max}} (\alpha - r\alpha) d\alpha} \quad (11)$$

Уравнение функции распределения для треугольного распределения (рис.4):

$$N = (\alpha - r\alpha), \quad (12)$$

где

$$r = -\alpha / \alpha^{max}$$

Параметр  $\alpha$  находим из условия нормировки

$$\int_0^{\alpha^{max}} (\alpha - r\alpha) d\alpha = 1$$

и

$$\alpha = 2 / (3\alpha^{max})$$

Интегрируя, получим:

$$\bar{J}_x = \sin^2 2\nu \left[ \frac{1}{2} - \frac{1}{3\alpha^{max}} \sin 2\alpha^{max} + \frac{1}{12\alpha^{max}} (1 - \cos 2\alpha^{max}) \right] \quad (13)$$

Функции, соответствующие формулам (9) и (13), показаны на рис.5. Они однозначны в пределах:

$$\Delta \bar{n}_c^{max} \cdot d \leq \lambda / 2 \quad (14)$$

Используя формулу (13), можно найти  $\Delta \bar{n}_c^{max}$  по известному экспериментальному значению  $\bar{J}_x$ . Если распределение  $N(\Delta \bar{n}_c / \Delta n)$  имеет форму прямоугольного треугольника (рис.4), то среднее двупреломление по площади образца /3/:

$$\Delta \bar{n} = 1/3 \Delta \bar{n}_c^{max} \quad (15)$$

Используя формулу (15) и (13), по экспериментальным значениям светопропускания  $\bar{J}_x$  можно определить среднее двупреломление  $\Delta \bar{n}$ , необходимое для расчета спонтанного двупреломления  $\Delta n$  по (8).

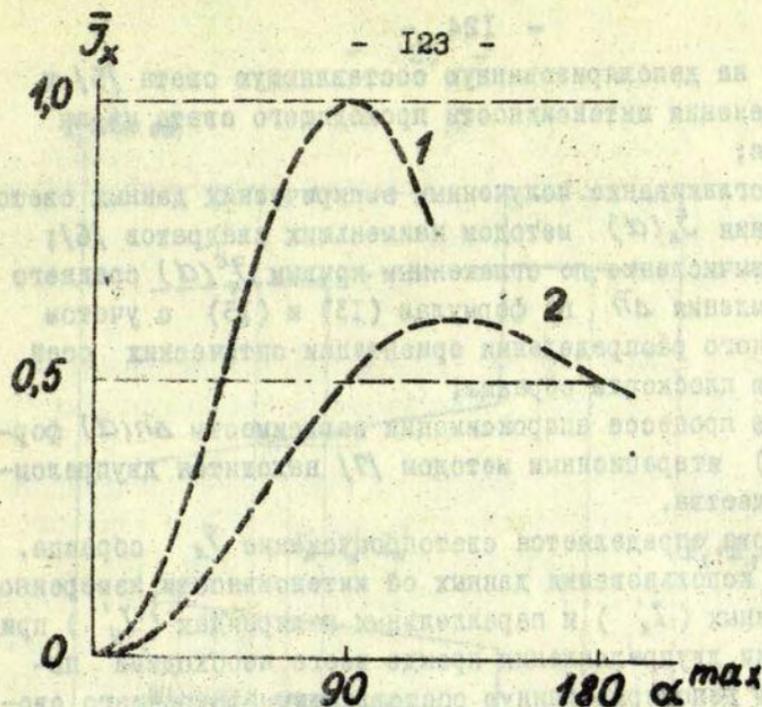


Рис.5. Зависимость  $\bar{J}_x$  от  $\alpha^{max}$  при различных формах распределения: 1 - один домен, 2 - треугольное распределение.

В итоге данного рассмотрения можно сделать вывод, что поляризационно-оптический метод позволяет экспериментально определить зависимость  $\Delta n(\alpha, \Delta n)$ , которая аппроксимируется дробнолинейным выражением (8). Определив из опыта коэффициенты (8), можно получить двупреломление вещества.

О применимости аппроксимации и достоверности приведенных физических представлений можно судить, сравнивая определенные значения  $\Delta n$  для поликристаллов и известные данные двупреломления для монокристаллов.

Далее рассмотрим практическое определение двупреломления поликристалла. Основные этапы:

1) измерение интенсивности света при параллельных и скрещенных поляроидах с последующей поправкой полученных

значений на деполяризованную составляющую света /5/ и учет изменения интенсивности проходящего света из-за рассеяния;

2) сглаживание полученных эмпирических данных светопропускания  $\bar{J}_x(\alpha)$  методом наименьших квадратов /6/;

3) вычисление по сглаженным кривым  $\bar{J}_x^c(\alpha)$  среднего двупреломления  $\Delta\bar{n}$  по формулам (13) и (15) с учетом равномерного распределения ориентации оптических осей доменов в плоскости образца;

4) в процессе аппроксимации зависимости  $\Delta\bar{n}(\alpha)$  формулой (8) итерационным методом /7/ находится двупреломление вещества.

Сперва определяется светопропускание  $\bar{J}_x$  образца.

Для использования данных об интенсивности, измеренной в скрещенных ( $I'_x$ ) и параллельных поляроидах ( $I''_x$ ), при вычислении двупреломления прежде всего необходима поправка на деполяризованную составляющую проходящего света. Последняя состоит в основном из двух частей: не зависящая от температуры  $I_g$ , деполяризованная при рассеянии на порах, и зависящая от температуры  $I_g(T)$ , деполяризованная при рассеянии на доменах. Рассеяние на доменах резко растет при уменьшении длины волны /8/. Величина  $I_g$  зависит от толщины примерно линейно и прямо пропорционально, а  $I_g(T)$  снижается более резко. При расчетах, как увидим далее, основную роль играют малые толщины образцов (см. также рис.3), поэтому при измерении двупреломления на длинных волнах ( $\lambda = 660$  нм) в некотором приближении можно не учитывать  $I_g(T)$ . Поскольку целью данной работы является вычисление двупреломления, а не анализ и разработка методов отделения деполяризованных составляющих, то ограничимся случаем, когда можно не учитывать деполяризацию света при рассеянии на доменах.

Рассмотрим последовательность операций при некоторой температуре  $T_j$  (рис.6). Вначале делаем поправку на уменьшение интенсивности проходящего света из-за рассеяния на доменах. Затем учитываем интенсивность света  $I_g$ , деполяризованного при рассеянии на неоднородностях, свойства

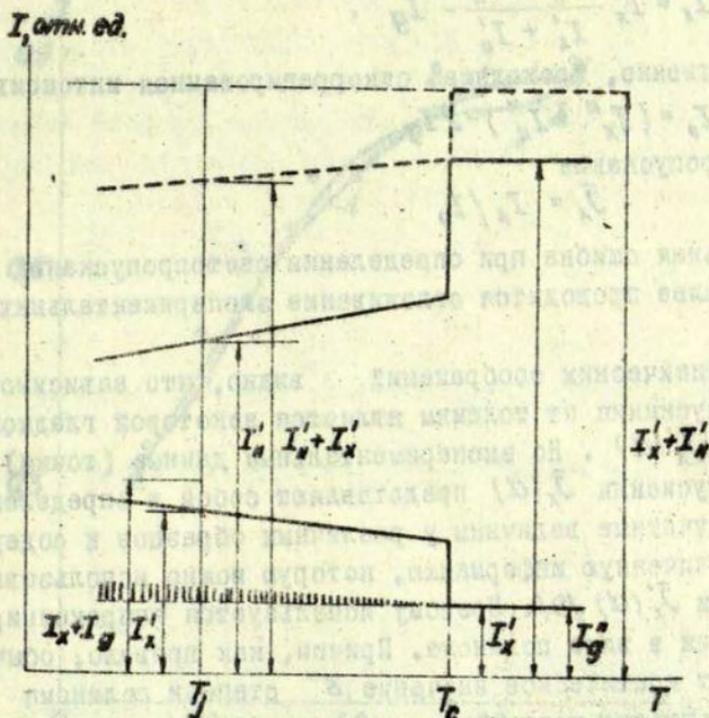


Рис. 6. Схематическая температурная зависимость пропускания света системы поляризатор-образец-анализатор,

которых не зависит от температуры. В парафазе интенсивность света при скрещенных поляроидах равна интенсивности деполяризованной составляющей:

$$I_x'' = I_g.$$

Соотношение величин суммы интенсивностей при скрещенных и параллельных поляроидах в парафазе

$$I_x'' + I_x''$$

и суммы измеренных интенсивностей при скрещенных и параллельных поляроидах при температуре  $T_j - (I_x' + I_x'')$  показывает, на сколько уменьшилась проходящая интенсивность из-за рассеяния. (Поглощение ввиду относительной малости не учитывается). Тогда откорректированное на деполяризованную составляющую значение интенсивности при скрещенных поля-

роидах:

$$I_x = I_x' \frac{I_x^n + I_n^n}{I_x' + I_n'} - I_g$$

Соответственно, проходящая откорректированная интенсивность

$$I_0 = (I_x^n + I_n^n) - 2I_g,$$

а светопропускание

$$\bar{J}_x = I_x / I_0$$

Максимальная ошибка при определении светопропускания  $\pm 0,07$ . Далее проводится сглаживание экспериментальных данных.

Из физических соображений видно, что зависимость светопропускания от толщины является некоторой гладкой функцией  $\bar{J}_x'(d)$ . Но экспериментальные данные (точки) светопропускания  $\bar{J}_x(d)$  представляют собой в определенном смысле случайные величины у различных образцов и содержат лишь ограниченную информацию, которую можно использовать для оценки  $\bar{J}_x'(d)$  [9]. Поэтому используется аппроксимирующая функция в виде полинома. Причем, как правило, обычно существует критическое значение  $S$  степени полинома - когда дальнейшее увеличение степени;  $(S+1)$ , с одной стороны, незначительно улучшит согласие с экспериментальными точками, но при этом неизбежно получится худшее согласие с истинной функцией  $\bar{J}_x'(d)$ , которую пытаемся оценить.

На рис. 7 показано сглаживание двадцати экспериментальных точек полиномами второй, третьей и четвертой степени. Как следует из формы кривых, полином первой степени не пригоден, а полином четвертой степени слишком чувствителен к случайным ошибкам экспериментальных точек. Как следует из таблицы I, коэффициенты при третьей степени оказались мало значащими. Поэтому в качестве наилучшей оценки было принято выражение:

$$\bar{J}_x^c(d) = a_1 + a_2 d + a_3 d^2$$

Среднеквадратичная ошибка, определенная по разбросу экспериментальных данных, составляет 0.04. Это согласуется с ранее упомянутой оценкой точности измерения  $\bar{J}_x$ . При

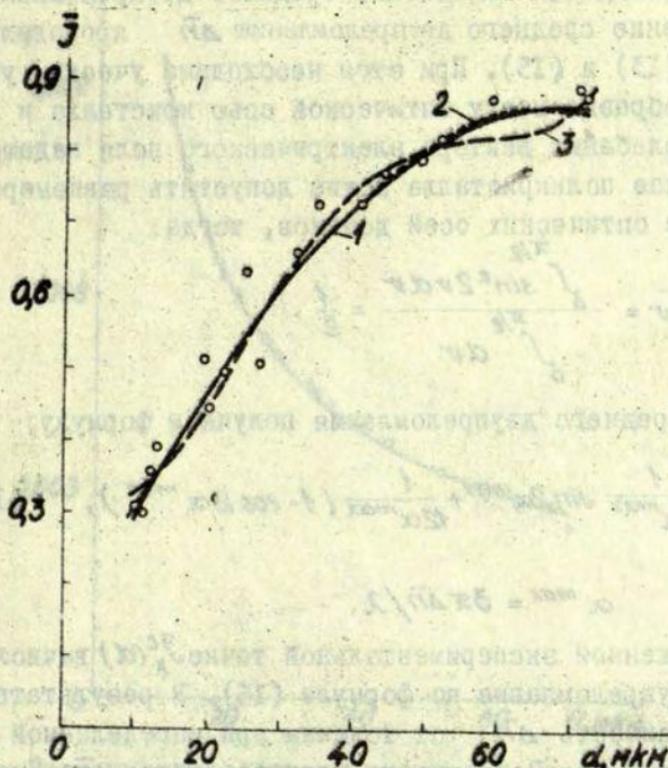


Рис. 7. Сглаживание экспериментальных точек светопропускания  $\bar{J}_x$  полиномом второй (кривая 2), третьей (кривая 2) и четвертой (кривая 3) степени.

дальнейших вычислениях используются сглаженные точки  $\bar{J}_x^c$ . Их среднеквадратичная ошибка [6] равна 0.01 (1-3% в зависимости от величины  $\alpha$ ).

Таблица I

Сте- пень поли- нома	Коэффициенты полинома				
	$a_1, 10^{-2}$	$a_2, 10^{-2}$	$a_3, 10^{-4}$	$a_4, 10^{-6}$	$a_5, 10^{-6}$
2	9,141	2,212	-1,566	-	-
3	1,071	2,041	-1073	0,4067	-
4	3,524	1,680	16,72	51,78	2,051

Далее проводится вычисление среднего двупреломления.

Определение среднего двупреломления  $\Delta\bar{n}$  проводилось по формулам (13) и (15). При этом необходимо учесть угол в плоскости образца между оптической осью кристалла и направлением колебания вектора электрического поля падающей волны. В случае поликристалла можно допустить равномерное распределение оптических осей доменов, тогда:

$$\overline{\sin^2 2v} = \frac{\int_0^{\pi/2} \sin^2 2v dv}{\int_0^{\pi/2} dv} = \frac{1}{2}.$$

Для расчета среднего двупреломления получаем формулу:

$$2\bar{J}_x = \frac{1}{2} - \frac{1}{3\alpha^{\max}} \sin 2\alpha^{\max} + \frac{1}{12\alpha^{\max}} (1 - \cos 2\alpha^{\max}), \quad (16)$$

где

$$\alpha^{\max} = 3\pi \Delta\bar{n} / \lambda.$$

В каждой сглаженной экспериментальной точке  $\bar{J}_x^c(d)$  вычисляем среднее двупреломление по формуле (16). В результате получаем зависимость  $\Delta\bar{n}$  от толщины при определенной температуре (рис.8). Погрешность в определении  $\Delta\bar{n}$  порядка 1,5-2%.

Полученные итерационным методом точки  $\Delta\bar{n}(d)$  [7] аппроксимируются эмпирической формулой (8). Для удобства расчета преобразуем формулу (8) следующим образом:

$$\Delta\bar{n} = \frac{c_1 + c_2 d}{1 + c_3 d},$$

где

$$c_1 = \Delta n, \quad c_2 = \Delta n \beta / 2d_0, \quad c_3 = 1/2d_0.$$

Эмпирическая дробно-линейная кривая хорошо аппроксимирует точки  $\Delta n(d)$  (рис.8). Это свидетельствует в пользу того, что интерпретация полученного результата поляризационно-оптическим методом на оптически неоднородном образце в основном правильна, то есть взаимная компенсация оптической разности хода в доменах прямо пропорциональна толщине образца.

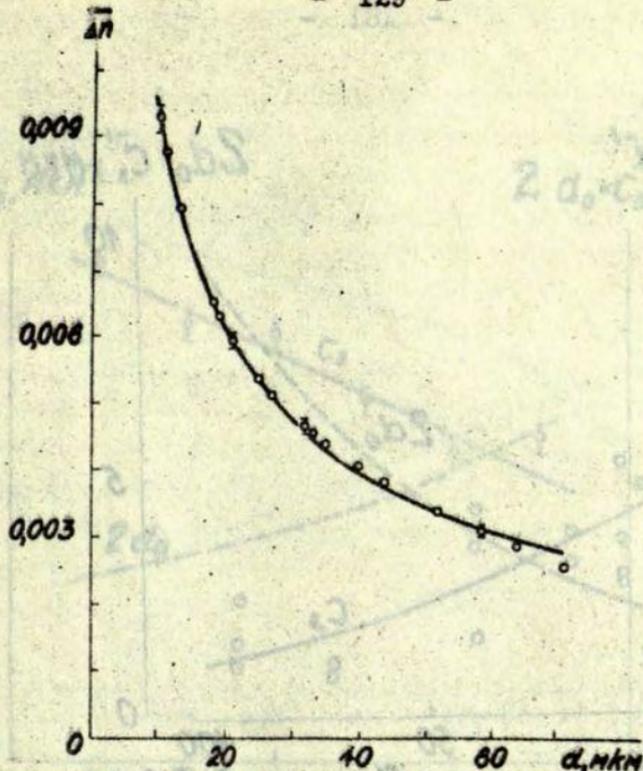


Рис.8. Зависимость среднего двупреломления от толщины.

В результате аппроксимации получаем  $\Delta n$ ,  $\alpha_0$ ,  $\beta$ . Среднеквадратичная ошибка  $\Delta n$ ,  $\alpha_0$  порядка 4%, а для  $\beta$  - 6%. Вычисленное значение  $\alpha_0$  не является размером отдельного домена, а некоторым средним от суммы одинаково ориентированных доменов в отдельных столбцах. При усреднении учитывается статистический вес столбца (вклад столбика в светопропускание). Для вычисления средних размеров самих доменов из величины  $\alpha_0$  необходимо привлечь дополнительные данные. Однако изменение  $\alpha_0$  в зависимости от температуры и состава качественно характеризует изменение величины доменов (рис.9,10). Величина  $\beta$  слабо зависит от температуры и состава (рис.11).

Вычисление двупреломления вещества  $\Delta n$  проводится при температурах, при которых не проявляется влияние близости фазового перехода (размытие, сдвиг температуры

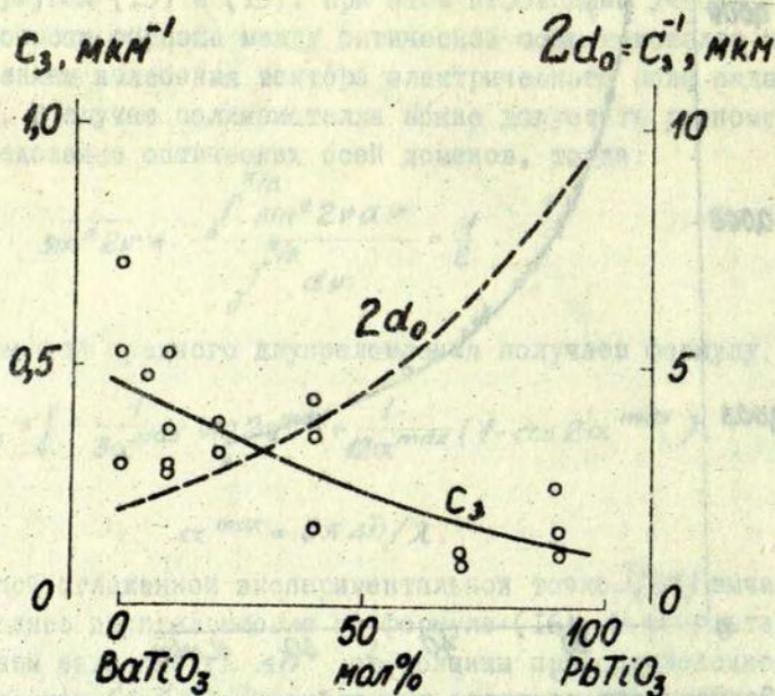


Рис.9. Концентрационная зависимость коэффициентов  $c_3$  и  $d_0$ .

Точки - экспериментальные значения  $c_3$ .

перехода в тонких образцах). Для нахождения всей температурной зависимости используется зависимость светопропускания от температуры при некоторой толщине  $\alpha$ , где слабо выражено размытие фазового перехода и ещё не нарушается условие (I4). Из кривой светопропускания с учетом уменьшения проходящей интенсивности света и деполаризованной составляющей из-за рассеяния на неоднородностях, свойства которых не зависят от температуры, по формуле (I6) вычислим  $\Delta \bar{n}_c^{max}(T)$ . При выполнении условия (I4):

$$\Delta \bar{n}_c^{max}(T) \sim \Delta n(T).$$

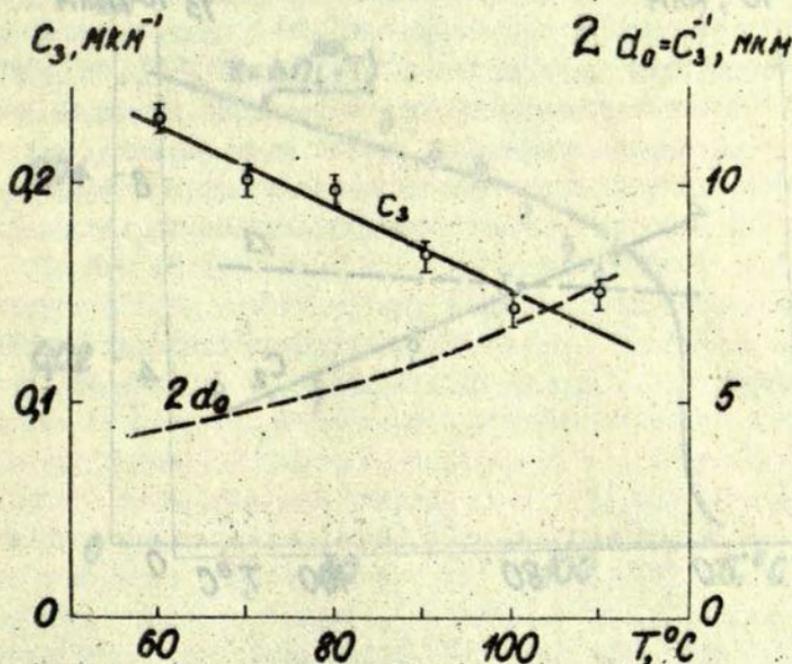


Рис.10. Температурные зависимости коэффициентов  $c_3$  и  $d_0$ .  
Точки - экспериментальные значения  $c_3$ .

Это подтверждается при сравнении тетрагональности ячейки и  $\Delta \bar{n}_c^{\max}$  [4,9]. Оказывается, что

$$\Delta \bar{n}_c^{\max}(T) \sim \left( \frac{x(T)}{y(T)} - 1 \right),$$

где  $x$  и  $y$  - параметры элементарной ячейки.

Кривую  $\Delta \bar{n}_c^{\max}$ , умноженную на некоторую постоянную, проводим так, чтобы сумма квадратов отклонений точек  $\Delta n(T)$  от кривой была наименьшей.

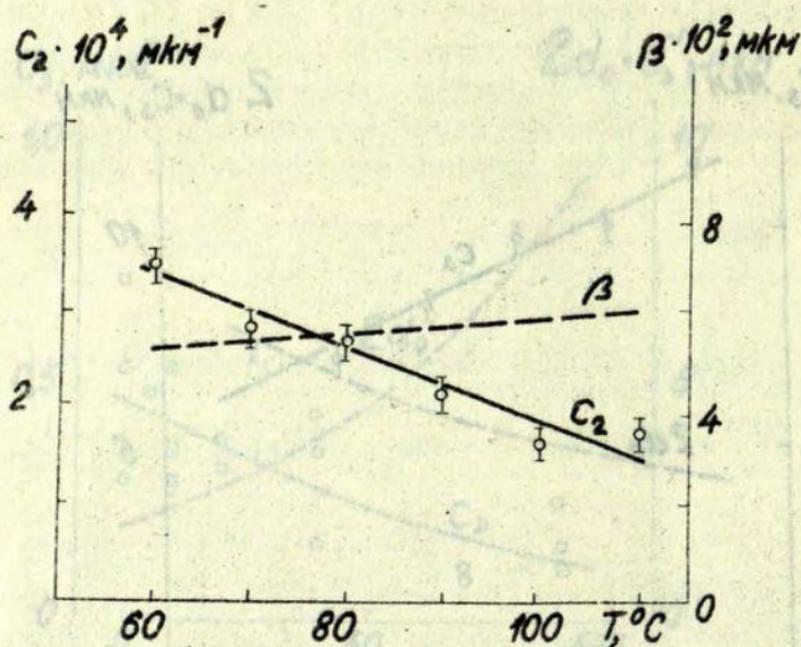


Рис. II. Температурные зависимости коэффициентов  $c_2$  и  $\beta$ . Точки — экспериментальные значения  $c_2$ .

Полученные отдельные точки двупреломления  $\Delta n(T)$  в пределах максимальной ошибки ложатся на кривую  $\Delta \bar{n}^{\max}(T)$  (рис. I2).

Обсудим полученные результаты.

В случае поликристаллического титаната бария по вышеописанному методу получаем  $\Delta n = 0,040$  при  $75^{\circ}\text{C}$  ( $50^{\circ}\text{C}$  ниже температуры Кюри) и  $\lambda = 660 \text{ нм}$ . Величина средней квадратичной ошибки при определении двупреломления не выше 0,001. Литературные данные относительно величины двупреломления можно разделить на три группы (данные экстраполировались на вышеуказанные условия):

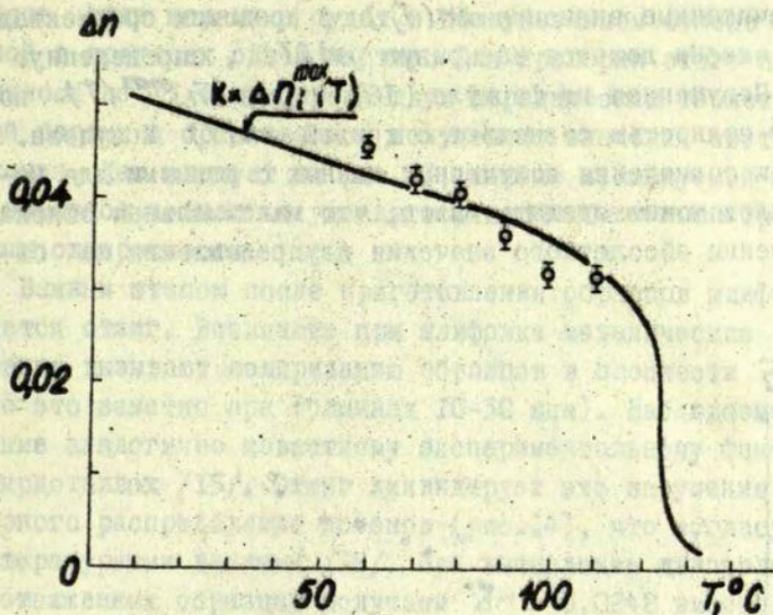


Рис. 12. Температурная зависимость спонтанного дупреломления для  $\text{BaTiO}_3$ .

1. Желудев /11/, Мейергофер /12/ (данные Мейергофера расположены на дисперсионной кривой, полученной Желудевым) получили  $\Delta n = 0,048$ .

2. Форсберг /10/, Джонсон /13/ получили  $\Delta n = 0,036$ .

3. Вемпл /14/ на выращенных из расплава  $\text{BaTiO}_3$  получил (вышеуказанные авторы исследовали монокристаллы, выращенные из раствора)  $\Delta n = 0,042$ .

Хотя полученное значение дупреломления для поликристалла не противоречит вышеуказанным данным по монокристаллам, сравнить их трудно из-за значительного разброса. Причиной разброса данных для монокристаллов, очевидно, является их различная химическая чистота. Наиболее высокой чистотой обладают кристаллы, выращенные из расплава.

Поликристалл, полученный по керамической технологии, также является продуктом химически высокочистых исходных окислов, хотя и имеет некоторую неоднородность состава.

Рассчитанные значения  $\Delta n(T_j)$  в пределах среднеквадратичной ошибки ложатся на кривую  $\Delta n(T)$ , определенную Вемплом. Полученная по формуле (16) кривая  $\Delta \bar{n}_c^{max}(T)$  по характеру полностью совпадает с кривой  $\Delta n(T)$  Желудева. По степени совпадения полученных данных с данными для монокристаллов можно сделать вывод, что максимальная ошибка в определении абсолютного значения двупреломления не более 15%.

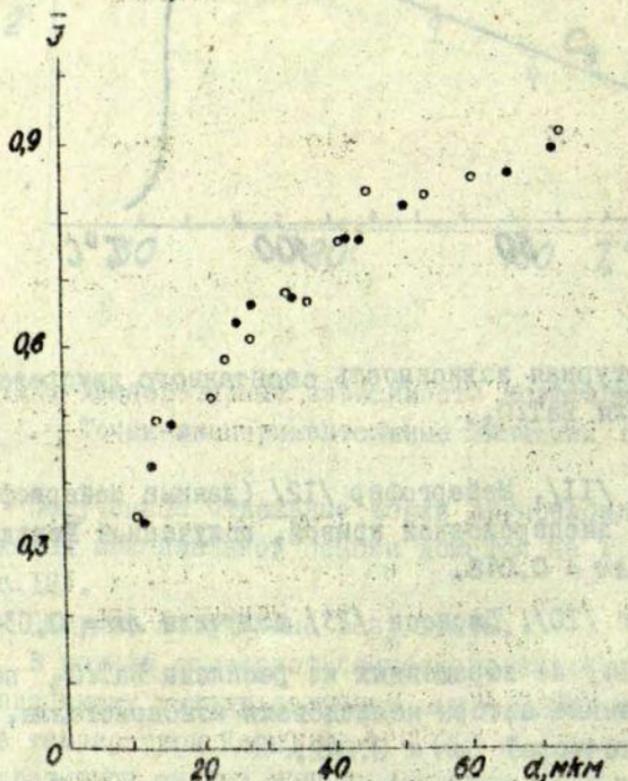


Рис. 13. Зависимость светопропускания  $J_x$  от толщины для двух (• и ○) серий образцов.

Предложенный метод можно с успехом использовать лишь в том случае, если все исследуемые образцы (порядка 20) будут иметь аналогичную структуру зерен и величину доменов. То есть если керамика будет в вышеуказанном смысле однородной в пределах одной партии. Для проверки этого готовилось по 15 образцов из двух керамических таблеток одной партии и сравнивались полученные значения светопропускания. Как следует из рис. 13, данные исследуемой партии образцов полностью удовлетворяют предъявленным требованиям однородности.

Важным этапом после приготовления образцов шлифовкой является отжиг. Возникшие при шлифовке механические напряжения вызывают поляризацию образцов в плоскости (особенно это заметно при толщинах 10-30 мкм). Наблюдаемое явление аналогично известному экспериментальному факту в монокристаллах /15/. Отжиг ликвидирует это нарушение равномерного распределения доменов (рис. 14), что согласуется с литературными данными /16/. При вычислении двупреломления отоженных образцов получаем  $\Delta n = 0,0242$  вместо  $\Delta n = 0,0486$  для неотоженных. Характерно, что значение  $\Delta n$  уменьшалось ровно в два раза. Это указывает, что поляризация в плоскости образца близка к полной.

Метод требует применения весьма тонких образцов до 10 мкм. Образцы готовятся шлифовкой. Поэтому образуется некоторый нарушенный поверхностный слой. Микроцарапины и дефекты вызывают измельчение доменной структуры. Об этом свидетельствует появление сильного рассеяния света в поверхностном слое: составляющая, зависящая от температуры, не стремится к нулю при уменьшении толщины.

Как следует из работы /17/, средняя глубина нарушений приблизительно равна размеру зерен шлифовального порошка при последней обработке поверхности. В нашем случае это порядка 1 мкм. Измельченная доменная структура в поверхностном слое создает высокую степень взаимной компенсации разницы оптической разности хода. Поэтому слой не даёт ощутимого вклада в среднее двупреломление образца. Вследствие этого необходимо учитывать толщину поверхностного слоя при расчетах двупреломления. Неучет суммарной

толщины слоев в два микрона снижает полученный результат на 30-40%. Значительное влияние этой трудно учитываемой, систематической ошибки осложняет повышение абсолютной точности метода.

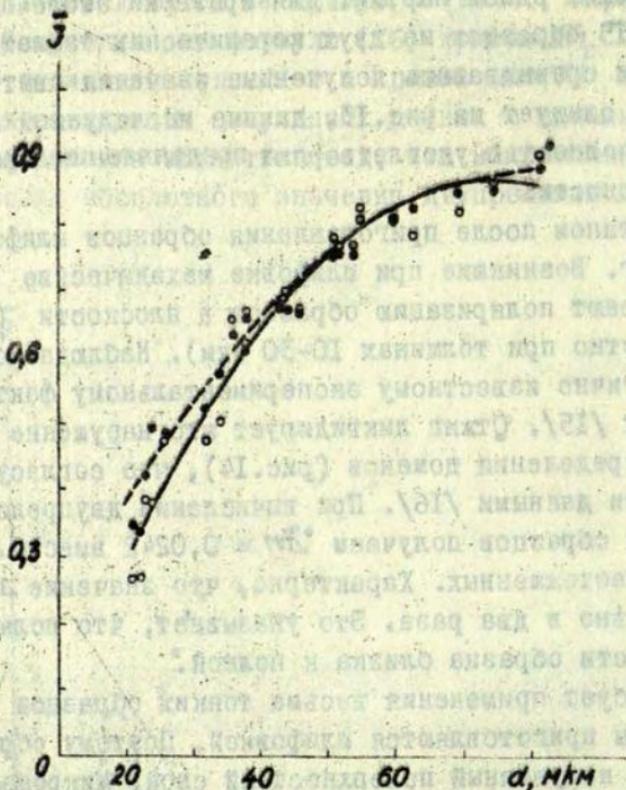


Рис. 14. Влияние отжига на зависимость светопропускания  $\bar{J}_x^c$  от толщины  $\alpha$ .

При измерении двупреломления на более коротких волнах (менее 660 нм) значительно возрастает рассеяние света. Здесь уже необходимо учитывать деполяризацию света при рассеянии на доменных стенках в сегнетофазе.

#### Выводы

В настоящей стадии разработки предложенный метод позволяет вычислить абсолютное значение двупреломления с погрешностью не ниже 15% для длин волн порядка 660 нм.

Литература

- I. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пысынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., "Наука", 1971, 475 с.
2. Шиголов В.М. Математическая обработка наблюдений. М., "Наука", 1969, 344 с.
3. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике. М., "Наука", 1965, 608 с.
4. Сонин А.С., Василевская А.С. Электрооптические кристаллы. М., Атомиздат, 1971, 326 с.
5. Шамбуров В.А. Исследование электрооптического эффекта на оптически неоднородных образцах кристаллов. - "Кристаллография", 1969, т.14, вып.6, с.1009-1015.
6. Ludwig R. Methoden der Fehler und Ausgleichsrechnung. Berlin, DVW, 1969, 360 с.
7. Fletcher R., Powel M.J.O. A Rapidly Convergent Descent Method for Minimization. - "The Computer Journal", 1963, v.6, No.2, p.163-168.
8. Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами. М., ИЛ, 1961, 536 с.
9. Худсон Д. Статистика для физиков. М., "Мир", 1970, 296 с.
10. Forsberg P.W. Jr. Domain Structures and Phase Transition in Barium Titanate. - "Phys.Rev.", 1949, v.76, No.8.
11. Желудев И.С., Сидненко Е.В., Теплякова С.И. Спонтанный электрооптический эффект в тетрагональном  $BaTiO_3$ . - "Кристаллография", 1967, т.12, вып.4, с.604-606.
12. Meyerhofer D. Transition to the Ferroelectric State in Barium Titanate. - "Phys.Rev.", 1958, v.112, p.413-423.
13. Johnston A.R. Dispersion of electro-optic effect in  $BaTiO_3$ . - "J. Appl. Phys.", 1971, v.42, No.9, p.3501-3507.
14. Wemple S.H., Didomenico E.M., Combibel I. Dielectric and optical properties of melt-grown  $BaTiO_3$ . - "J. Chem. Solids", 1968, v.29, p.1979-1803.
15. Гуенок Е.П., Кудзин А.Ю., Левинко С.Ф. Дефекты и доменная структура монокристаллов  $BaTiO_3$ . - "Известия АН СССР, сер. физич.", 1969, т.33, № 2, с.379-384.

16. Land O.E., Thacher P.D. Ferroelectric Ceramic Electrooptic Material and Devics. - "Proc.IEEE", 1969, v.57, p.751-768.
17. Lane R., Brown K.R. The piezoelectric, pyroelectric and dielectric properties of thin ceramic elements.- "Trans. and J.Brit.Ceram.Soc.", 1974, v.73, No.3, p.65-71.

А.Э.Брант, И.Л.Попова, Л.Л.Пелекис

ПРИМЕНЕНИЕ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА  
ДЛЯ КОНТРОЛЯ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА  
И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В СЫНТЕТОКЕРАМИКЕ

Нейтронно-активационный анализ - ядернофизический метод определения элементного состава веществ и материалов с использованием искусственной радиоактивности, создаваемой в реакциях на нейтронах.

Качественное определение элемента проводится идентификацией радиоизотопа по виду и спектру излучения, периоду полураспада и другим характеристикам. Наиболее часто активационный анализ осуществляется по спектрам  $\gamma$ -излучения, которые являются дискретными спектрами с характерными линиями для радиоизотопа  $\gamma$ -излучателя.

Количественное определение элемента проводится по величине активности /интенсивности излучения/ соответствующего радиоизотопа. Обычно используют относительный метод - сравнивают интенсивности линий в  $\gamma$ -спектрах образца и эталона /известное количество определяемого элемента/. Массу определяемого элемента в образце находят по формуле:

$$m_{обр} = \frac{N_{обр}}{N_{эт}} \cdot m_{эт} ; \quad (I)$$

где  $m_{обр}$ ,  $m_{эт}$  - масса определяемого элемента в образце и эталоне;  $N_{обр}$ ,  $N_{эт}$  - число импульсов в аналитических линиях  $\gamma$ -спектрах образца и эталона.

Формула справедлива, если условия облучения и измерения исследуемого образца и эталона строго одинаковы /идентичны/.

Высокая чувствительность, сравнительная простота и возможность проведения анализа без разрушения образца делают активационный анализ перспективным аналитическим методом как для определения малых количеств примесей, так и для определения основного элементного состава, т.е. для решения тех аналитических задач, которые интересны для сегнетокерамики при изучении влияния её химического состава на электрофизические свойства.

С точки зрения химического состава на свойства сегнетоэлектрической керамики влияют:

1/ посторонние примеси,

2/ отклонение концентрации основных элементов от стехиометрического состава.

Примеси в керамике обусловлены наличием примесей в исходных веществах, загрязнением посторонними веществами в процессе изготовления конечного продукта /например, при помоле материала/.

В.М.Клепкий /1/, В.В.Климов и др. /2/, анализируя исходные вещества для производства керамики  $Pb_{0,6}Ba_{0,4}/Nb_2O_5$  отмечают, что  $Nb_2O_5$  /РЭТУ н. 675-6I, очищенный путем ионного обмена/ содержит определенное количество Ta, и, кроме того, свойства этой керамики зависят от колебания содержания Р и F в различных партиях  $Nb_2O_5$ . В справочниках /3,4/ даны результаты спектрального анализа пентаоксида ниобия и указано, что высшая граница содержания Ta в  $Nb_2O_5$  может достигать 0,5%. С целью определения влияния фтора на свойства керамики был проведен эксперимент: в керамику добавлялось известное количество фтора и была получена, представленная на рис.1/1/, зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от концентрации фтора. Физическая природа этих фактов ещё неясна. В /3,4/ указано, что содержание F в  $Nb_2O_5$  может достигать 0,2%. Для керамики типа  $Pb_3(Mg,Zr)Nb_2O_9$ , куда также входит  $Nb_2O_5$  /о.ч. 7/3 МРТУ-6-09-6702-70/, подобные данные не известны.

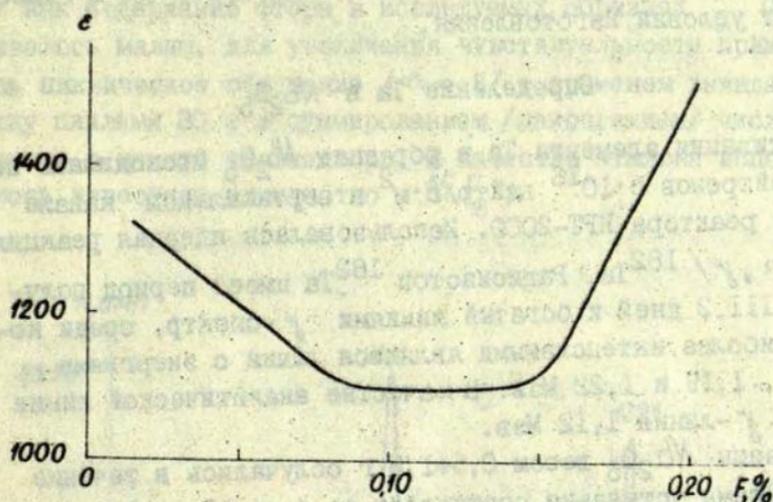


Рис.1. Зависимость диэлектрической проницаемости от концентрации фтора в керамике /1/.

По данным /5/ диэлектрические свойства ухудшаются, если в шихту попадают примеси  $K$ ,  $Na$ ,  $Fe$ ,  $Si$ ,  $Al$ ,  $Mn$  и др. Многие из этих элементов входят в состав яшмы, которая является материалом шаровых мельниц, служащих для помола шихты и синтезированной массы.

При изготовлении сегнетокерамики  $Pb_3/Mg_{0,6}Zn_{0,4}/Nb_2O_9$  /сокращенное обозначение PMZN-60/ возможны потери отдельных макрокомпонентов, которые приводят к нарушению заданного стехиометрического состава и влияют на электрофизические свойства материала.

Учитывая сказанное, в работе были поставлены следующие задачи:

1/ определить содержание  $F$  и  $Ta$  в  $Nb_2O_5$ /о.ч.7-3 МРТУ -6-09-6702-70/, который является исходным веществом для получения керамики PMZN-60;

2/ исследовать, какие элементы можно обнаружить в яшме при помощи нейтронно-активационного анализа;

3/ проконтролировать изменение содержания основных элементов Pb, Zn, Mg, Nb и O в керамике PMZN-60 в зависимости от условий изготовления.

### Определение Ta в $Nb_2O_5$

Активация элемента Ta в образцах  $Nb_2O_5$  проводилась потоком нейтронов  $5 \cdot 10^{16}$  нейтр/с·м<sup>2</sup> в вертикальном канале ядерного реактора ИРТ-2000. Использовалась ядерная реакция  $^{181}\text{Ta} / n, \gamma / ^{182}\text{Ta}$ . Радиоизотоп  $^{182}\text{Ta}$  имеет период полураспада 111,2 дней и богатый линиями  $\gamma$ -спектр, среди которых наиболее интенсивными являются линии с энергиями 1,12 Мэв, 1,19 и 1,22 Мэв. В качестве аналитической линии выбрана  $\gamma$ -линия 1,12 Мэв.

Образцы  $Nb_2O_5$  весом 0,5+1,5 г облучались в течение 1 часа. Время остывания составляло от 4 до 10 дней.

Измерение проводилось на полупроводниковом спектрометре с  $\text{Ge(Li)}$  детектором /объем 45 см<sup>3</sup>/ и 800-канальным амплитудным анализатором. В качестве эталона использовалось известное количество металлического тантала. Участок  $\gamma$ -спектра образца и эталона Ta показан на рис.2. Сравнивая интенсивности аналитических линий в обоих спектрах, установлено, что концентрация Ta в исходном веществе  $Nb_2O_5$  /о.ч. 7-3 МРТУ-6-09-6702-70/ составляет  $5,0 \pm 0,3 / \cdot 10^{-3} \%$ . Порог определения тантала в данных условиях составляет  $4 \cdot 10^{-5} \%$ .

### Определение F в $Nb_2O_5$

Исследуемый образец  $Nb_2O_5$  / ~ 1 г/ облучался в нейтронном потоке  $4 \cdot 10^{16}$  нейтр/с·м<sup>2</sup>. В результате ядерной реакции  $^{19}\text{F} (n, \gamma) ^{20}\text{F}$  полученный радиоизотоп  $^{20}\text{F}$  имеет период полураспада  $T_{1/2} = 11,5$  с и интенсивную линию в  $\gamma$ -спектре с энергией  $E = 1633$  кэв, по которой проводился анализ. Временной режим, учитывая малый период полураспада и при-

сутствие больших радиоактивностей мешающих элементов, определён экспериментально:  $t_{\text{обл}} = 5 \text{ с}$ ,  $t_{\text{ост}} = 5 \text{ с}$ ,  $t_{\text{изм}} = 20 \text{ с}$ .  
 Так как содержание фтора в исследуемых образцах  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  оказалось малым, для увеличения чувствительности применялось циклическое облучение  $n = 5$  с временем выжидания между циклами 30 с и суммированием /накоплением/ числа импульсов в памяти анализатора. В качестве эталона использовалось известное количество  $\text{NiF}_2$ .

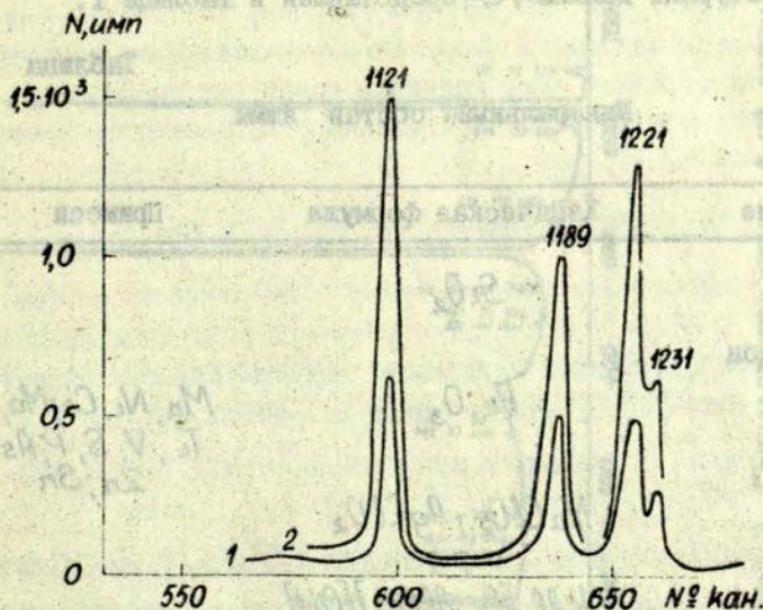


Рис.2. Гамма-спектры образца  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  /1/ и эталона Ta /2/ в интервале энергий 1000-1300 кэв.

Измерение  $\gamma$ -спектров проводилось на сцинтилляционном спектрометре с кристаллом  $\text{NaI(Tl)}$  диаметром 40 мм, высотой 50 мм и амплитудным анализатором АИ-256.

Установлено, что в данном  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  содержание фтора  $\leq 1 \cdot 10^{-3} \%$  /верхняя граница/.

В заключение следует отметить, что инструментальные нейтронно-активационные методики определения Ta и F в пентаокси ниобия позволяют без разрушения образца провести определения Ta и F при их содержании больше  $4 \cdot 10^{-5} \%$  и  $1 \cdot 10^{-3} \%$  соответственно.

Качественный нейтронно-активационный анализ яшмы

Качественный минеральный и элементарный состав яшмы из литературных данных /6/ представлен в таблице I.

Таблица I

Минеральный состав яшмы

Название	Химическая формула	Примеси
Кварц	$SiO_2$	
Кальцедон		
Хематит	$Fe_2O_3$	Mn, Ni, Co, Mo, Ti, V, S, P, As, Zn, Sn
Хлорит	$NaClO_2, AgClO_2$ и т.д.	
Слюда	$KAl_2[Si_3AlO_{10}][OH]$	
Пирит	$FeS_2$	
Кальцит	$CaCO_3$	
Апатит	$Ca_5F(PO_4)_3$ ; $Ca_{10}R_2(PO_4)_6$	R-Cl или F
Родохрозит	$MnCO_2$	
Родонит	$MnSiO_3$	Fe, Ni, Co

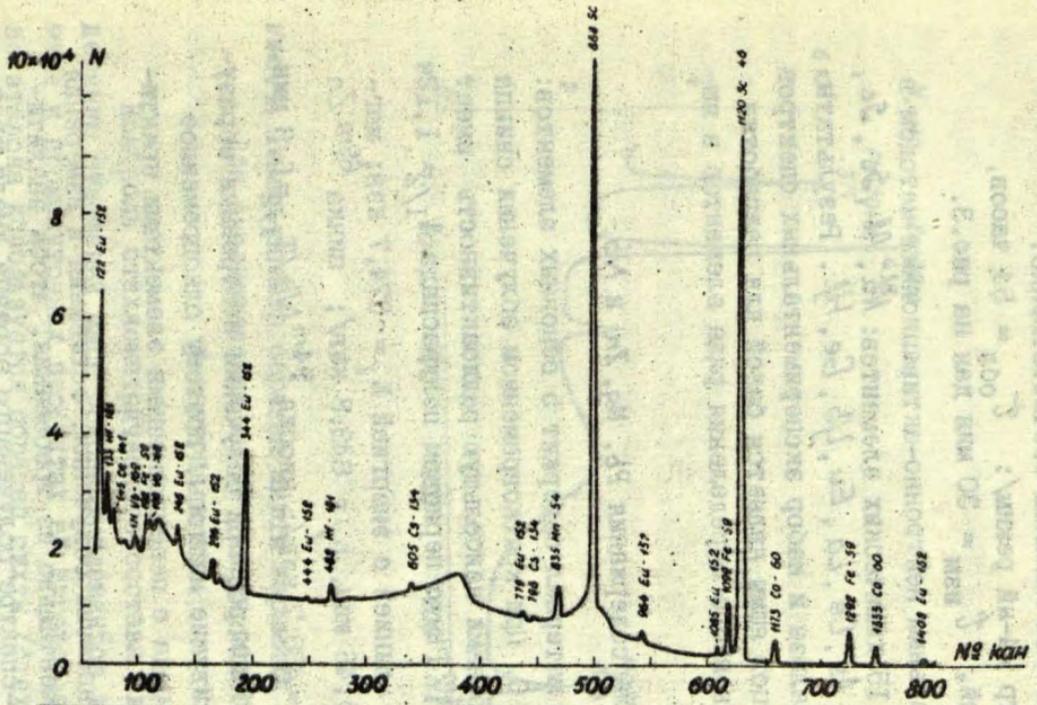


Рис. 3. Гамма-спектр яшмы, 4-ый режим.

В работе применялись 4 режима, чтобы можно было проводить анализ по радиоизотопам в интервале периодов полураспада от несколько минут до 10 лет. Спектры измерялись на полупроводниковых  $Ge(Li)$  спектрометрах с объёмами детекторов  $7\text{ см}^3$  и  $45\text{ см}^3$  и амплитудными анализаторами 256- и 800-каналов соответственно.

Гамма-спектр /4-ый режим/:  $t_{\text{обл}} = 54$  часов,  
 $t_{\text{ост}} = 112$  дней,  $t_{\text{изм}} = 30$  мин дан на рис.3.

Инструментальным нейтронно-активационным методом в яшме обнаружено 15 химических элементов:  $Na, Al, Si, Se, Ti, Mn, Fe, Co, As, Cs, La, Eu, Yb, Ge, Hf$ . Результаты качественного анализа и набор экспериментальных спектров облученных образцов яшмы является базой для разработки методов количественного определения ряда элементов в яшме и керамике.

#### Контроль содержания $Pb, Mg, Zn$ и $Nb$

Исследуемый материал содержит 5 основных элементов:  $Pb, Mg, Zn, Nb$  и  $O$ . При кратковременном облучении свинца реакторными нейтронами наибольшую радиоактивность имеет изомер свинца  $^{204m}Pb$  с периодом полураспада  $T_{1/2} 1,124$  и интенсивной  $\gamma$ -линией с энергией  $E_{\gamma} = 374,7$  кэв; магния  $^{27}Mg$  / $T_{1/2} 9,46$  мин,  $E_{\gamma} = 843,8$  кэв/; цинка  $^{69m}Zn$  / $T_{1/2} 13,9$  ч,  $E_{\gamma} = 438,7$  кэв/; ниобия  $^{94m}Nb$  / $T_{1/2} 6,3$  мин,  $E_{\gamma} = 871,1$  кэв/. Кислород при облучении нейтронами образует очень короткоживущие изотопы, поэтому одновременное определение кислорода с перечисленными элементами практически невозможно.

Оптимальные времена облучения, остывания и измерения подобраны экспериментально из требования, чтобы аналитические линии в  $\gamma$ -спектре облученного образца имели сравнимые интенсивности, что даёт возможность одновременно определять 4 элемента / $Pb, Mg, Zn$  и  $Nb$ / в образце. В работе использованы:  $t_{\text{обл}} = 3$  мин,  $t_{\text{ост}} = 27$  мин,  $t_{\text{изм}} = 15$  мин.

Для активации использован поток нейтронов плотности  $4 \cdot 10^{16}$  нейтр/с·м<sup>2</sup>. Изменение  $\gamma$ -спектров проведено на полупроводниковом спектрометре с  $Ge(Li)$  детектором объёмом 7 см<sup>3</sup> и многоканальным анализатором АИ-256. На рис. 4 дан  $\gamma$ -спектр образца шихты керамики PMZN-60.

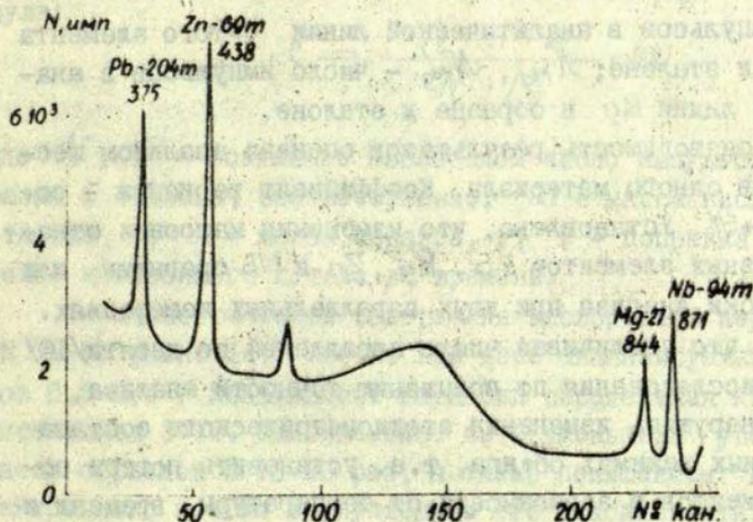


Рис. 4. Гамма-спектр образца шихты керамики PMZN-60.

Для аналитических линий указан радиоизотоп и энергия в кэВ.

Контроль стехиометрического состава сводится к определению отношений масс основных элементов в сегнетокерамике и промежуточных продуктах её изготовления. В качестве эталона используется образец шихты /стехиометрический состав/, для которого массовые отношения основных элементов, например, относительно массы Mg, известны:

$$1 \cdot \frac{m_{Zn}}{m_{Mg}} : \frac{m_{Nb}}{m_{Mg}} : \frac{m_{Pb}}{m_{Mg}} = 1 : 1,79 : 12,75 : 42,57 \quad (2)$$

При идентичных условиях облучения и измерения образцов и эталонов отношения элементов в образце  $a_i = \frac{m_i}{m_{Mg}}$  определяются по формуле:

$$a_i = a'_i \cdot \frac{N_i / N_{Mg}}{N'_i / N'_{Mg}} ; \quad (3)$$

где  $a'_i = \frac{m_i}{m_{Mg}}$ , т.е. отношение масс в эталоне;  $N_i, N'_i$

- число импульсов в аналитической линии  $i$ -того элемента в образце и эталоне;  $N_{Mg}, N'_{Mg}$  - число импульсов в аналитической линии Mg в образце и эталоне.

Воспроизводимость результатов оценена анализом шести образцов одного материала. Коэффициент вариации составляет 2+5%. Установлено, что изменения массовых отношений основных элементов Pb, Mg, Zn и Nb сравнимы или меньше ошибки анализа при двух параллельных измерениях. Ожидается, что увеличивая число параллелей до десяти/10/ и проводя исследования по повышению точности анализа, удастся обнаружить изменения стехиометрического состава при отдельных режимах обжига, т.е. установить потери основных элементов в зависимости от температуры, времени и других условий обжига.

#### Определение кислорода

Для определения кислорода в сегнетокерамике использовались быстрые нейтроны, получаемые на нейтронном генераторе НГ-2000. Образующийся из кислорода по реакции  $n, p/$  радиоизотоп  $^{16}N$   $/T_{1/2} 7,35$  с/ испускает  $\gamma$ -излучение с энергиями 6,13; 6,91 и 7,12 Мэв. Так как изотопы со столь высокими энергиями  $\gamma$ -излучения крайне редки, селективное определение кислорода основано на исключении регистрации  $\gamma$ -излучения с энергиями меньше 3-4 Мэв при помощи порогового амплитудного дискриминатора. Регистрация  $\gamma$ -излучения проводилась сцинтилляционным детектором  $NaI(Tl)$  диаметром 63 мм и высотой 63 мм.

В качестве эталона сравнения использовалась навеска окиси цинка. Время облучения  $t_{\text{обл}} = 30$  с,  $t_{\text{ост}} = 3$  с,  $t_{\text{изм}} = 17$  с. В случае малого количества кислорода в образце /при малой концентрации кислорода или малой массе образца/ использовался циклический режим - многократный /до  $n = 12$ / анализ с суммированием импульсов по всем циклам. Время выжидания между циклами 10 с.

Концентрация кислорода /вес. %/ определялась по формуле:

$$c = \frac{N \cdot m' \cdot k}{N' \cdot M} \cdot 100 ; \quad (4)$$

где  $N, N'$  - созданное кислородом число импульсов от образца и эталона, соответственно;  $m'$  - масса кислорода в эталоне, г;  $M$  - масса образца, г;  $k$  - поправка на изменение нейтронного потока во времени.

Стехиометрическое содержание кислорода в керамике PMZN-60 равно 14,5 вес.%. При весе анализируемых образцов 0,3-0,5 г коэффициент вариации определения кислорода составляет 3-7%. Ошибка может быть уменьшена увеличением массы образцов в 10-20 раз, а также повышением величины нейтронного потока и улучшением его стабильности.

В заключение следует отметить:

1/ изменение стехиометрического состава в применяемом технологическом процессе по всем основным элементам не превышает 2-7%, что сравнимо с ошибкой анализа;

2/ для детального, точного изучения изменений стехиометрического состава при отдельных режимах обжига необходимо улучшить точность анализа /уменьшить относительную ошибку до примерно 1%/;

3/ предложенные нейтронно-активационные методики контроля основных элементов сегнетокерамики PMZN - 60 точно быстрые: время контроля 4 элементов в одном образце 1 час, анализ на кислород 12 мин /не считая подготовки образцов и проведения расчёта результата/.

Литература

1. Елецкий В.М., Ресина С.И., Горлач Р.Г. О влиянии примесей ниобия на параметры элементов из метано-батов свинца и бария. - В кн.: Пьезоэлектрические материалы и преобразователи, Ростов-на-Дону, изд-во Ростовского ун-та, 1971, с.128-136.
2. Климов В.В., Лимарь Г.Ф., Находкова Л.П., Титов В.А. Сырьё для сегнето- и пьезокерамики. - В кн.: Сегнетоэлектрики. Ростов-на-Дону, изд-во Ростовского ун-та, 1968, с.261-273.
3. Каталог хим.реактивов и высокочистых химических веществ. М., "Химия", 1971, 647 с.
4. Справочник по цветным и редким металлам и их содержаниям, применимым в лабораторной практике. М., Госхимиздат, 1962, 627 с.
5. Глозман И.А. Пьезокерамика. М., "Энергия", 1972, с.176-288.
6. Краткая химическая энциклопедия. М., "Сов.энциклопедия", 1964, 557 с.

Э.Х.Пуриныш

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Общие принципы исследования электромеханических  
свойств

Электромеханические свойства вещества характеризуются тензором деформации  $[r_{ij}]$  и тензором механического напряжения  $[t_{ij}]$ , с механической стороны, и электрическим полем  $E_i$  и поляризацией  $P_i$ , с электрической стороны, /рис.1/.

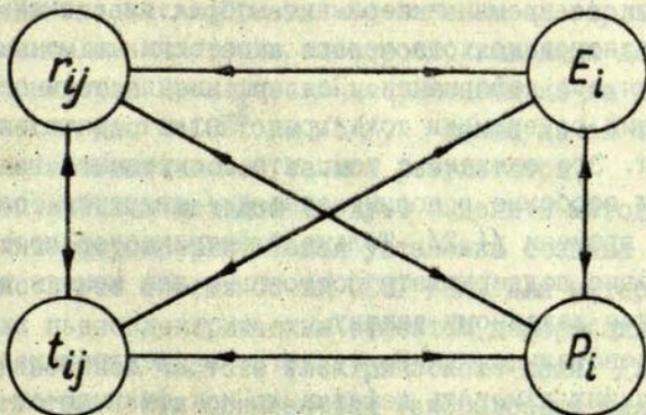


Рис.1. Схематическое изображение электромеханических характеристик.

Чтобы получить связь между механическим и электрическим состоянием образца, можно одновременно измерять любую из четырех пар величин  $/r, E ; r, P ; t, E ; t, P /$ , которые характеризуют обе стороны.

На практике в любом эксперименте обычно используют следующий приём: один из параметров задаётся, т. е. поддерживается постоянным /например, исследуя релаксационные явления/ или меняется по заданному закону, а другой параметр /иногда несколько/ измеряют как функцию первого. Рассмотрим возможности измерения одних интересующих нас параметров при заданных остальных.

Техника измерения малых деформаций /см. ниже/ позволяет их регистрировать с большой точностью и чувствительностью. До сих пор не созданы достаточно хорошие методы измерения механических напряжений при постоянной деформации. Измерение электрического поля и поляризации в настоящее время не составляет трудностей, по крайней мере, при электромеханических измерениях.

Иначе обстоит дело с поддержанием постоянства этих же величин во время эксперимента. Практически невозможно создать однородные, одномерные и постоянные механические напряжения при деформации. Поддержание постоянного уровня поляризации во времени тоже представляет значительные трудности. Это связано с тем, что поляризация в диэлектриках /и особенно в поликристаллах/ является сложной функцией времени /1,2/. Только электрическое поле относительно легко поддерживать постоянным или менять во времени по ранее заданному закону.

Следовательно, наиболее легко в электромеханических исследованиях измерять деформацию как функцию от внешнего электрического поля при постоянном механическом напряжении. Чтобы получить более полную информацию, целесообразно одновременно с деформацией регистрировать поляризацию образца.

Методика измерения поляризации сегнетоэлектрического твёрдого раствора была разработана в нашей лаборатории уже ранее /3,4/, поэтому далее более подробно рассмотрим известные методы измерения малых деформаций и оценим их применимость для измерения деформаций в СЭП во внешнем электрическом поле.

## Методы измерения малых деформаций

Вначале следует отметить, что для измерений деформаций во внешнем электрическом поле /особенно для измерения электрострикционных деформаций/ чувствительность установки должна достигать, по крайней мере,  $10^{-6}$  до  $10^{-8}$  см. Кроме того, установка должна иметь автоматическую запись измерений, необходимых для релаксационных исследований деформации. Это важно также для отделения механизмов межслоевой поляризации /2/.

Имеются следующие методы измерения малых деформаций:

- 1/ механические,
- 2/ оптико-механические,
- 3/ оптические,
- 4/ электрические.

Для измерения деформаций во внешнем электрическом поле /особенно для измерения электрострикционных деформаций/ первые два метода практически неприменимы из-за малой чувствительности /до  $2 \cdot 10^{-6}$  см /5//, также из-за трудностей реализации автоматической записи результатов.

Из оптических методов следует выделить метод модуляционной интерферометрии. Такая установка создана и действует в Институте физики СО АН СССР /6/. Для материалов, не обладающих пьезоэлектрическим эффектом, деформация измеряется на удвоенной частоте электрического поля. Для повышения чувствительности применяется узкополосный фильтр /с полосой 0,1 гц/ и специальный высокостабильный генератор возбуждения электрострикционных колебаний. Источником света служит гелий-неоновый лазер. Таким образом, достигнута чувствительность измерения перемещений до  $1 \cdot 10^{-9}$  см с точностью 5-8%. Однако необходимо отметить, что для достижения такой высокой чувствительности прибор работает только на одной частоте 1 кгц и невозможно использование временных зависимостей деформации.

В литературе имеются данные, что методом оптической интерферометрии может быть достигнута ещё большая чувстви-

тельность -  $10^{-12}$  см /7/, однако это требует стабилизации температуры механической части dilatометра с точностью  $10^{-6}$  °С.

Из электрических методов следует выделить методы измерения малых деформаций с помощью индуктивных и ёмкостных датчиков.

Особым преимуществом индуктивных датчиков является линейная зависимость между механическим смещением и выходным сигналом в широком интервале амплитуд. Легко реализовать автоматическую запись результатов. Однако максимальная чувствительность индуктивных датчиков достигает всего около  $10^{-7}$  см /8/.

Наиболее перспективным для измерения деформаций, по нашему мнению, является метод измерения с помощью ёмкостных датчиков. Различают четыре модификации этого метода.

1. Метод ёмкостного микрофона. На датчик подаётся постоянное электрическое поле  $U_0$  через сопротивление  $R_0$  /рис.2/. Изменение ёмкости датчика  $C_d$  вызывает появления напряжения  $\Delta U$  на входе предварительного усилителя,

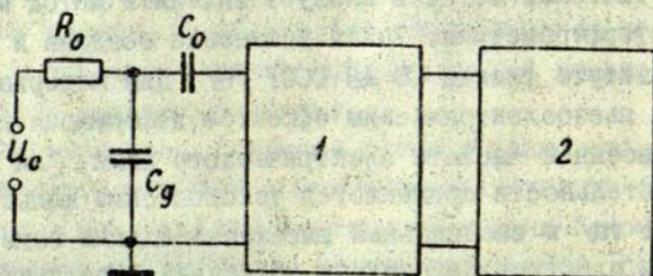


Рис.2. Блок-схема измерителя амплитуд деформаций методом ёмкостного микрофона: 1 - согласующий усилитель, 2 - регистрирующий прибор.

При условии  $\frac{1}{\omega} \ll R_0 C_d$

$$\Delta U = \frac{C_d}{C_d + C_n} \cdot \frac{\Delta d}{d} U_0,$$

где  $C_n$  - паразитная монтажная ёмкость схемы,  $\omega$  - цик-

лическая частота колебаний,  $d$  - расстояние между пластинами датчика,  $\Delta d$  - амплитуда информации.

Этот способ можно использовать для измерения ультразвуковых колебаний с частотой от 1 до 100 Мгц. Чувствительность достигает  $10^{-10}$  см /9,10/ и даже  $10^{-12}$  см /11/. Недостатком ёмкостного микрофона является возможность электрического пробоя датчика, а также трудность применения при более низких частотах колебаний и в импульсном режиме.

2. Метод компенсации. Изменение расстояния между пластинами датчика компенсируется пьезоэлектрическим преобразователем /кварц X-среза/. Этот метод применяет Г.Шмидт для измерения электрострикционных деформаций/12/. Чувствительность достигает  $2 \cdot 10^{-8}$  см при точности 12-15%.

3. Метод автогенератора /модуляции частоты/. Принцип работы этого метода заключается в том, что ёмкостный датчик включен в схему автогенератора. Деформация вызывает соответствующее изменение частоты автогенератора. Трудности применения этого варианта заключаются в обеспечении стабильности начальной частоты автогенератора. Для статических измерений достигнута чувствительность  $3 \cdot 10^{-8}$  см /13/, а для динамических -  $10^{-8}$  см /14/.

4. Метод модуляции амплитуды. Принцип работы этого метода заключается в том, что контур ёмкостного датчика включен на выходе высокостабильного генератора /рис.3/.

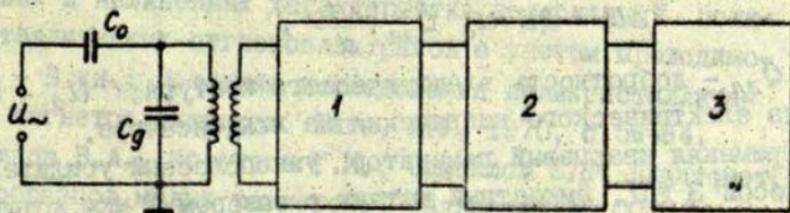


Рис.3. Блок-схема измерителя амплитуд деформаций методом модуляции амплитуды: 1 - детектор, катодный повторитель; 2 - усилитель; 3 - регистрирующий прибор.

Частота генератора  $\omega_{\text{ген}}$  сдвинута примерно на полупроширину полосы электрического контура /рис.4/. Изменение  $\Delta d$  зазора конденсатора  $C_d$  приводит в таком случае к наибольшему изменению  $\Delta U$  амплитуды электрического напряжения  $U$ , которое может быть зарегистрировано амплитудным вольтметром.

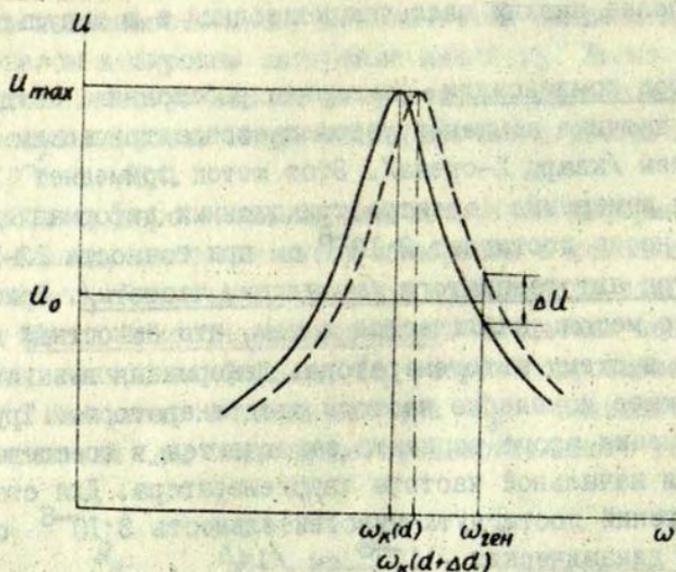


Рис.4. Частотная характеристика электрического контура.

Величина  $\Delta U$  равна

$$\Delta U \approx 0,5 \cdot U_0 \cdot Q_{\text{эл}} \frac{\Delta d}{d},$$

где  $Q_{\text{эл}}$  - добротность электрического контура,  $U_0$  - амплитуда электрического напряжения на конденсаторе.

Применяя кварцевый генератор, узкополосный усилитель /с полосой 3 гц/, ёмкостный датчик с зазором 1 мкм, который регулируется автоматически с помощью эффекта термического расширения, достигнута феноменальная чувствительность измерения малых механических колебаний -  $5 \cdot 10^{-14}$  см /15,16/.

Учитывая вышеизложенное, для исследования электро-механических свойств СЭТР необходимо создать экспериментальную установку для одновременного измерения деформации и поляризации во внешнем электрическом поле. Измерение малых механических деформаций, по нашему мнению, наиболее перспективно, используя ёмкостный датчик, работающий по методу амплитудной модуляции илч ёмкостного микрофона. Таким образом, может быть достигнута достаточная чувствительность /до  $10^{-10}$  см/ как при статических, так и при динамических измерениях /с полосой частот от 0 до 100 Мгц/.

### Литература

1. Браун Б. Диэлектрики. М., ИЛ, 1956.
2. 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.155-206.
3. Шитц Э.Э., Круминь А.Э. Установка для автоматического определения поляризационных характеристик сегнетоэлектриков. - В кн.: Методика исследования поликристаллических сегнетоэлектриков. Рига, ЛГУ, 1970, с.43-58.
4. Круминь А.Э. Метод комплексного исследования релаксационных и нелинейных характеристик поляризации поликристаллических сегнетоэлектриков с учетом проводимости. - В кн.: Методика исследования поликристаллических сегнетоэлектриков. Рига, ЛГУ, 1970, с.59-94.
5. Стрелков В.А., Косоуров Г.И., Самойлов Б.Н. Дилатометр для образцов малых размеров. - "Известия АН СССР", сер. физич.", 1953, т.17, № 3, с.383-388.
6. Зайцева Т.П. Исследование электростражционных и других физических свойств при фазовых переходах в некоторых сегнетоэлектрических кристаллах. - Кандидатская диссертация. Красноярск, 1968.

7. Jones R.V., Richards J.C. - "J. Sci. Instr.", 1959, v.36, p.90-92.
8. Пуриньш Э.Х., Фришберг В.Я. Исследование электрострикции в неполярной фазе у сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, т.189. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, с.161-180.
9. Богданова Х.Т., Владимирцев Ю.В., Голенишев-Кутузов В.А. и др. Измерение амплитуд ультразвуковых колебаний твердых тел. - "Приборы и техника эксперимента", 1969, № 5, с.166-168.
10. Петерс Р., Бризил М., Паре В. Ёмкостный датчик с переменным зазором для измерения амплитуд ультразвуковых колебаний в твердых телах. - "Приборы для научных исследований", 1968, № 10, с.103-104.
11. Микс Б., Петерс Р, Арнольд Р. Ёмкостные микрофоны для ультразвуковых измерений в твердых телах. - "Приборы для научных исследований", 1971, № 10, с.57-60.
12. Schmidt G. - "Exp.Tech.Phys.", 1958, v.6, p.250.
13. Беда А.Т. Измерение пьезомодулей кварца и керамики ЦТС при низких температурах. - ФТТ, 1967, т.9, №5, с.1332-1335.
14. Allsop H.L., Gibbs D.E. A sensitive electronic strain gauge. - "J.Sci.Instr.", 1957, v.34, No.8, p.308-311.
15. Брагинский В.Б. Физические эксперименты с пробными телами. М., "Наука", 1970.
16. Брагинский В.Б., Митрофанов В.И., Руденко В.Н. и др. Измерение слабых акустических волн при помощи ёмкостного датчика. - "Приборы и техника эксперимента", 1971, № 4, с.241-243.

Ю. В. Звиргаде

## ВЫСОКО- И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ ТЕРМОСТАТ ДЛЯ СИНХРОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Изучение процесса фазовых переходов в настоящее время стало одной из наиболее важных проблем теории и практики физики сегнетоэлектрических явлений. Наиболее ценную информацию о структуре кристаллической решётки и поведении отдельных атомов при фазовых превращениях дают рентгенографические и нейтронографические исследования, проведенные синхронно с диэлектрическими измерениями. Для проведения указанных исследований необходимы термостаты, позволяющие перекрыть не только широкий интервал температур, но и дающие возможность поддерживать и измерять температуру образца с необходимой точностью (часто до нескольких тысячных долей градуса). Это обусловлено тем, что область фазового перехода в наиболее важных сегнетоэлектрических монокристаллах составляет несколько десятых долей градуса. Известные конструкции термостатов /I-6/ не пригодны для исследований такого типа, поскольку они не обеспечивают комплексный характер исследований, а также длительную и точную стабилизацию и измерение температуры образца.

Нижеописанный высоко- и низкотемпературный термостат разработан в Проблемной лаборатории физики сегнето- и пьезоэлектриков ЛГУ им. П. Стучки и предназначен для широкого круга рентгеноструктурных (или нейтронографических) и диэлектрических исследований твердых веществ в комплекте с гониометром ГУР дифрактометра типа ДРОН. Отличительными особенностями термостата являются высокая степень стабилизации и измерение температуры в широком интервале; возможность рентгенографировать поли- и монокристаллы методами

отражения и прохождения рентгеновских лучей. Созданы две модификации термостата - высоко- и низкотемпературные. Идентичная конструкция оснований обоих термостатов допускает быструю их смену. Каждый из термостатов установлен на массивной гониометрической головке, которая позволяет быстро совмещать пучок рентгеновских лучей с исследуемым образцом, обеспечивает наклон образца на  $\pm 0,26$  радиан и перемещение на  $\pm 10$  мм вдоль двух перпендикулярных осей, ориентированных под прямым углом относительно главной оси гониометра. Это существенно облегчает юстировку и центрировку термостата. Наибольшие размеры исследуемых образцов -  $12 \times 12 \times 5$  мм.

Конструктивные особенности двух модификаций следующие. Обе модификации термостата позволяют перекрыть температурный интервал от  $85^{\circ}$  до  $900^{\circ}\text{K}$ . Конструкция термостатов и применяемая электронно-мостовая схема /7/ позволяют быстро устанавливать, легко стабилизировать и надежно измерять заданную температуру. Для защиты образцов от теплового излучения имеются два защитных экрана, которые имеют щели, закрытые бериллиевой фольгой толщиной 0,2 мм, позволяющей пропускать почти без поглощения пучок рентгеновских лучей от трубки на образец и дифрагированный пучок от образца к детектору и вести наблюдения в интервале углов отражения от 0 до 1,2 радиан.

Низкотемпературная модификация термостата схематически изображена на рис.1.

На основании 10, выполненном совместно с гониометрической головкой 14 и 15, крепится корпус камеры 5. К крышке камеры 4 посредством стальной трубки 16 укреплен баллон для жидкого азота 6. Крышка термостата со штуцером откачки 1 уплотняется резиновым уплотнителем 3 через зажимное кольцо 2. Тепловое сопротивление 17 соединяет баллон с медным держателем образца 18, имеющим нагревательно-стабилизирующую обмотку 9. Последняя состоит из следующих частей. На изолированный слюдой корпус держателя образца намотан регулирующий термометр (проволока сплава никель-манган диаметром 0,1 мм и сопротивлением  $R =$

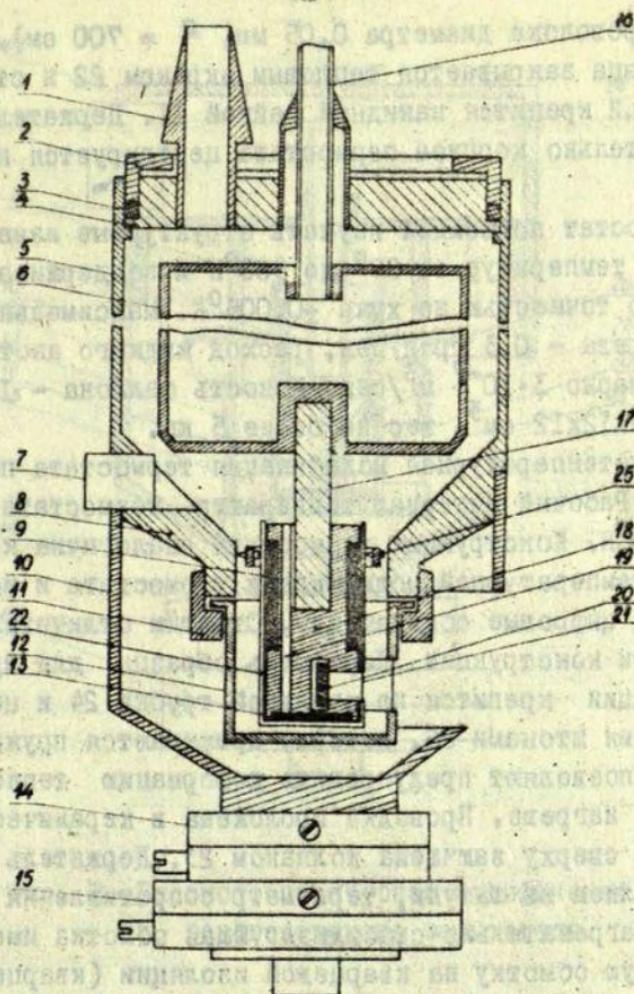


Рис. I. Низкотемпературная модификация рентгеновского термостата.

= 300 ом); после повторной изоляции слюдой намотана нагревательная обмотка (нихром - диаметр 0,1 мм,  $R=1000$  ом). Для лучшего термического контакта обмотки заливаются силиконовым лаком К-47 с наполнителем из окиси хрома  $Cr_2O_3$ . Образец 20 крепится на термометр сопротивления 13

(медная проволока диаметра 0,05 мм,  $R = 700$  ом). Держатель образца закрывается тепловым экраном 22 и стаканом 12, который крепится накидной гайкой 11. Держатель образца относительно корпуса термостата центрируется кольцом 25.

Термостат позволяет изучать структурные изменения в интервале температур от  $85^{\circ}$  до  $500^{\circ}\text{K}$  и поддерживать температуру с точностью не хуже  $\pm 0,005^{\circ}\text{K}$ . Максимальная скорость нагрева - 0,3 град/сек, расход жидкого азота при  $273^{\circ}\text{K}$  примерно  $3 \cdot 10^{-7}$  м<sup>3</sup>/сек, ёмкость баллона - 1000 см<sup>3</sup>, размеры 35x12x12 см<sup>3</sup>, вес не более 5 кг.

Высокотемпературная модификация термостата показана на рис. 2. Рабочий интервал температур термостата -  $300^{\circ} + 900^{\circ}\text{K}$ . Конструкция термостата аналогична конструкции низкотемпературной модификации термостата и используются те же цифровые обозначения. Отметим отличительные особенности конструкции. Держатель образца для лучшей термоизоляции крепится на стальной трубке 24 и центрируется тремя штоками 26, которые прижимаются пружинами. Последние позволяют предупредить деформацию теплового экрана при нагреве. Проводка проложена в керамической изоляции и сверху защищена колпаком 23. Держатель образца выполнен из латуни, термометр сопротивления платиновый. Нагревательно-стабилизирующая обмотка имеет дополнительную обмотку на кварцевой изоляции (кварцевая трубка, разрезанная вдоль на несколько сегментов). Все обмотки и контакты выводятся через каналы 27 приваренными медными проволоками в керамической изоляции на разъем 7, который сверху защищен колпаком 23. Свободное пространство между держателем образца 18 и корпусом термостата 8 для улучшения термоизоляции заполняется асбестом.

Стабилизация температуры не хуже  $\pm 0,005^{\circ}\text{K}$ , максимальная скорость нагрева 50 град/мин, размеры термостата 20x12x12 см<sup>3</sup>, вес не более 3 кг. Температурный градиент ниже 5 град/м (толщина образца 2 мм). Точность измерения температуры  $\pm 0,001^{\circ}\text{K}$ .

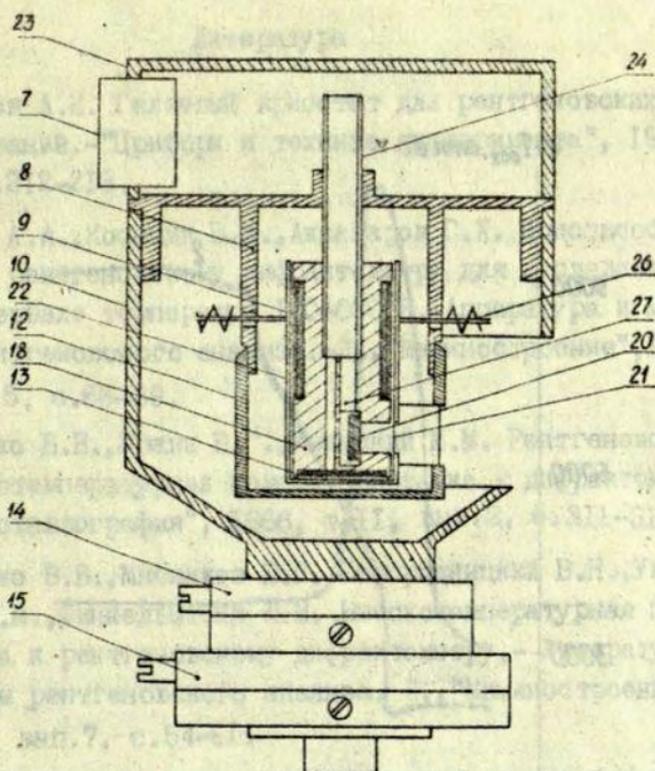


Рис. 2. Высокотемпературная модификация рентгеновского термостата.

Работа термостата иллюстрируется на рис. 3, где изображена температурная зависимость интегральной интенсивности дифракционного максимума низкого порядка ( $002$ ), используя излучение  $Mo K_{\alpha}$  и диэлектрической проницаемости для монокристалла  $BaTiO_3$  в области фазового перехода.

Электрооптическая сегнетокерамика, с. 170-184.

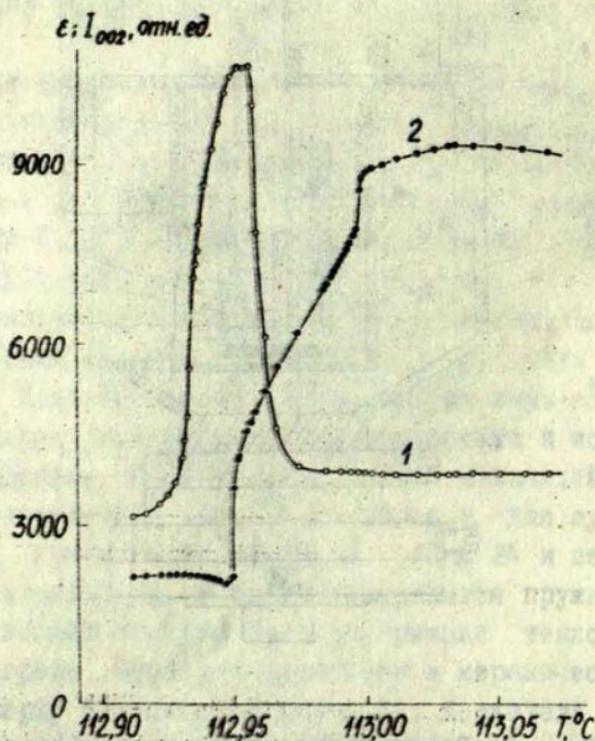


Рис.3. Температурные зависимости интегральной интенсивности (кривая 1) и диэлектрическую проницаемость (кривая 2) монокристалла титаната бария в узкой области фазового перехода.

Литература

1. Захаров А.И. Гелиевый криостат для рентгеновских исследований.- "Приборы и техника эксперимента", 1969, №2, с.212-213.
2. Бойко А.А., Косыцин В.М., Акназаров С.Х. Приспособления к рентгеновскому дифрактометру для исследований в интервале температур 100+600°К.- Аппаратура и методы рентгеновского анализа.- Л., "Машиностроение", 1974, вып.15, с.66-69.
3. Зубенко В.В., Кранц Б.Г., Уманский М.М. Рентгеновская высокотемпературная камера-приставка к дифрактометру.- "Кристаллография", 1966, т.11, вып.2, с.311-315.
4. Зубенко В.В., Мясников Ю.Г., Самородницкий В.Н., Уманский М.М., Финкельштейн Ю.М. Высокотемпературная приставка к рентгеновскому дифрактометру.- Аппаратура и методы рентгеновского анализа. II., "Машиностроение", 1970, вып.7, с.54-61.
5. Финкель В.А. Низкотемпературная рентгенография металлов. М., "Металлургия", 1971, 160 с.
6. Уманский М.М., Хейкер Д.М. Аппаратура рентгеноструктурных исследований.- "Приборы и техника эксперимента", 1971, №3, с. 7-28.
7. Шитц Э.Э., Круминь А.Э., Звиргзд Ю.А., Логин М.А., Попов Ю.К., Штернберг А.Р. Экспериментальная установка для синхронного исследования электрооптических и диэлектрических характеристик сегнетоэлектриков в импульсном режиме. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.230, Электрооптическая сегнетокерамика, с.170-184.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Фрицберг В. Я. Стабильность спонтанно поляризованного состояния в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита . . . . .	5
Алексюк В. Е., Борман К. Я., Ковтун Р. Н. Особенности фазового перехода в сегнетоэлектрических твердых растворах ниобатов бария и стронция . . . . .	17
Гринвалд Г. X. Исследование диэлектрической нелинейности в твердых растворах на основе магнониобата свинца . . . . .	29
Перро И. Т., Фрицберг В. Я. Исследование упругих свойств сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита . . . . .	47
Фрицберг П. А. Проверка выполнения закона Кюри-Вейсса для системы твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ при гидростатических давлениях до 2,5 кбар . . . . .	59
Дымза В. И., Круминь А. Э. Природа релаксационной поляризации в сегнетоэлектрических твердых растворах в высокотемпературной области . . . . .	67
Звиргде Ю. В. Одновременные исследования мозаичной структуры и диэлектрической проницаемости монокристаллов $\text{BaTiO}_3$ в области сегнетоэлектрического фазового перехода . . . . .	77
Тункун Э. А. Расчет динамической нелинейности поляризации . . . . .	93

П у р и н ь ш Э. Х., Ф р и ц б е р г В. Я. Исследование электрострикции в твердых растворах на основе титаната стронция . . . . .	103
О з о л и н ь ш М. П. Установка для исследова- ния временной зависимости поляризации сегнето- электриков в наносекундном интервале времен . . . . .	108
З в и р г з д с Ю. А., Ю р к е в и ч В. Э. Метод определения спонтанного дупреломления поликристал- лических сегнетоэлектриков . . . . .	115
Б р а н т А. Э., П о п о в а И. Л., П е л е - к и с Л. Л. Применение нейтронно-активационного анализа для контроля стехиометрического состава и определения примесей в сегнетокерамике . . . . .	139
П у р и н ь ш Э. Х. Методика исследования элект- ромеханических свойств сегнетоэлектрических твер- дых растворов . . . . .	151
З в и р г з д е Ю. В. Высоко- и низкотемпера- турный рентгеновский термостат для синхронного ис- следования микроструктуры и диэлектрических харак- теристик при фазовых превращениях . . . . .	159

Ученые записки, том 250

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ**

Редактор Т.Фадеева  
Технический редактор Э.Бормане  
Корректор Э.Бормане

Латвийский государственный университет им. П.Стучки  
Рига 1976

---

Подписано к печати 16.03.1976. ЯТ 17129. Зак. № 504.  
Бумага №1. Ф/б 60x84/16. Физ.п.л.10,8. Уч.-и.л. 8,2  
Тираж 600 экз. Цена 82 к.

---

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