

**сегнетоэлектрические
фазовые переходы**

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки

Отдел физики сегнетоэлектриков научно-исследовательского
института физики твердого тела им. П. Стучки 6

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Межведомственный сборник научных трудов



Латвийский государственный университет им. П. Стучки
Рига 1978

Сборник посвящен главным образом исследованию механизма сегнетоэлектрических фазовых переходов в соединениях и твердых растворах со структурой перовскита. В ряде работ рассмотрена проблема размытых фазовых переходов, в частности, в прозрачной керамике типа ЦТСЛ, где существенную роль играют дефекты кристаллической структуры. Рентгенографически обнаружена концентрационная зависимость распределения дефектов в подрешетках. Приводятся данные о существовании двух фаз в области фазового перехода, полученные акустическими методами. Рассматривается влияние давления на характер фазового перехода в некоторых твердых растворах. В одной из работ исследуется экзоелектронная эмиссия при сегнетоэлектрических фазовых переходах в $(Sr, Ba)TiO_3$ и $Pb_5Ge_3O_{11}$.

Приводятся данные инфракрасной фурье-сегнетоскопии перовскитовых твердых растворов $(Bi_{2/3} Sr)TiO_3$, $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ и $(Pb_x Sr_{1-x})TiO_3$. Одна работа посвящена исследованию двумерных фаз в твердых растворах $Pb(Ti, Zr)O_3$. Включена также работа, где изучены особенности поляризации сегнетокерамики ЦТС-19 при одновременном действии постоянного и переменного полей.

Табл. - 10, илл. - 41; библиогр. - 197.

Latvian
University
BIBLIOTEKA

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ: В.Фрицберг (главный редактор), А.Рубулис (ответственный за выпуск),
А.Штернберг, П.Фрицберг, Г.Гринвалд.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
ЛГУ им. П.Стучки от 3 ноября 1978 года

© Латвийский государственный университет им.П.Стучки, 1978

С 20403-1607 рез.-78
М 812(II)-78

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый вниманию сборник работ посвящен главным образом актуальной теме исследования механизма сегнетоэлектрических фазовых переходов в соединениях и твердых растворах со структурой перовскита - теме, традиционной для Проблемной лаборатории физики сегнетоэлектриков, которая ныне (в начале 1978 г.) преобразована в Отделение физики сегнетоэлектриков НИИ физики твердого тела Латвийского государственного университета им. П.Стучки.

Много места в сборнике уделяется проблеме размытых фазовых переходов (первые 4 статьи), которая в последнее время, кроме чисто научного интереса, привлекает пристальное внимание в связи с перспективой практического применения прозрачной сегнетокерамики типа ЦТСЛ. Этот вопрос с теоретической точки зрения рассмотрен в статьях В.Я.Фрицберга и Э.А.Тункуна, в которых на основе модифицированной феноменологической теории фазовых переходов Ландау-Гинзбурга-Девоншира описано поведение диэлектрической проницаемости в области размытого сегнетоэлектрического фазового перехода. Показано, что параметры, характеризующие размытие, могут быть определены из экспериментально снятых кривых диэлектрической проницаемости.

В статье В.Я.Фрицберга и А.Р.Штернберга рассмотрена возможность описания особенностей фазовых переходов в сегнетокерамике типа ЦТСЛ на основе модели ангармонического осциллятора.

Исследования Л.А.Шебанова посвящены влиянию дефектов решетки на свойства керамики ЦТСЛ.

Ряд последующих работ касается различных аспектов "классических" проблем фазовых переходов в соединениях и твердых растворах со структурой перовскита. В статьях К.Я.Бормана, П.А.Фрицберга, В.А.Фрейманиса и Я.Я.Кручана, А.Я.Брока и др. рассмотрены частные, но весьма существенные вопросы, связанные с сегнетоэлектрическими фазовыми переходами. Рассмотрение про-

ведено на примере большого количества различных сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита. К этой группе относятся также несколько работ, выполненных в других учреждениях - статьи Е.И.Бойковой (Уральский лесотехнический институт) и В.И.Москалева, А.Н.Мочаловой, Л.П.Триаченко, В.А.Исупова (Физико-технический институт АН СССР им. А.Ф.Иоффе).

Э.А. Тункун

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РАЗМЫТИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В МОДЕЛИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ОБЛАСТЕЙ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ РАЗМЫТИЯ ПО КРИВЫМ $\epsilon(T)$

На основе модифицированной феноменологической теории фазовых переходов Ландау-Гинзбурга-Девоншира описано поведение диэлектрической проницаемости в области размытого сегнетоэлектрического фазового перехода, используя представление о существовании элементарных областей перехода. Показано, как параметры, характеризующие размытие, могут быть определены из экспериментально снятых кривых диэлектрической проницаемости.

Для феноменологического описания фазовых переходов (ФП) типа смещения широко применяется теория Ландау-Гинзбурга-Девоншира (ЛГД) /1,2/, в которой, как известно, предполагается, что ФП происходит при одной, строго определенной температуре. В действительности, однако, во многих сегнетоэлектриках типа $BaTiO_3$, имеющих ФП первого рода, "точки" ФП не существует; вместо этого наблюдается некоторый более или менее широкий интервал температур, в котором происходит переход из одной фазы в другую, т.е. имеется интервал сосуществования обеих фаз /3/. Такое сосуществование фаз кажется вполне естественным, если образец неоднороден в отношении химического состава или физического состояния (например, имеются неоднородные механические напряжения), вследствие чего разные области образца имеют разные температуры Кюри. Такие представления лежат в основе объяснения причин размытия ФП в части известных работ /3/. В то же время, даже в наиболее однородных кристаллах, представляющих "классическое" химическое соединение (например, чистый

$BaTiO_3$) наблюдается некоторое размытие ФП /4-6/. Из этого следует, что причины размытия более глубоки и не всегда могут быть объяснены только неоднородностью химического состава и физического состояния образца.

Более общая возможная причина размытия, вытекающая из особенностей механизма ФП первого рода, рассмотрена в работе одного из авторов /7/. Используя идеи этой работы, удалось успешно описать температурную зависимость коэффициента линейного термического расширения и теплоемкости в области относительно мало размытого фазового перехода (РФП), а также, пользуясь экспериментальными данными этих величин, получить количественную меру размытия /8/.

Разработка количественных критериев размытия ФП весьма важна на данном этапе исследований, когда проблема РФП еще далека от своего окончательного решения, и в то же время наблюдается повышенный интерес к этой проблеме, связанный, например, с проводимыми в последнее время широкими исследованиями прозрачной сегнетокерамики типа ЦТСД /9/.

Отметим, что методика, развитая в работе /8/, не применима в случае сильно размытых ФП в связи с тем, что экстремум коэффициента линейного термического расширения и теплоемкости в этом случае так сильно размывается, что отпадает возможность его экспериментального определения. Поэтому весьма заманчивой является возможность использования температурной зависимости диэлектрической проницаемости, получение которой сравнительно легко осуществимо как в случае слабо размытого, так и в случае сильно размытого ФП.

Целью настоящей работы является создание подхода для описания температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ в области РФП как в монокристаллах, так и в поликристаллах на основе теории ЛГД с привлечением идей /7/. Ниже будет показано, что найденный подход позволяет:

1) на основании экспериментальных данных о зависимости $\epsilon(T)$ в области ФП определить количественную характеристику степени размытия ФП;

2) аналитически описать поведение зависимости $\epsilon(T)$ (или соответственно, обратной восприимчивости $\chi(T)$) в области максимума в форме т.н. "квадратичной зависимости", полученной однако из более общих соображений, чем в работах /10,11/*.

В упомянутой работе /7/ для описания РФП была использована т.н. модель элементарных областей. Вкратце напомним основные положения этой модели. Предполагается, что в области ФП образец разбивается на участки с объемом порядка 10^{-18} см^3 (элементарные области), в каждом из которых путем термических флуктуаций может произойти ФП из неполярной фазы в полярную и обратно. Предполагается также, что в каждой элементарной области (ЭО) происходит в соответствии с обычной теорией ЛГД "идеальный" ФП первого рода. Сразу следует отметить, что для вполне корректного описания следовало бы учитывать также температурный гистерезис ФП и спонтанную стрикцию, однако в настоящей работе влияние этих эффектов опускается в целях упрощения расчетов. Относительный объем полярной фазы при температуре образца в модели ЭО задается функцией

$$L_p(T) = \left[1 + \exp \frac{T - T_c}{\xi} \right]^{-1}, \quad (I)$$

где T_c - температура, при которой соотношение числа (или объема) областей полярной и неполярной фаз равно 1:1 (условно эту температуру можно назвать температурой ФП); ξ - мера размытия (постоянная, зависящая только от свойств данного вещества, количественно характеризующая ширину области ФП). Графически общий вид функции $L_p(T)$ изображен на рис. 1.

В дальнейшем нам понадобится информация о распределении отдельных ЭО в образце с учетом их направления спонтанной поляризации (СП). Предположим, что это распределение

* См. работу /12/ в настоящем сборнике.

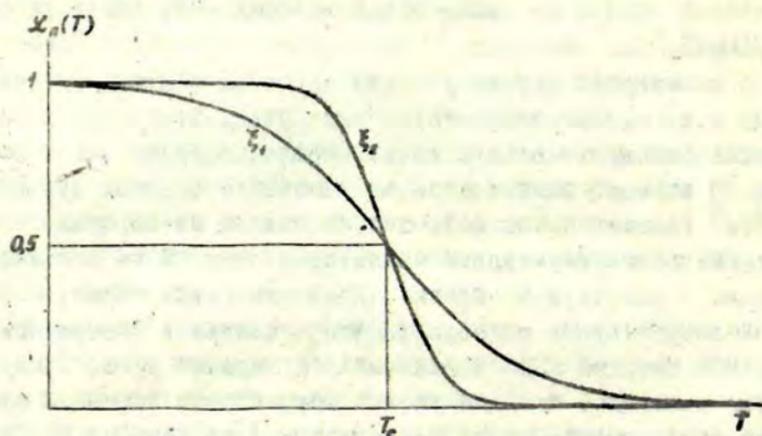


Рис. I. Общий вид функции $L_n(T)$ при разных степенях размытия ($\xi_1 > \xi_2$)

полностью хаотично по отношению к направлению заданного внешнего поля; в случае слабых полей это кажется довольно естественным. Предположим также, что направления спонтанной поляризации в соседних ЭО независимы. Это, очевидно, не вполне справедливо (особенно в случае больших концентраций полярной фазы), однако представляется разумным принять такое предположение в качестве первого приближения. Таким образом, мы будем считать, что распределение направлений СП отдельных ЭО полностью хаотично (изложенное выше относится к поликристаллам; в случае монокристалла при ФП из кубической фазы в тетрагональную - СП в каждой ЭО с одинаковой вероятностью имеет направление по всем осям четвертого порядка кубической элементарной ячейки).

Запишем термодинамический потенциал в традиционной форме, удобной для дальнейшего использования

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} AP^2 + \frac{1}{4} BP^4 + \frac{1}{6} CP^6 - EP \quad (2)$$

Из (2) для обратной диэлектрической восприимчивости может быть получено выражение

$$\chi = A + 3BP^2 + 5CP^4. \quad (3)$$

По своей форме выражения (2), (3) являются известными выражениями в обычной теории ЛД, однако в нашем случае, как будет показано ниже, коэффициенты разложения, а также значения СП следует заменить их эффективными величинами.

Эффективные значения коэффициентов $B(T)$ и $C(T)$ для поликристаллических образцов можно определить экспериментально /13, 14/, а также оценить по температурным зависимостям соответствующих коэффициентов в разложении термодинамического потенциала монокристалла /15, 16/. Анализ, проведенный в работах /13-15/ показывает, что $C(T)$ всегда положителен и изменяется мало; $B(T)$ положителен в парафазе, и есть основания ожидать, что он не меняет знака в высокотемпературной области существования полярной фазы (по крайней мере это справедливо для твердых растворов на основе $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$). Эффективные значения коэффициентов будут определенным образом зависеть от температуры, поскольку в области ФП меняется соотношение фаз, что может быть учтено при помощи функции $L_p(T)$. Однако, поскольку B, C в зависимости от температуры в области ФП меняется мало, в дальнейшем мы будем считать их положительными и постоянными. Температурную зависимость коэффициента A представим в обычной форме

$$A = A_w (T - T_0), \quad (4)$$

$$A_w = \frac{4\pi}{C_w}, \quad (5)$$

где T_0 , C_w - температура и постоянная Кюри-Вейсса.

В соответствии с ранее сделанными предположениями, спонтанная поляризация при РФП не возникает во всем образ-

це одновременно, а вследствие термических флуктуаций возникает и исчезает в отдельных ЭО, причём концентрация (относительный объём) полярных ЭО меняется в зависимости от температуры образца. Напомним, что мы предполагаем, полностью хаотическую ориентацию направлений СП в отдельных ЭО. Таким образом, произвольно выбранная единица объёма образца при определенной температуре не имеет однозначно определенной СП. Для того, чтобы при помощи СП все же охарактеризовать весь образец в целом, необходимо провести усреднение по направлениям и по всем возможным значениям СП отдельных ЭО, учитывая их статистический вес.

Сначала учтем хаотическую ориентацию направлений СП отдельных ЭО. Значение СП, входящее в выражение (3) по существу является проекцией СП на направление приложенного поля. Усреднение по углам дает для квадрата и четвертой степени СП следующие значения, относящиеся к одной ЭО, имеющей температуру τ

$$\overline{P^2(\tau)} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} P_E^2(\tau) \sin\delta d\delta = \frac{1}{3} P_0^2(\tau), \quad (6a)$$

$$\overline{P^4(\tau)} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} P_E^4(\tau) \sin\delta d\delta = \frac{1}{5} P_0^4(\tau), \quad (6b)$$

где φ, δ - азимутальный и полярный угол направления СП в отдельной ЭО по отношению к направлению приложенного поля; $P_0(\tau)$ - значение СП отдельной ЭО при температуре τ (согласно ранее сказанному мы предполагаем, что эта температурная зависимость имеет вид, соответствующий "обычной" теории ЛГД); $P_E(\tau) = P_0(\tau) \cos\delta$ - проекция СП отдельной ЭО на направление поля.

Далее произведем усреднение по всем значениям СП в отдельных ЭО. В соответствии с основными идеями модели ЭО [7] причиной размытия являются отличия локальных температур отдельных ЭО от средней макроскопической температуры T все-

го образца (т.е. термические флуктуации). Таким образом, для определения количественной характеристики размытия необходимо знать функцию распределения ЭО по локальным температурам τ при макроскопической температуре образца T . Обозначим эту функцию через $f(\tau, T)$; она задает относительный объем полярной фазы, имеющей локальную температуру в интервале $\tau + \tau + d\tau$ при макроскопической температуре образца T . Температуру, при которой происходит ФП в каждой отдельной ЭО (температура Кюри), обозначим через T_c и предположим, что все ЭО, для которых $\tau < T_c$ - полярны, а с $\tau > T_c$ - неполярны. Тогда для функции распределения имеем следующее выражение:

$$\int_0^{T_c} f(\tau, T) d\tau = L_n(T). \quad (7)$$

Сразу отметим, что выражение (7) не вполне корректно. Во-первых, следовало бы учесть наличие температурного гистерезиса, характерного для ФП первого рода; однако, в настоящей работе ради простоты гистерезис учитывать не будем. Во-вторых, необходимо в принципе учесть возможное наличие нескольких ФП (т.е. установить пределы интегрирования в (7) таким образом, чтобы они охватывали только область интересующего нас ФП). Этого мы также не будем делать; однако принятое приближение вполне разумно, если температуры разных ФП отстоят достаточно далеко друг от друга, и функция $f(\tau, T)$ убывает достаточно быстро (т.е. размытие интересующего нас ФП не слишком большое).

Используя функцию распределения, мы можем записать среднее значение квадрата и четвертой степени СП следующим образом:

$$P^2(T) = \int_0^{T_c} P^2(\tau) f(\tau, T) d\tau = \frac{1}{3} \int_0^{T_c} P_0^2(\tau) f(\tau, T) d\tau, \quad (8a)$$

$$P^*(T) = \int_0^{T_c} P^*(\tau) f(\tau, T) d\tau = \frac{1}{5} \int_0^{T_c} P_0^*(\tau) f(\tau, T) d\tau. \quad (8б)$$

Учет температурной зависимости СП в полярной фазе сильно усложняет окончательные выражения, поэтому в качестве первого приближения предположим, что в области ФП значение СП в каждой отдельной ЭО после характерного скачка меняется мало (очевидно, это действительно имеет место, если область ФП не слишком широка) и может быть приравнено к величине скачка СП при "идеальном" ФП первого рода.

$$P_0(\tau) = P_0 = const \quad (9)$$

Это, конечно, грубое приближение, однако оно оправдано тем, что нас не интересует вид зависимостей $\epsilon(T)$ или $\chi(T)$ при температурах ниже области ФП, где уже нет сосуществования фаз.

Подставляя (9) в выражения (8) и учитывая (?), мы имеем

$$P^2(T) = \frac{1}{3} P_0^2 L_n(T), \quad (10а)$$

$$P^*(T) = \frac{1}{5} P_0^* L_n(T). \quad (10б)$$

Таким образом, эффективная температурная зависимость СП в нашей модели обусловлена только изменением соотношения полярной и неполярной фаз.

Далее подставляем (10) в формулу (3) и учитываем (4). Таким образом, для определения обратной диэлектрической восприимчивости окончательно получаем выражение

$$\chi(T) = A_w (T - T_0) + G L_n(T), \quad (11)$$

где

$$G = B P_0^2 + C P_0^4 \approx const \quad (12)$$

Уточним знак величины G . В работе /14/ в результате

исследования диэлектрической нелинейности ряда систем поликристаллических сегнетоэлектрических твердых растворов. со структурой перовскита установлено, что в парафазе для этих систем $B > 0$, а вклад члена с коэффициентом C в нелинейность не превышает 5%. Как было упомянуто выше, температурная зависимость коэффициентов B и C в области ФП достаточно слаба по сравнению с эффективным $P(T)$. Таким образом, можно утверждать, что в парафазе и в области ФП выражение (12) положительно, т.е.

$$G > 0 \quad (13)$$

Теперь более подробно проанализируем полученное нами выражение обратной диэлектрической восприимчивости (II). Для этой цели удобно переписать (12) в более развернутой форме, учитывая (I)

$$\chi(T) = A_W(T - T_0) + \frac{G}{1 + e^x} \quad (14)$$

где

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

В зависимости от соотношений между величинами параметров G , ξ , A_W при $G > 0$, $\xi > 0$, $A_W > 0$ форма графика зависимости $\chi(T)$, заданная (14), может отличаться. Схематически общий вид этой зависимости изображен на рис. 2.

Поскольку на кривой $\chi(T)$ в эксперименте всегда наблюдается только один минимум, физической действительности соответствует случай, изображенный на рис. 2а. К тому же, сравнению с экспериментом подлежит не вся кривая, но только ее часть, обращенная выпуклостью вниз, т.е. интервал температур $T \geq T_n$ (или, в крайнем случае, не ниже $T > T_n$). Отметим, что, если отбросить введенное нами ограничение (9) и учесть температурную зависимость СП отдельной ЭО, то на "теоретической кривой" $\chi(T)$ в левой ее части отсутствует спад и имеется только минимум, как это и наблюдается в эксперименте. Однако в этом случае выражения становятся столь громоздкими, что с трудом поддаются анализу, и поэтому в настоящей

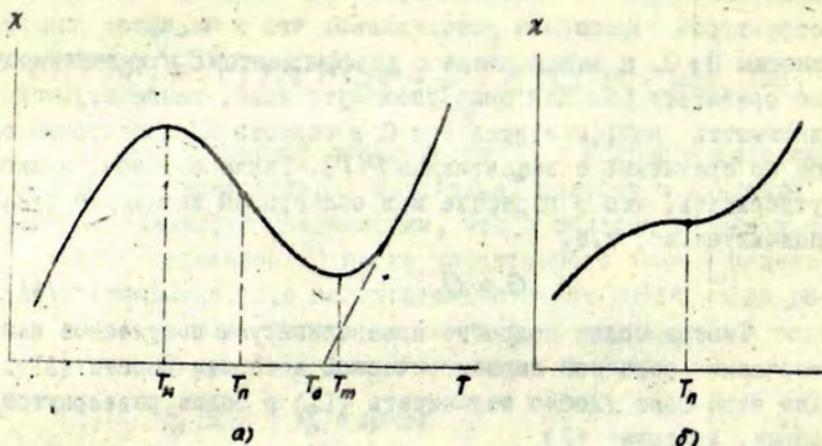


Рис. 2. Общий вид зависимости $\chi(T)$: а) $\frac{G}{\xi A_w} > 4$, б) $\frac{G}{\xi A_w} < 4$; T_m - температура минимума, T_M - температура максимума, T_n - температура, соответствующая точке перегиба, T_0 - температура Кюри-Вейсса,

работе мы ограничиваемся приближением (9).

Условие экстремума для функции (14) при введении обозначений

$$y = e^x, \quad (16)$$

$$\alpha = \frac{G}{\xi A_w}, \quad (17)$$

может быть записано в форме квадратного уравнения:

$$y^2 + (2 - \alpha)y + 1 = 0$$

Решение этого уравнения дает

$$y = \frac{\alpha - 2}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\alpha^2 - 4\alpha}$$

Для существования экстремума, очевидно, необходимо:

$$\alpha^2 - 4\alpha = \alpha(\alpha - 4) > 0$$

Поскольку согласно (17) $\alpha > 0$ ($G > 0$, $\xi > 0$, $A_w > 0$), то необходимо:

$$\alpha > 4$$

Таким образом, мы получаем неравенство, которое всегда должно иметь место для того, чтобы теория была адекватна реальной ситуации:

$$\frac{G}{\xi A_w} > 4 \quad (18)$$

Следует отметить, что для сегнетоэлектриков со структурой перовскита $G \sim 10^{-2}$, $A_w \sim 10^{-4}$, и применимость теории распространяется на ξ , не превышающие нескольких десятков градусов.

Запишем вторую производную выражения (14):

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial T^2} = \frac{G}{\xi^2} \frac{e^x(e^x - 1)}{(1 + e^x)^3} \quad (19)$$

Используя условия минимума при $T = T_m$ (т.е. $\left. \frac{\partial^2 \chi}{\partial T^2} \right|_{T=T_m} > 0$), получаем второе неравенство:

$$e^{x_m} - 1 > 0$$

где

$$x_m = \frac{T_m - T_c}{\xi}$$

Легко показать, что последнее неравенство сводится к

$$T_m > T_c \quad (20)$$

Итак, для РФП характерно, что температура T_c не может быть отождествлена с температурой максимума на кривой $\epsilon(T)$ (или, соответственно, минимума на кривой $\chi(T)$) и всегда расположена ниже последнего. Это очень наглядно подтверждается, в частности, в растворах системы ЦТСЛ /9/.

Далее запишем обратную диэлектрическую восприимчивость: в точке минимума (при $T = T_m$):

$$\chi(T_m) = A_W (T_m - T_0) + \frac{G}{1 + e^{\chi_m}}$$

Поскольку $G > 0$, имеем

$$\chi(T_m) - A_W (T_m - T_0) > 0$$

или, учитывая $A_W = 4\pi/C_W$, $\chi = 4\pi/\epsilon$, следует

$$T_m < T_0 + \frac{C_W}{\epsilon_m} \quad (21)$$

где ϵ_m - максимальное значение диэлектрической проницаемости (при $T = T_m$).

То, что $T_m \leq T_0$, экспериментально показано для типичных сильно размытых ФП, а поэтому правильность (21) здесь очевидна. В случае относительно четких ФП, где ϵ_m велико, из (21) следует $T_m \approx T_0$. С другой стороны, известно, что, если размытие ФП не имеет места, то ϵ_m сохраняет порядок 10^3 ; и учитывая, что для сегнетозлектриков типа смещения $C_W \sim 10^5$ град., даже если в эксперименте $T_m > T_0$, можно ожидать, что (21) выполняется.

Отметим, что экспериментальная проверка неравенств (18), (20), (21) служит проверкой правильности предлагаемой теории - эти неравенства всегда должны выполняться.

Наконец, определим температуру, соответствующую точке перегиба на кривой $\chi(T)$. Приравнивая вторую производную (19) к нулю, получаем:

$$T_p = T_c \quad (22)$$

В модели ЭО /7/ принимается, что температура $T = T_c$ соответствует соотношению фаз 1:1, и при этой температуре на кривой $L_p(T)$ имеется точка перегиба. Таким образом, как это можно было ожидать, температуры, соответствующие точкам перегиба на кривых $L_p(T)$ и $\chi(T)$ совпадают.

Далее рассмотрим, как по данным экспериментально снятых кривых зависимости $\epsilon(T)$ определяются параметры теории ξ , G , T_c . Для этой цели можно использовать величины,

сравнительно легко определяемые экспериментально: постоянную Кюри-Вейсса C_W (другими словами - постоянную A_W , которая связана с постоянной Кюри-Вейсса соотношением (5)); температуру Кюри-Вейсса T_0 ; температуру, соответствующую максимуму диэлектрической проницаемости T_m ; значения диэлектрической проницаемости при температурах T_0 и T_m (соответственно - ϵ_0 и ϵ_m), которые связаны с обратной диэлектрической восприимчивостью соотношениями $\chi(T_0) \propto 4\pi/\epsilon_0$, $\chi(T_m) \propto 4\pi/\epsilon_m$. Таким образом, из эксперимента мы считаем известными следующие величины: A_W , T_0 , T_m , $\chi(T_0)$, $\chi(T_m)$. Покажем, что они достаточны для определения степени размытия ФП, которая характеризуется величиной ξ .

В соответствии с (14) имеем:

$$1 + e^{x_m} = \frac{G}{\rho}, \quad (23a)$$

$$1 + e^{x_0} = \frac{G}{q}, \quad (23b)$$

где

$$x_m = \frac{T_m - T_c}{\xi}, \quad (24)$$

$$x_0 = \frac{T_0 - T_c}{\xi}, \quad (25)$$

$$\rho = \chi(T_m) - A_W(T_m - T_0), \quad (26)$$

$$q = \chi(T_0). \quad (27)$$

В точке минимума $\chi(T)$ при $T = T_m$ должно иметь место условие экстремума $\left. \frac{\partial \chi}{\partial T} \right|_{T=T_m} = 0$; для выражения (14) это условие записывается в форме

$$A_W^0 = \frac{G}{\xi} \cdot \frac{e^{x_m}}{(1 + e^{x_m})^2}, \quad (28)$$



Подставляя в (28) значение e^{x_m} , полученное из (23а), после несложных преобразований имеем:

$$G = \frac{\rho}{1 - \frac{\xi A_w}{\rho}} \quad (29)$$

Выражения (23а), (23б) и (29) образуют систему трех уравнений с тремя неизвестными ξ , G , T_c . Подставляя (29) в уравнения (23), исключаем неизвестное G ; далее, учитывая (24) и (25), уравнения (23) приводим к виду

$$\frac{T_m - T_c}{\xi} = \ln A_w - \ln \left(\frac{\rho}{\xi} - A_w \right), \quad (30а)$$

$$\frac{T_0 - T_c}{\xi} = \ln \left[\frac{\rho}{\xi} \left(\frac{\rho}{Q} - 1 \right) + A_w \right] - \ln \left(\frac{\rho}{\xi} - A_w \right). \quad (30б)$$

Вычитая из первого уравнения второе, исключаем неизвестное T_c и после несложных преобразований получаем одно уравнение с одним неизвестным:

$$\frac{1}{T_0 - T_m} \ln \left[\frac{\rho}{A_w} \left(\frac{\rho}{Q} - 1 \right) \frac{1}{\xi} + 1 \right] - \frac{1}{\xi} = 0. \quad (31)$$

Численно решая уравнение (31), определяем значение параметра $1/\xi$ или, соответственно ξ^* .

Далее, используя полученное значение ξ , из уравнения (30а) /или (30б)/ находим T_c и, подставляя известное ξ в (29), определяем параметр G .

Отметим, что приведенный выше метод определения пара-

*) Следует отметить, что уравнению (31) удовлетворяет корень $1/\xi = 0$, в то время как уравнения (30) такого корня не имеют (т.е. при вычитании (30б) из (30а) появился новый корень). Это обстоятельство должно учитываться при решении уравнения (31): следует искать решение $1/\xi \neq 0$.

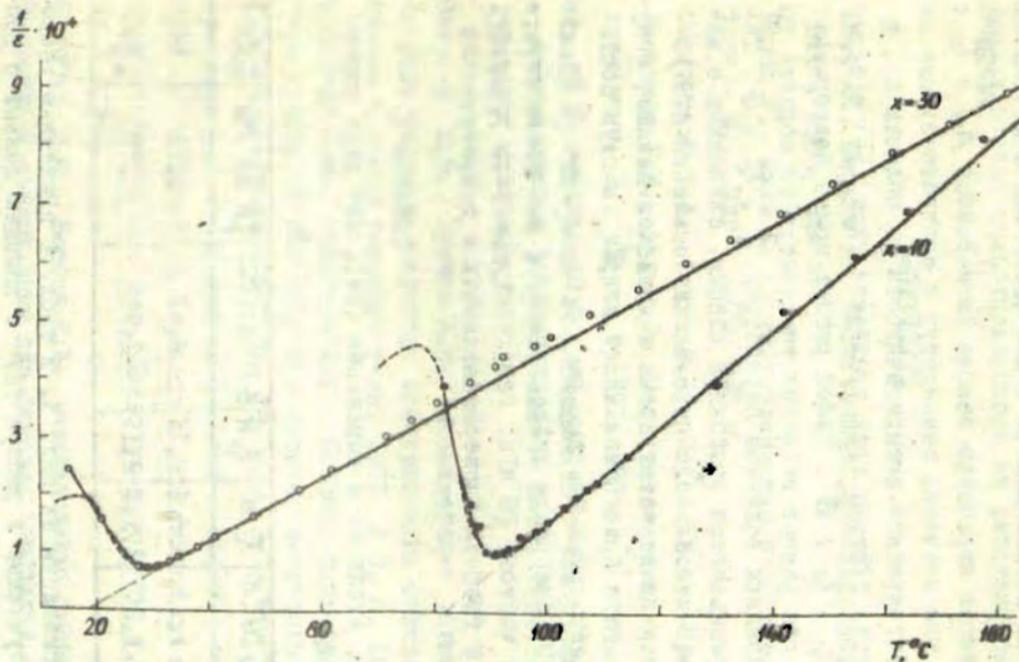


Рис. 3. Температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости для двух составов системы $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})\text{TiO}_3$ (сплошная линия - экспериментальная кривая; пунктирная линия - рассчитана с учетом данных табл. I и формулы (I4)).

метров ξ , T_c , G не единственный; к тому же в случаях, когда T значительно ниже T_m (т.е. температура находится уже вне области ФП), такой расчет может дать неправильные значения упомянутых параметров. Более общей является следующая схема расчета: из экспериментально снятой кривой $\epsilon(T)$ определяются параметры закона Кюри-Вейсса A_N и T_0 ; далее берутся три значения температур и соответствующие им обратные диэлектрические восприимчивости из области ФП, и численно решается система трех уравнений типа (14) с тремя неизвестными ξ , T_c , G . Такой расчет можно повторить несколько раз для разных значений температур из области ФП и определить средние величины параметров ξ , T_c , G . Таким образом, уменьшаются возможные ошибки, связанные с неточностью экспериментального определения значений $\epsilon(T)$.

В заключение в качестве примера приведем данные, полученные в результате применения нашей теории к двум составам поликристаллических твердых растворов системы $(Sr_xBa_{1-x})TiO_3$ с $x=0,10$ и $0,30$. Измерения диэлектрической проницаемости проводились на частоте 10 кГц. Результаты расчета приведены в табл. I, а графики экспериментальных и теоретических

Таблица I.

Параметры, входящие в выражение (14), для двух составов системы

x , мол. %	T_0 , К	$C_N \cdot 10^{-6}$, К	T_c , К	ξ , К	$G \cdot 10^3$ ед. СТСЭ	ξ , К по /8/	T_c , К по /8/
10	354,1	1,13	356,6	2,11	6,43	0,71	365
30	291,2	1,80	295,5	2,15	2,74	2,29	300

зависимостей приведены на рис. 3. В табл. I приведены также результаты, полученные в работе /8/ с помощью данных о тепловых измерениях. Видно, что совпадение параметров, полученных обоими методами, удовлетворительное; тем более, что результаты диэлектрических измерений на такой низкой частоте

могут быть искажены наличием медленных механизмов поляризации.

Авторы приносят благодарность Э.Х.Бирку за предоставление данных о диэлектрической проницаемости исследованных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., Мир, 1965, 555 с.
2. Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., Мир, 1975, 398 с.
3. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Мур Н.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., Наука, 1971, 476 с.
4. Känsig W. Röntgenuntersuchungen über die Seignettel-elektrizität von Bariumtitanat.- *Helv. Phys. Acta*, 1951, №24, S. 175-216.
5. Звиргзд Ю.В., Кручан Я.Я. Исследование сегнетоэлектрического фазового перехода монокристалла титаната бария.- *Физика и химия твердого тела*, 1975, № 6, с. 107-109.
6. Фрицберг В.Я., Звиргзде Ю.В. Процесс перестройки структуры кристалла $BaTiO_3$ при кубически-тетрагональном фазовом переходе.- *ФТТ*, т. 19, вып. 9, с. 1770-1773.
7. Фрицберг В.Я. Особенности явлений в области сегнетоэлектрического фазового перехода у кристаллов со структурой перовскита.- *Учен. зап. Латв. ун-та*, 1975, т.235, с. 5 - 43.
8. 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, с. 99-149.

9. Heartling G.H., Land C.E. Hot-Pressed $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications.- J. Amer. Ceram. Soc., 1971, vol. 54, No.1, p. 1-11.
10. Кириллов В.В., Исупов В.А. Исследование диэлектрической поляризации $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ в диапазоне частот $10^{-2} - 10^5$ Гц.- Известия АН СССР, Сер. физ., 1969, т. 33, № 2, с. 313-316.
11. Kirillov V.V., Isupov V.A. Relaxation Polarization of $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) - a Ferroelectric with a Diffused Phase Transition.- Ferroelectrics, 1973, vol. 5, No. 1, p. 3-9.
12. Фрицберг В.Я., Тункун З.А. О квадратичной зависимости обратной диэлектрической проницаемости в области размытого сегнетоэлектрического фазового перехода (см. настоящий сборник, с. 23-29).
13. Фрицберг В.Я., Гринвалд Г.Ж., Гаевский А.Н. Исследование диэлектрической нелинейности в твердых растворах типа титаната бария при температурах выше точки Кюри.- Учен. зап. Латв. ун-та, 1974, т. 189, с. 47-98.
14. Гаевский 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, с. 182-192.

В.Я.Фрицберг, Э.А.Тункун

Латвийский государственный университет им.П.Стучки

О КВАДРАТИЧНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ОБРАТНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ В ОБЛАСТИ РАЗМЫТОГО СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА.

На основе модифицированной теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира получена квадратичная температурная зависимость для обратной величины диэлектрической проницаемости в области размытого сегнетоэлектрического фазового перехода и определены характеризующие ее параметры. Обсуждены возможные отклонения от этой зависимости. Показано, что квадратичная температурная зависимость должна иметь место для обратного значения любой физической величины, имеющей максимум в области размытого фазового перехода

В работах, посвященных экспериментальному исследованию диэлектрической проницаемости в области размытого сегнетоэлектрического фазового перехода (РФП), часто можно встретить утверждение о выполнении т.н. квадратичной зависимости (см. например /1-6/). Это означает, что в некотором более или менее широком интервале температур в окрестности максимума диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ имеет место зависимость типа

$$\frac{1}{\epsilon(T)} = \frac{1}{\epsilon_m} + B(T-T_m)^2, \quad (1)$$

где $B = \text{const}$, ϵ_m , T_m - максимальное значение диэлектрической проницаемости и соответствующая ему температура.

Некоторые авторы /7,8/ наблюдали выполнение более общей зависимости

$$\frac{1}{\epsilon(T)} = \frac{1}{\epsilon_m} + B(T-T_m)^m, \quad (2)$$

где $m = \text{const}$ (обычно $m < 2$).

Впервые правомерность зависимости (1) была установлена в работе /1/ при исследовании $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ и твердых

растворов на его основе. В этой же работе дано объяснение причин возникновения указанной зависимости на основе модели, которая предполагает наличие флуктуаций состава, вследствие чего в образце возникают области с различными локальными температурами Кюри. Предполагая, что распределение этих областей по локальным температурам Кюри соответствует гауссовому, авторы после разложения полученного выражения $[\chi_e(T)]^{-1}$ в ряд по степеням $T - T_m$ получили первые члены разложения в форме (1).

Отметим, что зависимости типа (1) или (2) могут быть получены и другими методами. В работе /7/ показано, что зависимость (2) получается с помощью представлений о распределении температур Кюри по закону, рассмотренному в /9/. Причина такого распределения - наличие внутренних напряжений в зернах керамики. В работе /6/ автор, используя модифицированное разложение Ландау для термодинамического потенциала, также получил зависимость (1); причем показано, что учет высших членов приводит к $m < 2$ в выражении (2). Отличие от $m = 2$ должно быть тем больше, чем меньше размытие фазового перехода.

Таким образом, зависимости (1), (2) могут быть получены на основе весьма различных представлений, из которых трудно выделить наиболее предпочтительные.

Целью настоящей работы является:

1) показать, что квадратичная зависимость может быть получена и на основе так называемой модели элементарных областей (ЭО), отражающей экспериментально установленный факт сосуществования фаз в области фазового перехода /10,11/;

2) показать, что зависимость типа (1) является весьма общей, и ее выполнение не может служить окончательным подтверждением правильности той или иной модели.

В работе /11/ нами было показано, что в рамках модели ЭО для обратной диэлектрической восприимчивости можно получить выражение:

$$\chi(T) = A_W (T - T_0) + \frac{G}{1 + \exp \frac{T - T_c}{\xi}}, \quad (8)$$

где $A_W = 4\pi / C_W$, $G = \text{const}$, T_0, C_W - температура и постоянная Кюри-Вейсса, T_c - температура, при которой соотношение полярной и неполярной фаз равно 1 : 1, ξ - мера размытия.

Разлагая (3) в ряд по степеням $T - T_m$, где T_m - температура, соответствующая минимуму обратной диэлектрической восприимчивости (т.е. температура, соответствующая максимуму диэлектрической проницаемости $\epsilon(T) \propto 4\pi / \chi(T)$), имеем:

$$\chi(T) = [A_W (T_m - T_0) + \frac{G}{1 + e^{x_m}}] + [A_W - \frac{G e^{x_m}}{\xi (1 + e^{x_m})^2}] (T - T_m) + (4)$$

$$+ \frac{G e^{x_m} (e^{x_m} - 1)}{2 \xi^2 (1 + e^{x_m})^3} (T - T_m)^2 - \frac{G e^{x_m} (e^{2x_m} - 4e^{x_m} + 1)}{6 \xi^3 (1 + e^{x_m})^4} (T - T_m)^3 + \dots,$$

где $x_m = \frac{T_m - T_c}{\xi}$.

Учитывая, что условия экстремума для функции (3) (т.е. условия минимума в точке $T = T_m$) могут быть записаны

$$\left. \frac{\partial \chi}{\partial T} \right|_{T=T_m} = A_W - \frac{G e^{x_m}}{\xi (1 + e^{x_m})^2} = 0, \quad (5.a)$$

$$\left. \frac{\partial^2 \chi}{\partial T^2} \right|_{T=T_m} = \frac{G e^{x_m} (e^{x_m} - 1)}{\xi^2 (1 + e^{x_m})^3} > 0, \quad (5.б)$$

выражение (4) можно переписать

$$\chi(T) = [A_W (T_m - T_0) + \frac{G}{1 + e^{x_m}}] + \frac{G e^{x_m} (e^{x_m} - 1)}{2 \xi^2 (1 + e^{x_m})^3} (T - T_m)^2 - \frac{G e^{x_m} (e^{2x_m} - 4e^{x_m} + 1)}{6 \xi^3 (1 + e^{x_m})^4} (T - T_m)^3 + \dots \quad (6)$$

Сохраняя только член второго порядка и учитывая, что $\frac{1}{\epsilon} \approx \frac{4\pi}{\chi}$, получаем квадратичную зависимость в форме (I):

$$\frac{1}{\epsilon(T)} = \frac{1}{\epsilon_m} + B(T - T_m)^2, \quad (7)$$

где

$$\frac{1}{\epsilon_m} = \frac{1}{4\pi} \left[A_W (T_m - T_0) + \frac{G}{1 + e^{x_m}} \right], \quad (8.a)$$

$$B = \frac{G e^{x_m} (e^{x_m} - 1)}{8\pi \xi^2 (1 + e^{x_m})^3} \quad (8.б)$$

Безразмерным параметром разложения $\chi(T)$ служит величина $\frac{T - T_m}{\xi}$. Очевидно, выражение (7) правомерно только при $\frac{T - T_m}{\xi} \ll 1$. Из этого следует, что экспериментальным путем квадратичная зависимость достаточно уверенно может быть выявлена только в случае относительно большого размытия (т.е. при достаточно больших ξ , когда в данном интервале температур $T - T_m$ $\frac{T - T_m}{\xi} \ll 1$). При удалении от точки максимума $\epsilon(T)$ в сторону высоких температур, согласно (3), температурная зависимость $\epsilon(T)$ постепенно переходит в закон Кюри-Вейсса, как это и наблюдается экспериментально [12].

С другой стороны, если $\frac{T - T_m}{\xi}$ возрастает (т.е. при удалении от максимума ϵ), то следует учитывать также члены более высокого порядка в разложении (6). Рассмотрим только влияние кубического члена, т.е. запишем $[\epsilon(T)]^{-1}$ в форме

$$\frac{1}{\epsilon(T)} = \frac{1}{\epsilon_m} + B(T - T_m)^2 - C(T - T_m)^3, \quad (9)$$

где

$$C = \frac{G e^{x_m} (e^{2x_m} - 4e^{x_m} + 1)}{24\pi \xi^3 (1 + e^{x_m})^4} \quad (10)$$

Поскольку $G > 0$, $\xi > 0$ [11], то знак коэффициента C определяется знаком выражения в скобках в числителе (10). Легко по-

казать, что это выражение положительно, если:

$$e^{x_m} < 2 - \sqrt{3} \quad \text{или} \quad e^{x_m} > 2 + \sqrt{3}$$

и отрицательно, если

$$2 - \sqrt{3} < e^{x_m} < 2 + \sqrt{3}$$

Следовательно, учитывая, что всегда $T_m > T_c / |II|$, мы приходим к выводу, что C меняет знак при

$$x_m = \frac{T_m - T_c}{\xi} = 1,317$$

Таким образом, в зависимости от величины $T_m - T_c$ и степени размытия ξ может быть либо $C < 0$ ($x_m < 1,317$), либо $C > 0$ ($x_m > 1,317$). Аппроксимируя экспериментально снятую зависимость $[\epsilon(T)]^{-1}$ выражением (2), при $C < 0$, получим $m > 2$, а при $C > 0$ - соответственно, $m < 2$ (см. также /6/). Следовательно, можно предполагать, что зависимость (2) с $m \neq 2$ получается вследствие влияния членов более высокого порядка, нежели $(T - T_m)^2$ (другими словами: когда рассматриваемый интервал $T - T_m$ слишком велик, чтобы можно было ограничиться только квадратичным членом).

Отметим также, что вклад кубического члена имеет противоположный знак при $T > T_m$ и $T < T_m$, поскольку при этом $(T - T_m)^3$ меняет знак. Таким образом, используя для аппроксимации $[\epsilon(T)]^{-1}$ (точнее - для аппроксимации выражения (9)) "упрощенные" выражения (1) или (2), надо иметь в виду, что значение постоянной B может отличаться при $T > T_m$ и $T < T_m$, как действительно наблюдалось в работе /5/.

В заключение следует отметить, что квадратичная зависимость (1) является совершенно универсальной - она должна выполняться в случае РФП для обратного значения любой физической величины, имеющей конечный максимум и меняющейся непрерывно в некотором более или менее широком интервале в окрестности максимума, поскольку разложение функции такого типа в ряд Тейлора в окрестности экстремума должно начинаться с квадратичного члена (равенство нулю линейного

члена следует из условия экстремума).

Таким образом, по нашему мнению, то обстоятельство, что некоторая модель в окрестности экстремума $\xi(T)$ дает квадратичную зависимость (I) - и это подтверждается экспериментально, - не может служить окончательным подтверждением правильности той или иной модели. Действительно - квадратичную зависимость типа (I) можно получить из любой модели, в которой некоторая физическая величина (в частности - диэлектрическая проницаемость) меняется непрерывно в окрестности максимума. Решающим критерием адекватности того или иного подхода очевидно является экспериментальная проверка исходных предположений модели.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кириллов В.В., Исупов В.А. Исследование диэлектрической поляризации $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ в диапазоне частот $10^{-2} - 10^5$ гц.- Известия АН СССР, Сер. физ., 1969, т. 33, № 2, с. 313-316.
2. Smolensky G.A., Physical Phenomena in Ferroelectrics with Diffused Phase Transition.- J.Phys.Soc.Japan, Suppl., 1970, vol. 29, p. 26-37.
3. Kirillov V.V., Isupov V.A. Relaxation Polarization of $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ - a Ferroelectric with a Diffused Phase Transition.- Ferroelectrics, 1973, vol. 5, No. 1, p. 3-9.
4. Wolters M., Burggraaf A.J. Relaxation Polarization and Diffuse Phase Transitions of La -substituted $Pb(Zr, Ti)O_3$ - ceramics.- Mat.Res.Bull., 1975, vol. 10, No. 5, p. 417-424.

5. Wolters M., Burggraaf A.J. Phase Relations and Dielectric Behaviour of $(Pb, La)Zr_{0.55}Ti_{0.45}O_3$ Ceramics with a Diffuse Phase Transition Region.- Phys.Stat.Sol., (a), 1974, vol. 24, No. 1, p. 341-350.
6. Benguigui L., Thermodynamics of Diffused Phase Transitions in Dirty Ferroelectrics.- Solid State Comm., 1974, vol. 14, No. 1-8, p. 669-672.
7. Martirena H.F. Burfoot J.C. Grain-size Effects on Properties of Some Ferroelectric Ceramics.- J.Phys.C: Solid State Phys., 1974, vol. 7, p. 3182-3192.
8. Fimco G.W., Schloessin H.H. The Effect of High Pressure and Temperature on the Dielectric Constant of Ferroelectric Perovskite Ceramics $PZT-4$.- Ferroelectrics, 1976, vol. 11, No. 3-4, p. 409-412.
9. Diamond H., Variation of Permittivity with Electric Field in Perovskite-like Ferroelectrics.- J.Appl.Phys., 1961, vol. 32, No. 5, p. 909-915.
10. Фрицберг В.Я. Особенности явлений в области сегнетоэлектрического фазового перехода у кристаллов со структурой перовскита.- Учен. зап. Латв. ун-та, 1975, т. 235, с. 5-43.
11. Тункун З.А. Феноменологическое описание размытия сегнетоэлектрического фазового перехода в модели элементарных областей (см. настоящий сборник, с. 5-22).
12. Брок А.Я., Фрицберг В.Я., Такере З.А., Олехнович Р.Я., Тункун З.А. Экспериментальные результаты исследования обобщенного закона Кюри-Вейсса в системах твердых растворов со структурой типа перовскита.- Учен. зап. Латв. ун-та, 1974, т. 189, с. 5-46.

И.Т.Перро

Латвийский государственный университет им. П.Стучки

МЕХАНИЧЕСКИЕ РЕЗОНАНСНЫЕ СПЕКТРЫ ОБРАЗЦОВ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В
ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Методом записи резонансных спектров (МРС) исследовано поведение резонансных частот образцов в области структурных фазовых переходов (СФП). Определены температурные границы существования двух фаз в области СФП для 9 систем сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита. Результаты МРС сравнены с данными, полученными оптическими, dilatометрическими и ультразвуковыми импульсными методами.

Упругие характеристики твердого тела весьма чувствительны к малейшим изменениям структуры вещества и обнаруживают четко выраженные аномалии при температурах структурных фазовых переходов /1/. Иногда эти аномалии являются единственным доказательством СФП. Однако, экспериментальные данные об упругих свойствах сегнетоэлектрических твердых растворов (СЭТР) при СФП пока весьма малочисленны /2,3,4/. Обычно измерения скоростей распространения звука, резонансных частот и упругих модулей проводятся в одной фазе, не охватывая области СФП.

Целью настоящей работы является исследование поведения резонансных частот образцов СЭТР в самой области СФП при медленном изменении температуры.

Нами исследованы температурные зависимости резонансных частот образцов более чем 180 различных СЭТР, принадлежащих 12 системам, со структурой перовскита. Результаты проведенных исследований могут играть важную роль при определении истинной картины физических явлений структурных (главным образом сегнетоэлектрических) фазовых переходов /5,6,7/, относящихся к фазовым переходам типа смещения. Эти фазовые переходы, как правило, происходят вблизи абсолютной границы термодинамической устойчивости, которая называется критическим состоянием /5,8/.

К критическим ФП относятся ФП типа смещения, а также ФП

типа "порядок-беспорядок". Их частными случаями являются сегнетоэлектрические (СЭП), антисегнетоэлектрические (АСЭП), а также такие ФП, как ориентационный переход в хлориде аммония NH_4Cl /7/ и α - β -переход в кварце /8,9,10/. Если для двух последних ФП уже имеется обширный набор экспериментальных данных в величине модулей упругости C_{ij} /7/, резонансных частот /9/, показателей преломления света /8/ и объема элементарных ячеек /10/ в окрестностях температур СЭП, то для сегнетоэлектриков при СЭП проведены только рентгенографические измерения параметров решетки /11,12,13/. Иохо /11/ методом Дебая-Шерера определил параметры решетки $BaTiO_3$ в температурном интервале от $20^\circ C$ до $200^\circ C$. При температуре около $122,8^\circ C$ исчезают тетрагональные линии спектра, а кубические линии наблюдаются уже при $121^\circ C$. Интервал сосуществования тетрагональной и кубической фаз составляет около $2^\circ C$. В работе /12/ наблюдалось сосуществование тетрагональной и кубической фаз в температурной области порядка $T_c \pm 1^\circ C$ у твердых растворов $(Pb, Sr)TiO_3$. В работе /13/ установлен температурный интервал сосуществования кубической и тетрагональной фаз в монокристалле $BaTiO_3$. Данные об упругих свойствах СЭТР получены в работах /2,3/, измерение проводилось двумя различными способами для температур ниже и выше СЭП, соответственно, что не дает возможности точного сопоставления упругих характеристик обеих фаз при СЭП.

Особенности упругих свойств при СЭП можно наблюдать тремя различными способами:

1) резонансными методами (с разверткой по частотной шкале) /1,2,3,15/;

2) ультразвуковыми импульсными методами (с разверткой по временной оси) /7,14/;

3) методом вращения образца, основанным на использовании закона преломления звуковых волн (закон Снелиуса) с разверткой по угловой шкале /4/.

Для наших целей наиболее пригодным и чувствительным оказался резонансный метод (МРС) /15/, а результаты, полученные импульсным методом, в данной работе приводятся для сравнения.

В отношении особенностей использованной методики отметим следующее:

1) градиент температур вдоль и поперек акустического тракта оставался $0,6 \pm 0,7^\circ\text{C}$ на 1 см при 150°C , наблюдаемые интервалы температур двухфазной области в то же время значительно шире ($4 \pm 5^\circ\text{C}$);

2) образец прижат к пьезощупу только в одной точке /15/, это мало влияет на изучаемый спектр колебаний даже при плохой остирровке образца в акустическом тракте;

3) предварительная выдержка при 400°C приводит к исчезновению возможной текстуры; неоднородные образцы перед измерениями отбраковывались по признаку появления субструктуры спектра или несимметричности резонансных кривых;

4) в приемной установке применены широкополосные пьезоусилители, которые работают в линейной области усиления, а поэтому искажения спектра из-за недостаточной полосы пропускания или перегрузки пьезоусилителя невозможны.

Для измерений резонансных спектров использовались образцы дискообразной формы диаметром 8 ± 25 мм и толщиной $0,8 \pm 2$ мм, а также образцы в виде цилиндров диаметром 8 ± 12 мм и длиной 12 ± 25 мм. Последние применялись также для ультразвуковых измерений импульсным методом. Образцы изготовлялись как по обычной керамической технологии, так и методом горячего прессования /4/. Отбраковывались образцы с плохими диэлектрическими свойствами и с пористостью выше 4%. Перед повторными измерениями образцы отжигались при температурах $T = T_c^e + 50 + 60^\circ\text{C}$. Начиная новый цикл измерений, на образец около 10 секунд накладывалось постоянное электрическое поле напряженностью $2,5 \pm 3$ кВ·см⁻¹. Степень пьезоактивности определялась по измерениям толщинного коэффициента электромеханической связи K_t . Коэффициент K_t имел порядок величины $0,01 - 0,10$.

Подробно методика измерений описана в /1,15/; главное внимание уделялось вопросу повышения температурной стабильности термостата, особенно в области СФД, с выдержкой при определенной температуре с точностью не ниже $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Для повышения чувствительности регистрирующих устройств применялись пьезоусилители с высоким коэффициентом усиления.

Некоторые результаты показаны на рис. 1 и 2.

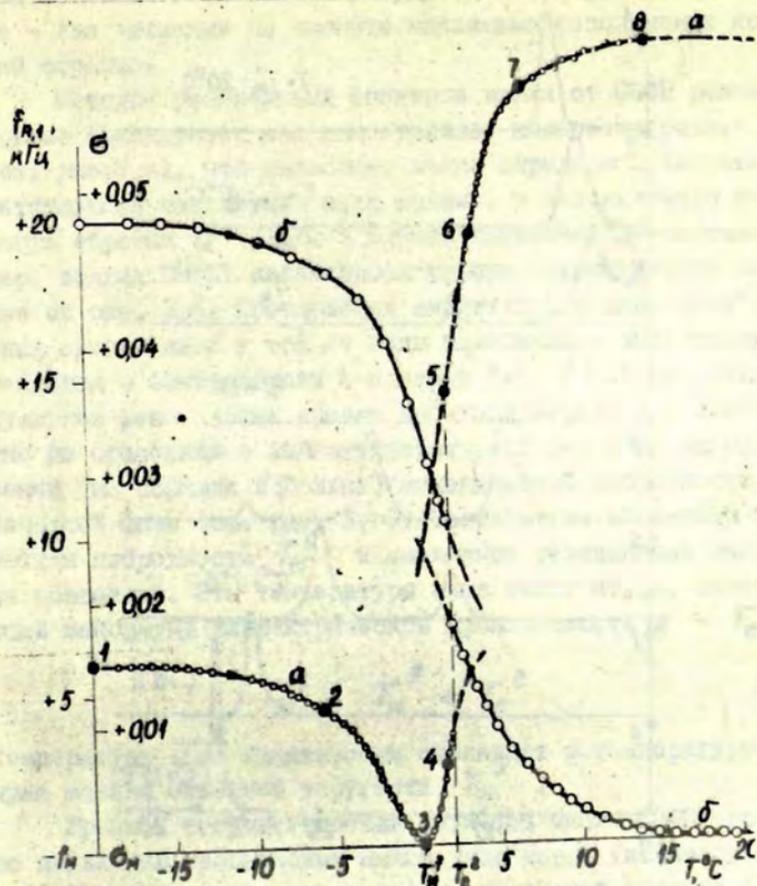


Рис. 1. Схематическое изображение изменения основной радиальной частоты диска $f_{R,1}$ (а) и коэффициента Пуассона σ (б), показывающее разрыв спектра механических колебаний при СЭП.

Есть основания полагать, что упругие колебания при прохождении через весь образец возбуждаются в статистической совокупности полярных и неполярных областей. Такой двухфазный материал при прозвучивании ультразвуковым импульсом дает

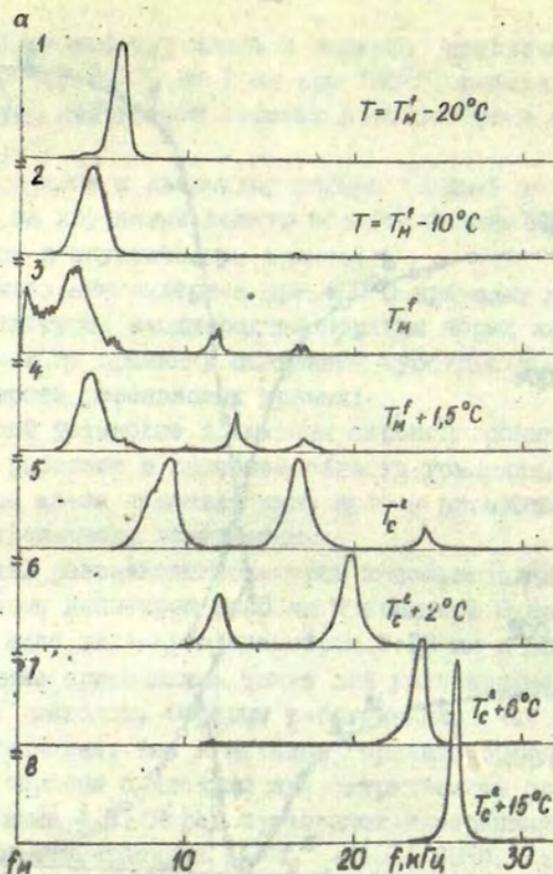


Рис. 2. Схематическое изображение зависимости резонансного спектра механических колебаний образцов СЭП от температуры в окрестности СЭФП.

1, 2 - сегнетофаза; 3, 4, 5, 6 - двухфазная область;

7, 8 - парафаза;

T_C^e - температура максимума диэлектрической проницаемости ϵ .

два временно-разнесенных импульса, а при резонансном методе - два отличных по частоте максимума резонансных колебаний образца.

Методом резонансных спектров вдали от СЭФП резонансные кривые фиксируются как симметричные колоколообразные кривые (см. рис. 3, а), что позволяет легко определить частоты, соответствующие максимумам этих кривых, и механическую добротность образца Q /15/. В случае двухфазности состава (например, вблизи СЭФП) наблюдаются кривые, схематически изображенные на рис. 3, б. Соотношения амплитуд "расщепленных" резонансных пиков одной и той же моды колебаний в окрестности СЭФП меняются в соответствии с кривыми "а", и "б" на рис. 3, в. Полуширины резонансных кривых кубической фазы при СЭФП намного уже по сравнению с низкотемпературной фазой из-за более высокой (на порядок и больше) механической добротности Q кубической фазы (см. рис. 3, г). Температуры минимумов механической добротности T_M^Q и минимумов резонансных частот T_M^f не совпадают. Эти температуры ниже температуры, соответствующей максимуму диэлектрической проницаемости $\epsilon - T_C^e$:

$$T_M^Q < T_M^f < T_C^e \quad (I)$$

Температура T_M^Q практически совпадает с температурой минимума модуля объемной упругости T_M^K .

Границы сосуществования двух фаз около СЭФП определялись по появлению резонансных максимумов новой (исчезновению старой) фазы в спектре механических колебаний образца (см. рис. 2). Полученные данные сравнивались с результатами измерений ультразвуковым импульсным методом, где эти границы температур определялись по расщеплению импульса ультразвуковых колебаний, прошедшего через образец. Появление двух пиков (высота которых взаимно меняется в процессе фазового перехода) свидетельствует о наличии двух различных скоростей распространения звука в области СЭФП. Из данных рис. 4 хорошо видно, что скорость звука в парафазе заметно больше (время прохождения меньше), чем в сегнетофазе.

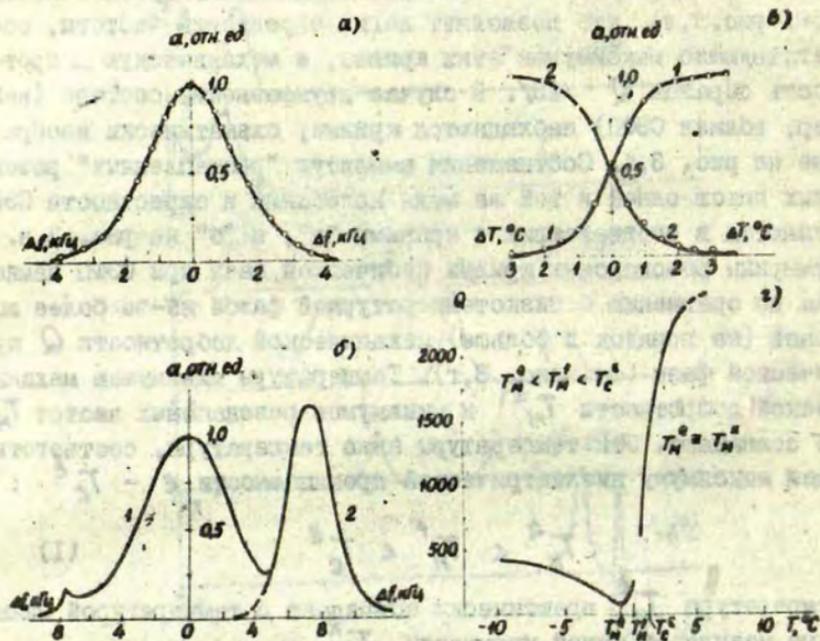


Рис. 3. а - амплитудно-частотная зависимость произвольно выбранной моды колебаний; б - расщепление кривой резонансных колебаний образца при СЭФ (1 - резонансная кривая сегнетоэлектрической фазы, 2 - резонансная кривая парафазы); в - отношение амплитуд резонансных кривых вблизи СЭФ (1 - амплитуда сегнетофазы, 2 - амплитуда парафазы); г - температурная зависимость механической добротности Q вблизи СЭФ у СЭТР $(Ba, Sr)TiO_3$.

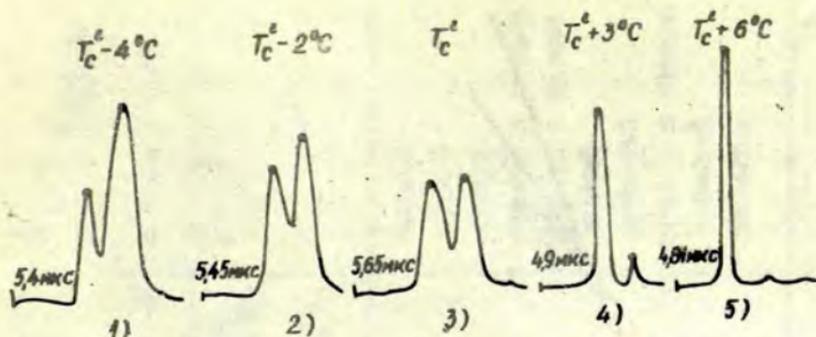


Рис. 4. Расщепление детектированного звукового импульса при прохождении через образец вблизи СЭФП у $BaTiO_3$ (цифры перед импульсами - времена прохождения через образец и акустический тракт в микросекундах).

По соотношению высоты проходящих импульсных пиков обеих фаз на рис. 4 можно приблизительно определить соотношение объема фаз и величину интервала сосуществования двух фаз (у поликристаллического $BaTiO_3$ последний равен $5 + 5,5^\circ C$). Наблюдение расщепления звукового импульса в окрестности СЭФП возможно при достаточно большом различии упругих свойств обеих фаз (у $BaTiO_3$ скачок продольного звука ΔV_L при СЭФП около $900 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$), достаточно четком фазовом переходе (температурный интервал размытия СЭФП не более $16+18^\circ C$) и при том условии, что время распространения звука через область данной фазы меньше времени релаксации полярных и неполярных областей.

Интервал температур, соответствующий двухфазной области, растет вместе со степенью размытости СЭФП (см. рис. 5 и таблицу I). Это явление наблюдается как при акустических (кривые 1_a , 2_a , 3_a на рис. 5) и оптических (кривые 1_o , 2_o) измерениях, так и при дилатометрических (кривые 1_d , 2_d , 3_d) измерениях,

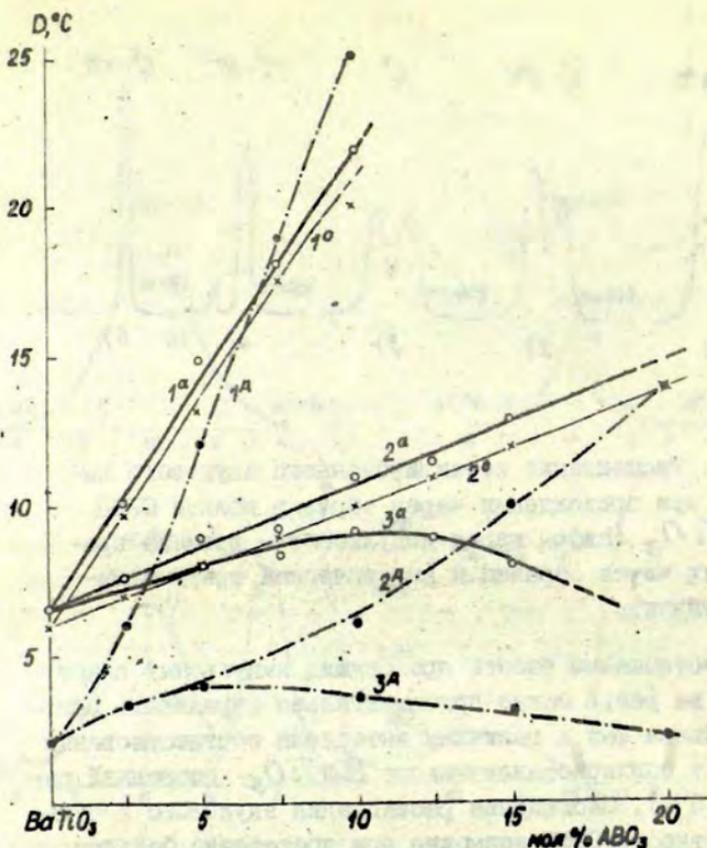


Рис. 5. Интервалы температур существования двухфазных областей вблизи СЭФП, определенные акустическими методами в СЭТР: (1^a - $Ba(Ti, Sn)O_3$; 2^a - $(Ba, Sr)TiO_3$; 3^a - $(Ba, Pb)TiO_3$); оптическим методом по исчезновению дупреломления Δn /16/ в СЭТР (1^d - $Ba(Ti, Sn)O_3$; 2^d - $(Ba, Sr)TiO_3$); dilatометрическим методом по двойной "полуширине" D экстремума кривой коэффициента ЛТР /15/ в СЭТР (1^d - $Ba(Ti, Sn)O_3$; 2^d - $(Ba, Sr)TiO_3$; 3^d - $(Ba, Pb)TiO_3$).

Таблица I

Характеристики появления двухфазной области в окрестности СЭФП у СЭТР разных систем.

№ пп	Системы СЭТР	границная концентр. эффекта, x	интервалы температур двухфазных областей $\Delta T, ^\circ C$		разница температур. $\Delta T = T_C^e - T_M^f, ^\circ C$	характер СЭФП
			при x=0	при гран. концентр. эффекта		
1.	$(Ba_x Sr_{1-x})TiO_3$	15	5	II	2+3	четкий
2.	$(Sr_x Pb_{1-x})TiO_3$	20+80	4	6	I+3	четкий
3.	$(Pb_x Ba_{1-x})TiO_3$	70	3	5	I+2	четкий
4.	$Ba(Zr_x Ti_{1-x})O_3$	7,5	5	I3	2+5	от четкого к размыт.
5.	$Ba(Sr_x Ti_{1-x})O_3$	5	5	I4	2+5	от четкого к размыт.
6.	$(Ca_x Ba_{1-x})TiO_3$	20	5	8	2+4	четкий
7.	$x PMN \cdot (1-x) PSN$	30	I3	I8	6+9	размытый
8.	$(La_x Pb_{1-x})Ti_{0.95} Zr_{0.05} O_3$	6	4	9	2+5	от четкого к размыт.
9.	$x PMN \cdot (1-x) PZN$	20	I5	I8	6+9	размытый
10.	$x PNN \cdot (1-x) PMN$	-	-	-	-	размытый

Выводы

1. Методом записи резонансных спектров (МРС) образцов сегнетоэлектрических твердых растворов (СТР) возможно определить фазовые границы, исследуя расщепление (или изменение формы) резонансных линий.

2. У СТР с четкими фазовыми переходами (ФП) температурные интервалы сосуществования двух фаз составляют $5+8^{\circ}\text{C}$, что намного шире интервалов, наблюдаемых у монокристаллов. У СТР с размытыми фазовыми переходами эти интервалы порядка $15+18^{\circ}\text{C}$.

3. Результаты, полученные МРС, хорошо согласуются с данными, полученными оптическими и dilatометрическими методами.

4. Температура минимумов механической добротности T_M^a и минимумов резонансных частот T_M^f ниже температур, соответствующих максимуму диэлектрической проницаемости T_C^e на $2+4^{\circ}\text{C}$.

5. Чем больше размытие фазового перехода, тем шире интервал температур существования двухфазных областей и больше разница между температурами максимума диэлектрической проницаемости T_C^e и минимума основной радиальной частоты T_M^f .

ЛИТЕРАТУРА

1. Перро И.Т., Фрицберг В.Я. Исследование упругих свойств сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита. - Учен. зап. Латв. ун-та, 1976, т.250, с. 47-58.
2. Huibregtse E.J., Bessey W.H, Drougard M.E. Electro-mechanical behaviour of single crystals of barium titanate from 25 to 160°C.- J. Appl. Phys., 1959, vol. 30, No. 6, p. 899-905.
3. Berlincourt D., Jaffe H. Elastic and piezoelectric coefficients of single crystal barium titanate.- Phys. Rev., 1958, vol. 3, No. 1, p. 143-148.
4. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков, М., Энергия, 1976, 335 с. (с. 284-288).
5. Романовский Т.Б. Термодинамическая устойчивость и соотношения Гиппарда в окрестности критических фазовых переходов в твердом теле.- Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук, Тарту, 1972, 19 с.
6. Кривоглаз М.А. Теория затухания упругих колебаний в двухфазных смесях.- Физика металлов и металлведение, 1960, т. 10, вып. 4, с. 497-504.
7. Гарланд К. Ультразвуковые исследования фазовых переходов и критических точек.- В кн.: Физическая акустика, М., Мир, 1974, т. 7, с. 61-173.
8. Семенченко В.К., Боднарь И.Т. Исследование показателей преломления кварца в области α - β -перехода.- Оптика и спектроскопия, 1973, т. 35, вып.1, с.98-101.
9. Nöchl U.P. Ultrasonic investigation of the first-order phase transition in quartz.- Sol. State Commun., 1970, vol. 8, p. 1487-1490.

10. Хлапова А.Н. Рентгенографические данные о фазовом переходе в α - и β -кварце.- Кристаллография, 1962, т. 7, вып. 4, с. 468-471.
11. Joho P. Präzisionsmessung der Gitterkonstanten und des Ausdehnungskoeffizienten von Barium-titanat.- Zeitschr. für Kristallographie, 1964, B 120, Hf. 4/5, S. 329-341.
12. Шебанов Л.А. Рентгенографическое исследование тетрагонально-кубического фазового перехода в твердых растворах $(Pb, Sr)TiO_3$. - Учен. зап. Латв. ун-та, 1975, т. 235, с. 145-156.
13. В.Я.Фрицберг, Ю.В.Звиргзде. Процесс перестройки структуры кристалла $BaTiO_3$ при кубически-тетрагональном фазовом переходе.- ФТТ, 1977, т.19, № 9, с.1770-1773.
14. Андерсон О., Либерман Р. Скорости звука в горных породах и минералах.- В кн.: Физическая акустика, т.4, ч.Б, М., Мир, 1970, с. 382-436.
15. Поликристаллические сегнетоэлектрики.- Учебное пособие под общей ред. В.Я.Фрицберга, Р., ЛГУ им. П.Стучки 1976, 121 с.
16. Ю.А.Звиргзд, В.Я.Фрицберг. Микроскопическое исследование неоднородности сегнетокерамики методом индикации фазового перехода в кристаллах.- Физика и химия твердого тела, М., НИИТЭХИМ, 1973, вып. 3, с. 104-108.

В.Я.Фрицберг, А.Р.Штернберг

Латвийский государственный университет им.П.Стучки

О ВОЗМОЖНОСТИ ОПИСАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
В СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ ТИПА ЦТСЛ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ АНГАРМО-
НИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА

Анализируются оригинальные и литературные данные об исследовании составов сегнетокерамики ЦТСЛ с сильно размытым фазовым переходом. Для качественного объяснения результатов вводится модель слабо скоррелированных ангармонических осцилляторов, рассматривается кинетика фазовых переходов на основе предложенной модели.

В в е д е н и е

Уже в одной из первых работ (Хартдинг, Ленд /1/), посвященной получению и исследованию прозрачной сегнетокерамики цирконата-титаната свинца, модифицированного лактаном (ЦТСЛ), было установлено наличие размытого фазового перехода (РФП) в определенной области фазовой диаграммы. В дальнейшем природа фазовых переходов (ФП) изучалась рядом авторов, которые предложили свои модели для объяснения весьма сложной картины явления: Мейтцлер, О'Брайен /2/ - полиморфизм, пенсагнетозлектричество; Карл, Гейзен /3/ - квазисегнетозлектричество; Кив /4/ - $\alpha \rightarrow \beta$ переход. Комплексными исследованиями занимались Волтерс и Бургграф /5/, Василевская и др. /6/, а также сотрудники Латвийского государственного университета /7-9/. Однако в результате анализа вышеупомянутых работ (проведенного, например, в /10,11/) можно заключить, что микроскопический механизм и кинетика РФП еще далеко не выяснены.

I. Некоторые результаты предварительных исследований.

Прежде чем перейти к оригинальной части статьи, кратко остановимся на основных выводах работы /9/, которая, кстати, является отправной точкой данного исследования. В результате комплексных измерений в ней была уточнена фазовая диаграмма для неполяризованных образцов горячепрессованной (ГП) керамики ЦТСЛ X /65/35 (ЦТСЛ $La/Zr/Pi$) - рис.1. Введено понятие "область нечеткой симметрии" ("ОНС") (заштрихованная область на рис.1), которая в общем случае включает в себя композиции, обладающие хотя бы одним (или совокупностью) из следующих признаков: 1) меняется фаза (или фазовый состав) в электрически поляризованном (ЭП) состоянии по сравнению с термически деполяризованным (ТД) состоянием; 2) имеет место сосуществование фаз (называемое в работе /2/ полиморфизмом), а также, например, сосуществование моноклинной и ромбоэдрической фаз в ТД-состоянии в образцах ЦТСЛ 7-8/65/35, изготовленных по обычной керамической технологии /9/); 3) нельзя рентгенографически четко выявить структуру материала в ТД- (иногда также в ЭП-) состоянии. Одним из наиболее точных методов определения верхней температурной границы "ОНС" (T_n) является измерение T_n^y - температуры ФП по данным упругих характеристик (рис. 1, кривая 4) на неполяризованных образцах /9/. T_n можно выявить также при нагревании ЭП-образцов по спаду остаточной поляризации ($P_{ост}$) и двупреломления (Δn), максимуму диэлектрических потерь $tg\delta$ и дополнительному пику на кривых $\epsilon(T)$ (ϵ - диэлектрическая проницаемость) /2-8/. Нижняя граница "ОНС" ($T_{онс}$) определяется рентгеноструктурными исследованиями, по изменению (увеличению) рассеяния света, появлению деполяризованного компонента рассеянного света в ТД-образцах в режиме охлаждения. Как нами показано в экспериментах, проведенных в последнее время, $T_{онс}$ зависит от предистории образца (т.е., на сколько градусов выше T_n была нагрета керамика в процессе деполяризации).

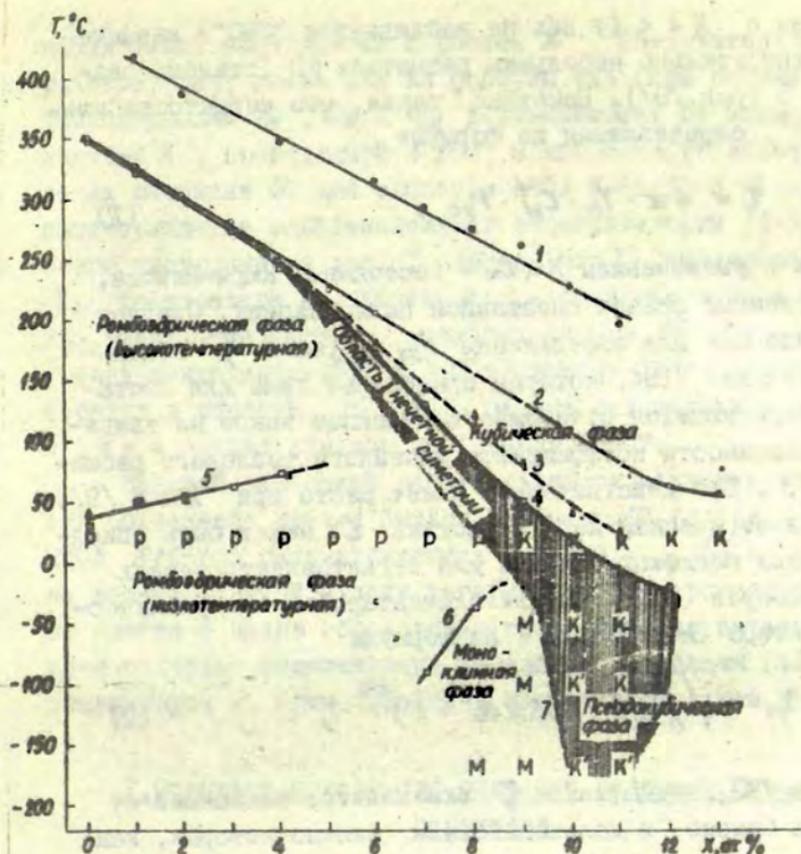


Рис. 1. Фазовая диаграмма и результаты измерений для неполяризованных образцов ГП-керамики ЦТСЛ X/65/35 /9/.
 1 - $T_0(x)$ - по измерениям на СВЧ, 2 - $T_M(x)$ - по диэлектрическим измерениям (1 кГц), 3 - $T_\alpha(x)$ - по измерениям теплового расширения, 4 - $T_\beta(x)$ - по измерениям упругих свойств, 4,5,6, - фазовые границы, 7 - условная фазовая граница, заштрихованная область - "область нечеткой симметрии".
 \bullet - измерения на СВЧ, \square - диэлектрические измерения (1 кГц), \blacktriangle - измерения теплового расширения, \blacklozenge - измерения упругих свойств, P, M, K, K' - экспериментальные точки рентгеноструктурного исследования.

Составы с $X < 4$ (у них не наблюдается "ОНС") характеризуются относительно небольшим размытием ФП (степень размытия $\xi < 5$ град./9/). Показано, также, что сегнетостабильность (ζ)*, определяемая по формуле

$$\zeta = 4\pi \cdot T_p \cdot C_M^{-1} \cdot P_{sc}, \quad (1)$$

уменьшается с увеличением X (C_M - постоянная Кюри-Вейсса, P_{sc} - приведенный скачок спонтанной поляризации). Следует добавить, что как для определения P_{sc} , так и ξ использовалась методика /13/, которая правомерна лишь для составов, характеризующихся отчетливо выраженным пиком на температурной зависимости коэффициента линейного теплового расширения $\alpha(T)$. Это действительно имеет место при $X < 4$ /9/.

Феноменологическая характеристика ζ может быть описана и на основе модифицированной для сегнетоэлектрических твердых растворов (СЭТР) модели элементарного ангармонического осциллятора (АО) /14,15/. Из формулы

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

полученной в /9/, видно, что ζ оказывается зависящей от разности сил близко- и дальнего действия, баланс которых, как известно, определяет возникновение спонтанной поляризации (P_s) (α , θ - коэффициенты, входящие в разложение энергии АО, α^* - эффективная поляризуемость совокупности структурных элементов, образующих элементарную ячейку, β - фактор Лорентца, N - число элементарных ячеек в единице объема). Как установлено путем анализа результатов диэлектрических измерений на СВЧ /9/, разность $\beta N \alpha^* \sim 1$

* Количественная характеристика склонности вещества к спонтанной поляризации, введенная в свое время одним из авторов на основании термодинамической теории сегнетоэлектрических (СЭ) ФП /12/.

значительно уменьшается с ростом X . Следовательно, из выражения (2), также как из формулы (I) (при оценке тенденций изменения T_n , C_n и P_{sc} в зависимости от концентрации лантана X , проведенной в /9/) можно сделать вывод об усилении размытия ФП для составов ЦТСЛ X/65/35 с $X > 4$. Это подтверждается многочисленными экспериментами /I-9/. Из фазовой диаграммы на рис. I видно, что T_n становится меньше T_m (температура максимума ϵ) - сравните кривые 4 и 2, где выявляется картина, подобная случаю $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (далее сокращенно PMN) - типичному СЭ с размытым ФП. Переход в обычную СЭ-фазу в режиме охлаждения у образцов с $X > 4$ осуществляется лишь через "ОНС".

Задачей настоящей работы являлось изучение возможности объяснения причин сильно размытых ФП (в ряду СЭТР ЦТСЛ X/65/35 рассматриваются составы с $X > 4$) на основе вышеупомянутой модели ангармонического осциллятора. Однако сперва с целью обоснования такой попытки вкратце рассмотрим основные существующие модели для описания РФП и проанализируем их применимость в конкретном случае ЦТСЛ.

2. Основные модели для описания размытых фазовых переходов.

Одной из известнейших моделей, объясняющей причины размытия СЭФП, является модель флуктуаций состава, наиболее разработанная Исуповым и Кирилловым (см., например, /I6/). Основное положение модели - существование в сложных химических соединениях и СЭТР микрообластей с различными температурами ФП (точками Кюри T_c). Базой для экспериментальной проверки вышеупомянутой модели главным образом послужило химическое соединение PMN . Для количественной оценки ФП вводится параметр δ , определяющий степень размытия; δ входит в известную квадратичную зависимость /I6/

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon_{\max}} + \frac{(T - T_m)^2}{2\epsilon_{\max} \cdot \delta^2} \quad (3)$$

В ряде работ /1,3,5,6/ флуктуации состава приводятся в качестве одной из причин размытия ФП и в ЦТСЛ. Однако, является ли эта причина единственной и (или) определяющей в случае ЦТСЛ и аналогичных ему СЭТР - особенно для составов, в которых имеет место неизовалентное замещение ионов (а следовательно, и появление вакансий) в подрешетках А и В перовскитной решетки ABO_3 ? Правомерность такого вопроса можно проиллюстрировать рядом экспериментальных данных. С одной стороны, с позиций модели /16/, например, непонятно наличие относительно четкого ФП для ЦТС $150/50$ /17/ и $(Pb, La)TiO_3$ (PLT) при концентрации La вплоть до $20+23$ ат.%, /18,19/. С другой стороны, ФП в последней системе существенно разливается (при этом T_M увеличивается!) при искусственном перераспределении вакансий (увеличение количества В-вакансий) /18,19/ в керамике. Следует добавить, что в отношении технологических причин это связано с ограничением летучести PbO . Последнее должно было бы привести к образованию более однородного состава, т.е. уменьшению флуктуаций состава. Наконец, если анализировать значения δ для образцов ЦТСЛ, то по непонятным причинам в ряду $X/65/35$ /9/ при $X > 7$ флуктуации состава, определяющие размытые ФП согласно модели /16/, вдруг неожиданно возрастают. Аналогичное явление наблюдается в ряду $X/55/45$ /5/.

Другая модель для объяснения причин размытия ФП - термические флуктуации поляризации. - предложена Фрицбергом и Роловым в /20/ и далее развита в /21,22,12/. Основная идея модели: в районе ФП образец разбивается на элементарные области (объемом 10^{-18} см^3), в которых вследствие термических флуктуаций может происходить ФП из неполярной фазы в полярную и обратно. В каждой из этих областей происходит "идеальный" ФП I рода. Модель "флуктуаций поляризации" в случае ЦТСЛ упоминается в работах /5,23/ и использована для оценки степени и тенденций размытия ФП в ряду ЦТСЛ $X/65/35$ (см. /9/ и гл. I настоящей статьи). Из модели Фрицберга-Ролова следует: чем меньше объем элементар-

ной области, тем больше размыт ФП. В работе /24/ рассматривается случай сильно размытого ФП и предлагается методика определения количественной меры степени размытия ξ изучаемого перехода по кривым $\varepsilon(T)$. Показано также, что должно выполняться соотношение (3) независимо от предположения о флуктуациях состава /35/. Следовательно, можно сделать вывод, что зависимость (3) вообще является более универсальной и проявляется в СЭ-системах, характеризующихся флуктуациями любого типа.

Обе вышеуказанные модели ("флуктуаций состава" и "флуктуаций поляризации") предполагают флуктуации идеально поляризованных СЭ-областей. Однако имеются убедительные основания (особенно при изучении ЦТСЛ) рассматривать также случай "слабо полярных" и "локально полярных" областей. Не интересуясь причинами возникновения такого состояния вещества, авторы /2/ под ним подразумевали псевдосегнетоэлектричество (некубическую, полярную структуру с настолько низкой P_S , что не образуется доменная структура), а авторы /3/ - квазисегнетоэлектричество (полярные области ближнего порядка). Бернс и Скотт /25/ установили отклонение температурной зависимости коэффициента преломления $n(T)$ от линейного закона в области температур выше T_M для ряда составов (ЦТСЛ, PMN , $Pb(Zn_{1/3} \cdot Nb_{2/3})O_3$) с РФП (в частности для ЦТСЛ 8/65/35 до $T = T_M + 150^\circ C$). Для объяснения результатов введена модель, предполагающая существование локально сильно поляризованных областей, имеющих размер всего нескольких периодов ячейки (областей ближнего порядка с необратимой поляризацией, в отличие от обычных спонтанно поляризованных областей с определенной T_C). Причиной появления локальных поляризуемых пелей названы дефекты и неравномерное распределение ионов в решетке. Последнее нарушает трансляционную симметрию в веществе, что убедительно доказывается рамановскими спектрами (спектрами комбинационного рассеяния) первого порядка для монокристаллов PMN , обнаруженными в той же работе /25/, а также Карамяном и Крайник в /26/. Аналогич-

ный результат получен и для ЦТСЛ - в результате исследования инфракрасных и рамановских спектров /23/ и удельной теплоемкости при низких температурах /27/. Так как в случае *PMN* /25,26/, а также ЦТСЛ /23,27/ можно говорить лишь о сверхзатухающей мягкой моде, полагают, что рамановски-активными могут стать акустические фононы, взаимодействующие с вышеупомянутыми оптическими фононами /27/. Большая, мало меняющаяся от температуры ширина рамановских полос /23,25,26/, еще раз свидетельствует о неупорядоченной кристаллической решетке и малой длине свободного пробега фононов в исследуемых материалах. Смоленским и др. /28/ исследовано поведение акустических фононов (манделштам-бриллюэновское рассеяние света) в *PMN*. Из выполнения условия Коши в широком интервале температур делается вывод, что переходу в полярную фазу предшествует область, в которой наблюдается равновесное взаимодействие между дальнедействующими силами смещения и короткодействующими восстанавливающими силами. В /28/ указывается на дисперсию скорости акустических фононов, что может быть связано с их взаимодействием со сверхзатухающей оптической мягкой модой (идея, аналогичная /27/).

Модель, предложенная в /25/, дальше развита Бернсом в /29/ на основе представлений теории динамики решетки. Количество дефектов в составах с РФП определяется $\approx 10^{23} \text{ см}^{-3}$, следовательно, практически все соседние элементарные ячейки отличаются друг от друга, однако предполагается некоторая средняя трансляционная симметрия. диэлектрические свойства такой системы рассматриваются с позиции взаимодействия локализованных мод дефектов и низкочастотных оптических мод, при этом последние не являются определяющими. Следовательно, уже при 100 град. выше T_M (и более) имеется возможность появления локальных статически и динамически поляризованных областей с высоким ϵ .

Наконец, Рейнке и Нгаи /30/ модифицировали выражение Ландау-Гинзбурга-Девоншира для свободной энергии, придав параметру упорядочения дополнительные степени свободы, которые вызваны модами "локального разупорядочения" (модами

дефектов). В результате параметр упорядочения становится непрерывной функцией от температуры. Кроме того, можно теоретически рассчитать кривые $n(T)$, аналогичные полученным в эксперименте для ЦТСЛ 8/65/35/ в /25/.

3. Модель слабо скоррелированных ангармонических осцилляторов

В основу предлагаемой модели размытия ФП положены не локальные сильно поляризованные области, как в работах /25,29,30/, а слабо скоррелированные флуктуирующие группы осцилляторов. Идея модели более близка к гипотезе квазисегнетоэлектрического состояния - полярных областей ближнего порядка (Карл, Гейзен /3/).

3.1. Модель ангармонических осцилляторов для случая четкого ФП /14/.

Структура кристалла рассматривается как совокупность воображаемых одинаковых элементарных АО, образующих в пространстве решетку кубической симметрии. Потенциальная энергия АО может быть записана в виде

$$U = \frac{a}{2} x^2 + \frac{b}{4} x^4 - qE'x, \quad (4)$$

где q - заряд АО, x - смещение из точки равновесия. Эффективное поле E' , учитывая диполь-дипольное взаимодействие, может быть представлено в приближении Лорентца

$$E' = E + \beta P, \quad (5)$$

где E - среднее макроскопическое поле; $\beta = \frac{4\pi}{3}$.

На основании этих исходных постулатов может быть показано, что диэлектрическая восприимчивость выражается формулой

$$\alpha = \frac{Nq^2}{a - \beta Nq^2 + 3 \frac{b}{a} kT} = \frac{Nq^2}{a_{эфф}}, \quad (6)$$

где N - число элементарных ячеек в единице объема, k - по-

стоянная Больцмана.

Эффективная силовая постоянная

$$a_{эфф} = (\alpha - \beta N q^2) + 3 \frac{b}{a} kT = \Delta + 6T \quad (7)$$

определяет величину "квазиупругой" силы и является суммой трех составляющих: 1) возвращающей упругой силы - αx ; 2) сдвигающей силы реактивного поля $+\beta N q^2 x$; 3) "фиктивной" возвращающей силы - $3 \frac{b}{a} kT x$, обусловленной ангармоническим характером колебания осциллятора и зависящей от температуры. Самые малые изменения баланса этих сил определяют состояние вещества. В парафазе $a_{эфф} > 0$; разность сил близко- и дальнего действия $\Delta < 0$; $6T > 0$ (см. рис. 2, а).

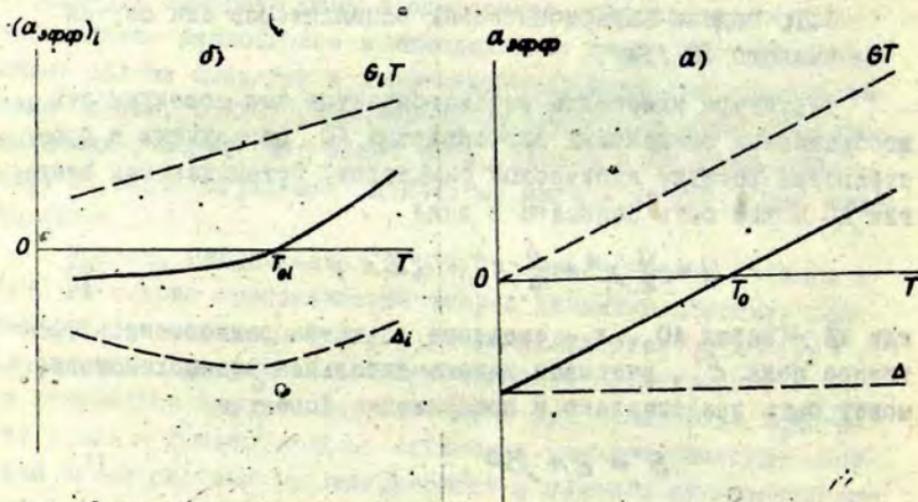


Рис. 2. Эффективная силовая постоянная $a_{эфф}$ в зависимости от температуры для скоррелированного (а) и слабо скоррелированного (б) ангармонических осцилляторов.

В случае четкого ФП при понижении температуры $a_{эфф} \rightarrow 0$, x увеличивается, и выполняется закон Кюри-Вейсса.

$$\kappa = \frac{C_M}{T - T_0}, \quad (8)$$

где T_0 - температура Кюри-Вейсса.

При $\alpha_{эфф} = 0$ ("размягчение" АО) сильно возрастает κ (в случае ФП II рода $\kappa \rightarrow \infty$), следовательно, согласно выводам теории Орнштейна-Цернике столь же сильно увеличивается радиус корреляции смещений

$$R_c^2 \sim \kappa \sim \frac{C_M}{T - T_0}. \quad (9)$$

В результате осуществляется когерентное (коррелированное) смещение подрешеток и происходит ФП вещества в спонтанно поляризованное состояние. Так как все АО идентичны и параметры a, b, q строго определены, строго определена и температура ФП T_0 (см. рис. 2, а)

$$T_0 = \frac{\beta N \alpha^* - 1}{3\kappa \frac{b}{a^2}} \quad (10)$$

(где $\alpha^* = \frac{q^2}{a}$ - эффективная поляризуемость совокупности структурных элементов), и вследствие сильной корреляции смещений ФП спонтанно охватывает большие области с образованием макродоменов.

3.2. Модель слабо скоррелированных ангармонических осцилляторов для случая РФП

В настоящем подразделе на основе нашей модели покажем, что для РФП вышеупомянутые процессы "размягчения" АО, коррелированное их смещение и образование доменов значительно смещены друг относительно друга по температурной оси. Видимой причиной этого является разупорядоченность и дефектность структуры, и экспериментальным подтверждением - ряд особенностей физических свойств СЭ-материалов с РФП (в частности ЦТСЛ /I-II, 23, 25, 27/). Например, с одной стороны, наблюдается отклонение зависимости $n(T)$ от линейного закона

для ЦТСЛ 8/65/35 вплоть до $T = T_M + 150$ град /25/, наличие сигнала второй гармоники в ТД-состоянии для ЦТСЛ 8/65/35, что свидетельствует о сегнетоактивности вещества; с другой стороны - отсутствие доменной структуры /4,9,32/, невозможность рентгенографического определения искажения решетки /2,3,4,9/ и макроскопической анизотропии физических свойств /I-II/ в ТД-образцах до $T_{0нс}$ включительно (см. рис. I,3). Как было показано в разделе 2, в составах с РФП нарушена трансляционная симметрия, мала длина свободного пробега фононов. Следовательно, можно ожидать и ослабления (нарушения) корреляционных эффектов в области ФП, о чем свидетельствует, например, отступление от закона Кюри-Вейсса, установленное при исследовании ЦТСЛ X /65/35 /9/ (т.е. согласно (9) имеет место ограничение "нормального" роста R_c). Ввиду дефектности структуры, есть основания предполагать разброс значений параметров АО - a , b и q .

Рассмотрим некоторый i -тый АО, характеризуемый средними по величине значениями параметров a_i , b_i , q_i и принадлежащий к области, которая при понижении температуры образует средний субмикродомен^{*}, размер которого меньше и форма которого отличается от сферы Лорентца. Эти геометрические особенности учтем при помощи фактора β' ^{***}, зависящего от величины и конфигурации того субмикродомена, в который входит рассматриваемый АО. Тогда для i -того АО выражение (7) можно записать в форме

$$(a_{эфф})_i = (a_i - \beta' N q_i^2) + 3 \frac{b_i}{a_i} kT = \Delta_i + G_i T. \quad (II)$$

* Термин "субмикродомен" в некотором смысле отражает малые размеры образующихся кластеров; так как в керамике в ТД-состоянии обнаружить их не удается даже при помощи электронного микроскопа, можно лишь приблизительно оценить размеры субмикродоменов - они меньше 0,02 мкм /4,9,32/.

*** Бернс в /29/ при учете вклада локальных сильно поляризованных областей (имеющих размер нескольких элементарных ячеек) в ϵ , по нашему мнению, не совсем обоснованно пользовался приближением реактивного поля Лорентца ($\beta = 4\pi/3$).

и качественно проследить температурные поведения $(\alpha_{эфф})_i$. Как уже было сказано выше, условие сферы Лорентца не выполняется из-за малой величины радиуса корреляции R_c . Однако $R_c \sim \epsilon^{1/2}$ (9), следовательно, можно предположить, что и член с β' , где $\beta' \sim R_c$, в выражении (II) проходит через максимум и $\Delta_i(T)$, соответственно, через минимум при температуре в области T_M (максимума ϵ). Из графического построения (рис. 2, б) видно, что относительно низкие значения $(\alpha_{эфф})_i$ сохраняются в широком температурном интервале (по сравнению с $\alpha_{эфф} = 0$ при T_0 для четких ФП, см. рис. 2, а). Отметим, что температуру T_{0i} на рис. 2, б (температуру термостата, при которой для i -того осциллятора выполняется условие $(\alpha_{эфф})_i = 0$) не следует отождествлять с температурой Кюри-Вейсса для четкого ФП, так же как и для РФП (см. рис. 1; кривая 1).

3.3. Кинетика размытых фазовых переходов

Теперь при помощи рис. 3 (в качестве прототипа взят состав ЦТСЛ 8/65/35; сравните с рис. 1) выскажем некоторые соображения относительно кинетики РФП на основании предложенной выше модели АО. В области I (т.е. при $T > T_M$) уже при $T \approx T_M + 150 + 200$ °C появляются отдельные группы "размягченных", но слабо скоррелированных АО с весьма малым временем жизни. Явление носит явно флуктуационный характер. Еще раз напомним, что о наличии таких полярных областей ближнего порядка свидетельствуют измерения $n(T)$ /25/ и ϵ , измеренное в СВЧ диапазоне /9/. С приближением к T_M размягчается большинство АО, следовательно, растет $\epsilon \sim dp/dE$. Однако, начинается и другой процесс. - образо-

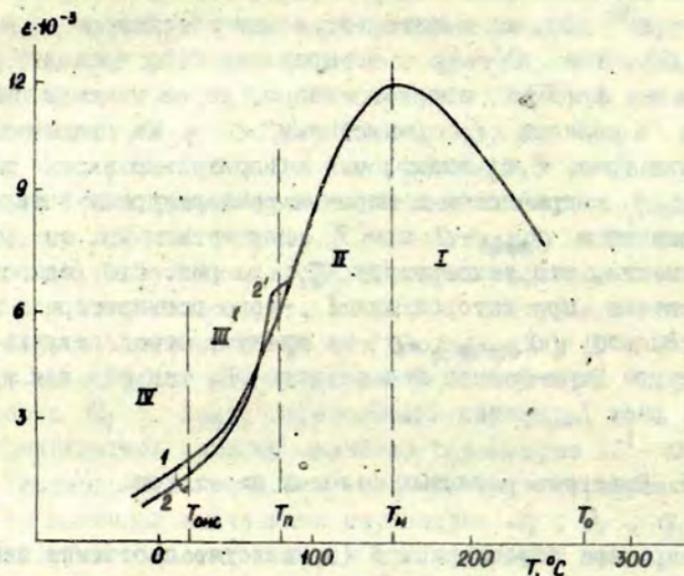


Рис. 3. Зависимость $\epsilon(T)$ и характерные температуры и температурные области для ЦТД 8/65/35 (состава с сильно размытым фп): I - при охлаждении образцов и их нагревании в ТД-состоянии; 2 - при нагревании в ЭП-состоянии. $2'$ - дополнительный пик; $f = 1$ кГц.

вание субмикродоменов. Следовательно, образуется неоднородная система размягченных флуктуирующих групп АО и субмикродоменов (слабо скоррелированных групп АО, но имеющих более длительное время жизни). Этим объясняются невысокие значения $\epsilon_{\text{макс}}$ и частотная дисперсия ϵ . При дальнейшем понижении температуры (область II на рис. 3) процесс образования ("конденсация") субмикродоменов усиливается, система в меньшей степени реагирует на слабые электрические воздействия, о чем свидетельствует уменьшение ϵ . В области III ("ОНС"), субмикродомены характеризуются переохлажденным,

метастабильным состоянием. Оптическая изотропность керамики в областях I, II, III (в последней, разумеется, лишь в метастабильном ТД-состоянии), определяется малыми размерами полярных областей (менее 0,02 мкм). Рост и объединение переохлажденных субмикродоменов (в пределах области III) приводит к началу образования микродоменов с отчетливыми признаками новой фазы при $T \approx T_{\text{ОНС}}$. Это подтверждается рентгеноструктурными измерениями (появлением ромбоэдрического искажения - рис. 1), а также оптическими исследованиями (в районе $T_{\text{ОНС}}$ начинается небольшое увеличение рассеяния света в образцах, поляризационно-оптическая система выявляет деполяризацию рассеянного света). Следует добавить, что микроскопически микродомены, как и субмикродомены не обнаруживаются. Очевидно, рассеяние и деполяризация света обусловлены многократным отражением и преломлением света на границах микродоменов. Появление макроскопических (двупреломляющих) доменов в ТД-образцах при дальнейшем их охлаждении ($T < T_{\text{ОНС}}$, область IV на рис. 3) у составов, характеризующихся "ОНС" (см. рис. 1), насколько нам известно, пока не обнаружено. Можно полагать, что самопроизвольное появление четко выраженного СЗ-состояния в упомянутых составах с сильно размытым ФП /9/ энергетически невыгодно. В то же время следует отметить, что для керамики ЦТСЛ 5/63/37 (состав не характеризуется "ОНС", т.е. обладает более высоким значением ζ /9/) в ТД-состоянии четко выявлены двупреломляющие зерна с разупорядоченной доменной структурой /4/.

Для рассматриваемых нами образцов ЦТСЛ 8/65/35/ после охлаждения, не сопровождающегося наложением электрического поля, при последующем нагреве зависимость $\epsilon(T)$ имеет ту же форму, что и при охлаждении (рис. 3, кривая I). Незначительное рассеяние и деполяризация света полностью исчезают в районе температуры T_n .

Принципиальные изменения физического состояния вещества имеют место, если в области III (рис. 3), т.е. "ОНС" (см. также рис. 1), или при $T < T_{\text{ОНС}}$ воздействовать на образец

электрическим полем E . Вещество переходит в ЭП-состояние и становится макроскопически двупреломляющим (аналогом одноосного кристалла). Если возвратиться к предложенной модели слабо скоррелированных АО, то можно полагать, что поле упорядочивает направления элементарных диполей и увеличивает радиус корреляции R_c , т.е. способствует коррелированному смещению подрешеток. Следовательно, соответствующие Δ_i (см. формулу (II) и рис. 2,б) принимают отрицательные значения (формула (7); рис. 2,в), и субмикродомены перерастают в двупреломляющие макродомены, что четко обнаруживается в микроскопе /4,9,31,32/. Уместно добавить, что поле не только стабилизирует менее симметричную фазу и индуцирует остаточную поляризацию, но и дополнительно упорядочивает кристаллическую структуру /2,4,9/; аналогичные данные об изменении параметров элементарных ячеек для ряда модифицированных СЭТР типа ЦТС в процессе поляризации получены и в /33/. Величина ϵ после наложения E несколько уменьшается (кривая 2, рис. 3), а при дальнейшем нагревании образца при $T \approx T_n$ появляется дополнительный пик (2') на рис.3). Однако этот пик не обусловлен обычным ФП, а распадом индуцированной полем макродоменной структуры на субмикродомены, при этом имеет место максимальная подвижность доменных стенок. Небольшая высота пика, очевидно, связана с недостаточной однородностью материала в области T_n . Особенность явлений при T_n нами подчеркнута потому, что изменения поляризации P и двупреломления Δn от температуры внешне напоминают картину, характерную для случая обычного четкого СЭФП (см., например, /6/, а также анализ экспериментальных данных в /II/). Существенно, что для ЦТСЛ 8-9/65/35 при T_n зарегистрирован скачок поляризации $\Delta P = 8-10$ мкКл/см², превышающий, например, данные о P_{sc} при ФП даже для ЦТСЛ 0/65/35 /9/. Иными словами, такой большой скачок для составов, характеризующихся "ОНС" нельзя связывать с истинной природой сильно размытых ФП в этих композициях.

Добавим еще два интересных экспериментальных результата. Изменение параметра решетки при T_n в случае ЦТЛ, намного меньше, чем, например, для $BaTiO_3$ при СЭФП; сдвиг $\Delta T_n / \Delta E \approx 4$ град/кВ·см⁻¹ /6/, что в свою очередь, значительно больше, чем для $BaTiO_3$, где $\Delta T_c / \Delta E \approx 1,4$ град/кВ·см⁻¹ /34/. Следовательно, приложение E можно считать эффективным методом выявления слабого (скрытого) ФП, когда в материал искусственно вводится дополнительная энергия, которая при дальнейшем нагревании ЭП-образцов освобождается в области T_n и обуславливает вышеупомянутый большой скачок ΔP и $\Delta \bar{n}$. Заметим, что применяя более чувствительные методы исследования, например, акустические /9/, T_n можно определить и на практически неполяризованных образцах (иногда, правда, перед началом измерений требуется наложение $E \approx 2+3$ кВ/см в течение нескольких секунд).

Если рассматривать образцы, не подверженные действию поля, то при нагреве образца выше T_n (область II, рис. 3) осуществляется распад субмикродоменов на нескоррелированные АО с характерным параметром $(\alpha_{\phi\phi})_i$, близким к нулю, т.е. мы наблюдаем процесс, обратный процессу охлаждения в этой же области температур, который мы описывали выше.

Из вышеприведенного анализа можно также сделать вывод, что предпринимаемое иногда определение P_s (имея в виду обычное представление об этой величине) для сегнетоэлектриков с сильно размытым ФП (характеризующихся "ОНС") в принципе является методически необоснованным. Это, в частности, относится к методике динамического измерения пиротока. Еще более некорректные результаты получаются, если применять схему Сойера-Тауэра (т.е. метод петель гистерезиса): тогда в области T_n (и выше T_n) под действием E субмикродомены превращаются в макродомены, решетка существенно искажается /9/, что приводит к появлению длинных "хвостов" поляризации, далекой от насыщения. Действительно, P_s в полидоменных и поликристаллических образцах, согласно определению этого

параметра, при помощи дополнительного ориентирующего воздействия полем можно измерять только при наличии макроскопической доменной структуры и однозначно определяемого искажения кристаллической решетки. Для образцов, характеризующихся "ОНС", то и другое не имеет места.

В результате проведенного обсуждения нам представляется целесообразным назвать ЭП-состояние СЭ-веществ с сильно размытым ФП сегнетоэлектриком. С обычным сегнетоэлектриком это состояние роднит доменная структура, которая исчезает при температуре T_n в относительно узкой температурной области, а с электретом - то, что указанная макроскопически поляризованная структура возникает только под действием внешнего электрического или силового поля. Температура T_n , таким образом, является температурой деполаризации электрета. В качестве интересной особенности следует привести и такой экспериментальный факт: если нагревание сегнетоэлектрика прекратить в области T_n (т.е. оставить "хвосты" P и Δn), то при последующем охлаждении имеет место спонтанное увеличение (хотя и относительно слабо выраженное) как P , так и Δn . Очевидно, оставшиеся макродомены действуют в качестве "затравок" в отношении окружающих их субмикродоменов.

В заключение авторы выражают благодарность М.Э.Кните за проведение измерения температурных зависимостей оптических и электрооптических параметров образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Haertling G.H., Land C.E. Hot-Pressed $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$ Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications.- J.Amer.Cer.Soc., 1971, vol. 54, No. 1, p. 1-11.
2. Meitzler A.H., O'Bryan H.M. Polymorphism and Pseudoferroelectricity in PLZT Ceramics.- Proc.IEEE, 1973, vol.61, No.7, p. 959-966.
3. Carl K., Geisen K. Dielectric and Optical Properties of a Quasiferroelectric PLZT Ceramics.- Proc.IEEE, 1973, vol. 61, No. 7, p. 967-974
4. Kave B.T. Structure-Property Relationships in PLZT Ceramic Materials.- Ferroelectrics, 1976, vol. 10, No.1-4, p. 169-174.
5. Wolters M., Burggraaf A.J. Relaxational Polarisation and Diffuse Phase Transitions of La-substituted $Pb(Zr, Ti)O_3$ Ceramics.- Mat.Res.Bull., 1975, vol.10, No.5, p. 417-424.
6. Василевская А.С., Гродненский И.М., Сонин А.С. Фазовые переходы в сегнетоэлектрическом твердом растворе $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$.- ФТТ, 1976, т.18, № 12, с. 3714-3716.
7. Штернберг А.Р., Капениек А.Э., Пуриньш Э.Х., Фрейманис В.А., Романовский Т.Б., Гаевскис А.П., Лаздиня Э.М., Перро И.Т. Исследование особенностей физических свойств в сегнетокерамике состава ЦТСЛ в области морфотропной границы.- Учен. зап. Латв. ун-та, 1975, т. 230, с. 220-239.
8. Штернберг А.Р., Пуриньш Э.Х., Капениек А.Э., Фрейманис В.А., Романовский Т.Б. Некоторые физические характеристики электрооптической сегнетокерамики на основе ЦТСЛ.- В кн.: Диэлектрики и полупроводники, Киев, Вища школа, 1976, № 10, с. 20-28.

9. Штернберг А.Р., Фрицберг В.Я., Борман К.Я., Шебанов Л.А., Перро И.Т., Фрицберг П.А., Бирк Э.Х., Зирните А.В. Комплексное исследование особенностей структуры и фазовых переходов в ЦТСМ состава X/65/35.- В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика, Р., ЛУ им. П. Стучки, 1977, с. 138-167.
10. Штернберг А.Р. Электрооптические свойства сегнетокерамики и принципы построения светомодулирующих устройств на ее основе.- В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика, Р., 1975, т. 230, с. 21-133.
11. Штернберг А.Р. Современное состояние в технологии получения, в исследовании и применении электрооптической сегнетокерамики.- В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика, Р., ЛУ им. П. Стучки, 1977, с. 5-104.
12. Фрицберг В.Я. Стабильность спонтанно поляризованного состояния в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита.- Учен. зап. Латв. ун-та, 1976, т. 250, с. 5-16.
13. 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, с. 99-149.
14. Фрицберг В.Я. Исследование нелинейности поляризации вблизи фазового перехода у перовскитных сегнетоэлектриков на модели ангармонического осциллятора.- В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках, Р., Зинатне, 1971, с. 7-21.
15. Фрицберг В.Я. Физические явления в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита.- Изв. АН ЛатвССР, 1977, № 2, с. 6-27.

16. Kirillov V.V., Isupov V.A. Relaxation Polarization of $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) - a Ferroelectric with a Diffused Phase Transition.- Ferroelectrics, 1973, vol.5, p. 3-9.
17. Tsuzuki K., Sakata K., Wada M. Dielectric Properties of Single Crystals of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ Solid Solutions ($x \sim 0.5$).- Ferroelectrics, 1974, vol.8, p. 501-503.
18. Keizer K., Burggraaf A.J. The Ferroelectric Phase Transition of Rare Earth Oxide Substituted Lead Titanate Ceramics.- Ferroelectrics, 1976, vol.14, p. 671-673.
19. Hennings D. The Broadening of the Curie Peak by Lattice Defects in Ferroelectric Lead Titanate - Diffuse Phase Transition.- Sci.Ceram., 1976, vol.8, p. 203-211.
20. Фрицберг В.Я., Ролов Б.Н. О некоторых факторах, определяющих характер сегнетоэлектрического фазового перехода.- Изв. АН СССР, Сер. физич., 1964, т. 28, с. 649-652.
21. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Р., Зинатне, 1972, 311 с.
22. Фрицберг В.Я. Особенности явлений в области сегнетоэлектрического фазового перехода у кристаллов со структурой перовскита.- Учен. зап. Латв. ун-та, 1975, т. 235, с. 5-43.
23. Lurio A., Burns G. Vibrational Modes in $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ Ceramics.- J.Appl.Phys., 1974, vol.45, No.5, pp. 1986-1992.
24. Фрицберг В.Я., Тункун З.А. Феноменологическое описание размытия сегнетоэлектрического фазового перехода в модели элементарных областей.- См. в настоящем сборнике, с. 5-22.
25. Burns G., Scott B.A. Index of Refraction in "Dirty" Displacive Ferroelectrics.- Solid State Commun., 1973, vol. 13, pp. 423-426.

26. Карамян А.А., Крайник Н.Н. Колебательный спектр кристалла $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$. - ЦТТ, 1973, т.15, №8, с.2534-2537.
27. Lawless W.N. Low Temperature Specific Heats of Some Ceramics.- *Ferroelectrics*, 1977, vol.15, p. 61-67.
28. Смоленский Г.А., Прохорова С.Д., Синий И.Г., Чернышева Е.О. Манделъштам-Бриллюэновское рассеяние света в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом.- *Изв. АН СССР, Сер. Физ.*, 1977, т. 41, № 3, с. 611-614.
29. Burns G. Dirty Displacive Ferroelectrics.- *Phys. Rev. B*, 1976, vol. 13, No. 1, p. 215-226.
30. Reinecke P.L., Ngai K.L. Disorder in Ferroelectrics.- *Solid State Commun.*, 1976, vol.18, p. 1543-1547.
31. Michel C., Sicignano A. Observation of Field-Induced Microstructure in β Phase of 8/65/35 PLZT Electrooptic Ceramics.- *Appl.Phys.Lett.*, 1974, vol.24, No.11, p. 559-562.
32. Michel C. Observations of Domains in Ferroelectrics and Ferromagnetics with a Scanning Electron Microscope.- *Philips Techn.Rev.*, 1976, vol.36, No.1, p. 18-25.
33. Салей Д.С., Пономарев Ю.А., Дидковская О.С., Кисель Н.Г., Климов В.В. Об изменении параметров элементарных ячеек твердых растворов ЦТС в процессе поляризации.- В кн.: *Физика и химия твердого тела, М., Изд. НИФХИ им. Л.Я. Карпова. 1976, с. 129-131.*
34. Иона Ф., Ширани Д. Сегнетоэлектрические кристаллы.- М., Мир, 1965, 555 с.
35. Фрицберг В.Я., Тункун З.А. О квадратичной зависимости диэлектрической проницаемости в области размытого сегнетоэлектрического фазового перехода.- *См. в настоящем сборнике, с. 23-29.*

К.Я.Борман, М.И.Земмере

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ЦТСЛ X/65/35 НА ОСНОВЕ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОвого РАСШИРЕНИЯ

Экспериментально определены температурные зависимости теплового расширения образцов ряда твердых растворов ЦТСЛ X/65/35 (ЦТСЛ $La/Zr/Ti$) в интервале от $-190^{\circ}C$ до $+500^{\circ}C$. Проведенный анализ полученной зависимости $\alpha'(T)$ позволил выделить область сегнетоэлектрического фазового перехода. К выявленным переходам применена теория размытых фазовых переходов, и на этой основе определены важные характеристики вещества.

Изучение теплового расширения, как известно, дает возможность выяснить многие детали явления сегнетоэлектрических фазовых переходов (ФП) /1/. В настоящих исследованиях, которые являются продолжением нашей работы /2/, нами проведены тщательные измерения теплового расширения ряда твердых растворов ЦТСЛ X/65/35 (ЦТСЛ $La/Zr/Ti$), где X меняется в пределах $0 + II$ ат. %.

Дилатометрические измерения проведены на образцах, изготовленных по методу горячего прессования. Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) определены на образцах с размерами $23 \times 10 \times 2$ мм. Математическая обработка результатов измерений проводилась согласно методике, описанной в /1/. Тепловое расширение образцов твердых растворов ЦТСЛ исследовалось в интервале температур $-190^{\circ}C$ до $+500^{\circ}C$. Учитывая, что согласно методике /1/ для определения интересующих нас параметров необходимо проводить экстраполяцию на отдельных участках основной кривой, следует отметить, что в условиях системы ЦТСЛ, особенно при относительно большой концентрации хантана, могут быть получены лишь ориентировочные данные.

Температурные зависимости КЛТР для исследуемого ряда твердых растворов (ТР) представлены на рис. I. Более подробная характеристика отдельных участков зависимости $\alpha^l(T)$ для состава ЦТС 65/35 сделана в работе /2/; в настоящей работе проведен более общий анализ системы ЦТСЛ X/65/35.

Постепенный рост КЛТР (рис. I, участок I) характерен для большинства твердых тел, в частности, для сегнетоэлектриков со структурой перовскита. В интервале от 0° до $+80^\circ\text{C}$ (участок II) наблюдается резкий спад значений α^l (от $7,5 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$), соответствующий ФП из низкотемпературной ромбоэдрической фазы в высокотемпературную. Дальнейшее повышение температуры (участок III) вызывает линейное уменьшение величины α^l , которая при 240°C становится отрицательной. Четко выраженный отрицательный пик $\alpha^l(T)$ с экстремумом при $T_0 = 350^\circ\text{C}$ свидетельствует о наличии ФП (участок IV). Невысокое пиковое значение КЛТР ($\alpha^l = -5,2 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$) и сравнительно большая ширина экстремума (ширина пика на уровне половины его высоты $D \approx 7$ град) позволяют отнести настоящий ФП к группе относительно размытых. Монотонный выход α^l из минимума заканчивается только при $T \geq 500^\circ\text{C}$, что более чем на 150°C превышает T_0 , и в этом случае для описания ФП неправомерно применение термодинамической теории ФП /3/. С другой стороны, следует учесть характер поведения термодинамических параметров вещества, связанных с размытием скачка спонтанной поляризации в окрестности ФП. Из работы /4/ следует, что термодинамические параметры имеют симметричный вид по отношению к T_0 . В нашем случае это приводит к симметричности аномальной части КЛТР по отношению к температуре T_0 . Отсюда можно сделать вывод, что фазовый переход осуществляется в пределах участка IV. Настоящие соображения учитывались при математической обработке температурных зависимостей $\Delta^l(T)$ и $\alpha^l(T)$ согласно методике /1/.

С увеличением доли лантана в твердых растворах экстремум на участке IV постепенно уменьшается и исчезает при $X \approx 5$ (участок III непосредственно переходит в участок V). Увеличение доли лантана приводит к стиранию четких различий между отдельными участками зависимости $\alpha^l(T)$, и в результате при отно-

сительно больших концентрациях лантана образуется "интегральный" экстремум КЛТР. При $X > 4$ участки от II до У сливаются в один широкий минимум, который в основном определяется низкими значениями α^L в высокотемпературной ромбоэдрической фазе (участок III) и который по внешнему виду напоминает единый сильно размытый ФП.

Выше было указано, что участки II и IV соответствуют фазовым переходам и, следовательно, температура экстремума $\alpha^L(T)$ при $X > 5$ является как бы эффективной, усредненной характеристикой ФП в данных материалах. Температура, соответствующая минимуму, не представляет реального ФП /2/.

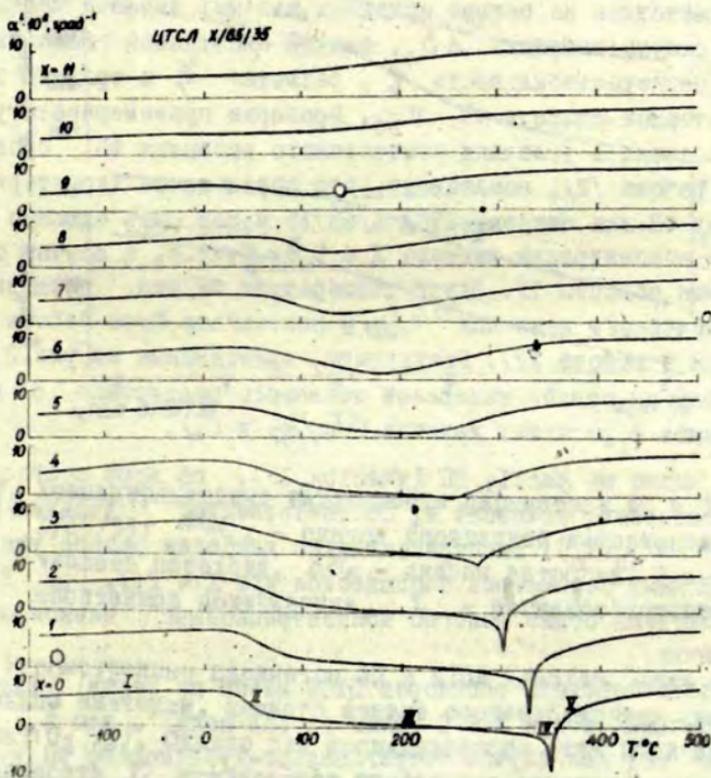


Рис. I. Температурные зависимости КЛТР системы твердых растворов ЦТСЛ X/65/35; X - концентрация лантана в ат. %.

Для достаточно четких ФП правомерно теоретическое описание сегнетоэлектрических фазовых переходов на основе данных о тепловом расширении /1/. Согласно методике, разработанной в /1/, определялись основные исходные характеристики ФП: скачок спонтанной деформации $\Delta l_{sc}/l$ и глубина экстремума КЛТР $\alpha'_{ан}(T_0)$. Теоретическая основа определения других параметров, необходимых для характеристики фазовых переходов, разработана в работах /1,3,5,6/ и с успехом использована для описания ФП в различных ТР. В настоящей работе мы считали целесообразным определить следующие характерные параметры ФП для растворов ЦТСЛ X/65/35, получаемые путем расчета по специальной методике на основе исходных данных: теплоту перехода Q_0 , скачок энтропии ΔS_0 , скачок спонтанной поляризации P_{s0} , сегнестабильность ξ , размытие ξ и средний объем элементарной области ФП. V_{30} . Проверка правомерности указанного подхода в условиях постепенного размытия ФП, проведенная в работе /2/, показывает, что определение характерных параметров ФП для системы ЦТСЛ X/65/35 может быть сделано только до концентрации лантана $X \leq 5$ ат.%, т.е. в случае существования области IV. Сдвиг температур ФП под действием гидростатического давления dT_c/dp и постоянная Кюри-Вейсса C_M определены в работе /2/. Результаты, приведенные на рис. 2 и 3, получены на основе измерений теплового расширения с использованием в расчетах величин dT_c/dp и C_M .

Как видно из рис. 1, ФП (участок IV), по мере возрастания X, постепенно исчезает и, соответственно, уменьшаются $\Delta l_{sc}/l$ и $\alpha'_{ан}(T_0)$. Экспериментально наиболее резкое уменьшение исходных параметров наблюдается при $X = 2+3$. При $X < 2$ и $X > 3$ получены более пологие концентрационные зависимости этих величин.

Теплота перехода растворов ЦТСЛ имеет по нашим данным низкие значения и при $X = 0$ равна 23 кал·моль⁻¹, что в 2 раза меньше Q_0 для случая тетрагонально-кубического ФП у титаната бария /4/. Скачок энтропии при ФП в ЦТСЛ X/65/35 не превышает $0,04$ кал·моль⁻¹·град⁻¹ и уменьшается с возрастанием X. Наблюдаемое поведение энтропии свидетельствует о том, что характер ФП все больше соответствует признакам ФП II ро-

да. Скачок спонтанной поляризации не превышает $8 \text{ мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$ при $X = 0$ и затем уменьшается с увеличением X .

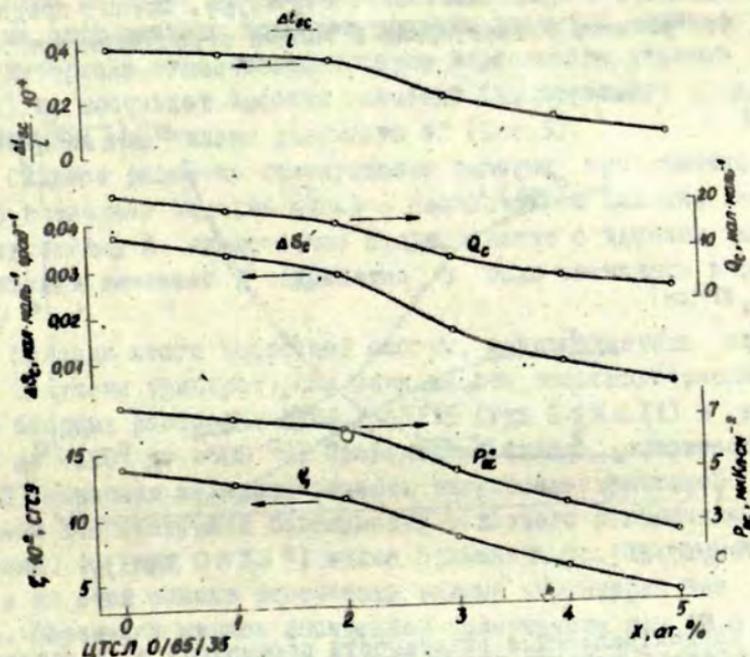


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров ФП в ТР ЦТСЛ X/65/35: $\Delta l_{sc}/l$ - скачок спонтанной деформации, Q_c - теплота перехода, ΔS_c - скачок энтропии, P_{sc} - скачок спонтанной поляризации, ζ - сегнетостабильность.

Рассмотренные параметры ФП в ЦТСЛ X/65/35, даже их максимальные значения, намного меньше соответствующих величин для BaTiO_3 /1/. Однако для исследованного ряда ЦТСЛ сегнетостабильность ζ приобретает достаточно высокие значения (см. рис. 2), которые уменьшаются по мере возрастания X . В работе /2/ на основе данных при $X \leq 2$ было высказано предположение о постепенном уменьшении сегнетостабильности по мере увели-

чения доли лантана. Полученная в настоящем исследовании зависимость $\xi(X)$ при $0 < X < 5$ подтверждает этот факт. Экстраполяция зависимости $\xi(X)$ в сторону увеличения X позволяет предположить, что при $X = 7+8$ ξ падает до нуля.

Уменьшение среднего объема элементарной области ФП V_{30} с ростом X (рис.3) может быть вызвано ослаблением корреляционных эффектов в кристаллической структуре. Можно предположить, что размеры элементарных областей ограничиваются наи-

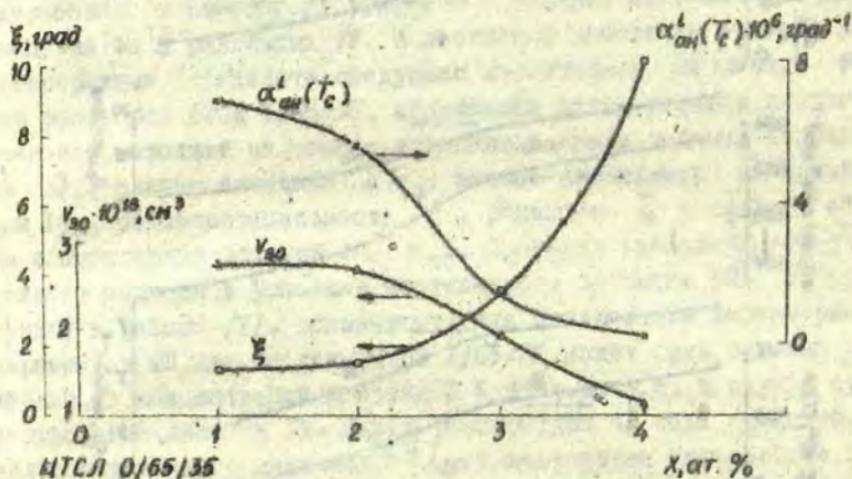


Рис.3. Концентрационные зависимости параметров ФП в растворах ЦТСЛ X/65/35: $\alpha_{ан}^l(T_c)$ - глубина экстремума КЛТР, V_{30} - средний объем элементарной области ФП, ξ - размытие ФП.

меньшим из двух следующих факторов - радиуса корреляции и структурного радиуса l . Первый характеризует интервал, внутри которого могут иметь место корреляционные эффекты, если они не ограничиваются другими факторами, а второй представляет линейный размер области, внутри которой еще допустимо одновременно коррелированное смещение частиц, ограничиваемое различием между структурами новой и старой фаз. В нашем случае можно думать, что определяющим фактором является корреляционный радиус, и поэтому поведение $V_{30}(X)$ свидетельствует об его уменьшении.

Характер концентрационных зависимостей описанных параметров ФП позволяет предположить, что их понижение до нуля происходит в интервале $X = 6+8$.

Анализ ФП (участок IV) указывает на невысокие значения параметра размытия при небольших концентрациях лантана. Увеличение доли лантана повышает уровень размытия, однако во всем интервале существования четко выраженного участка IV $\xi(X)$ не достигает высоких значений (не превышает 10 град), характерных для сильно размытого ФП (рис.3).

Сильное размытие совокупности фазовых превращений при $X \geq 5$ позволяет сделать вывод о значительном влиянии лантана на подрешетку В. Аналогичное предположение о влиянии лантана и создании вакансий в подрешетке В было высказано в работе / 7 /.

Подводя итоги настоящей работы, можно отметить следующее. Получены температурные зависимости теплового расширения ряда твердых растворов ЦТСЛ_х/65/35 (где $0 \leq X \leq 11$) в интервале от -190° до $+500^{\circ}$ С. Проведенный анализ зависимости $\alpha'(T)$ позволил выделить область сегнетоэлектрического ФП из сложной температурной зависимости теплового расширения. К выявленным ФП (при $0 \leq X \leq 5$) можно применить теорию размытых ФП /3/ и на этой основе рассчитать важные характеристики вещества. Определен скачок спонтанной поляризации при ФП в условиях, когда на образец не воздействует внешнее электрическое поле. Исследованный ряд ТР характеризуется относительно высокой сегнестабильностью.

В заключение авторы считают приятным долгом выразить благодарность В.Я.Фрицбергу за проявленный интерес к работе и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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. с. 99-149.

2. Штернберг А.Р., Фрицберг В.Я., Борман К.Я., Шебанов Л.А., Перро И.Т., Фрицберг П.А., Бирк Э.Х., Вирните А.В. Комплексное исследование особенностей структуры и фазовых переходов в ЦТОН состава X/65/35. - В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика, вып.2. Р.: ЛГУ им. П.Стучки, 1977, с. 138-176.

3. Фрицберг В.Я. Особенности явлений в области сегнето-электрического фазового перехода у кристаллов со структурой перовскита. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1975, т.235, с. 5-43.

4. Борман К.Я., Фрицберг В.Я. Температурные и концентрационные зависимости теплоемкости твердых растворов $(Ba, Sr)TiO_3$. Известия АН СССР, Сер.физич., 1975, т.39, № 6, с. 1336-1339.

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

6. Борман К.Я. Особенности теплового расширения в области фазовых переходов в твердых растворах $(Ba, Ca)TiO_3$. - Настоящий сборник, с. 162-173.

7. Hennings D. The broadening of the Curie peak by lattice defects in ferroelectric lead titanate - diffuse phase transition. α Scientific Ceramics, 1976, vol.8, с. 203-211.

Л.А. Шебанов

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ПРОЗРАЧНОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ ЦТСЛ

Проведено рентгеноструктурное исследование особенностей распределения точечных дефектов в прозрачной сегнетокерамике системы цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном (ЦТСЛ № 65/35). Обнаружена концентрационная зависимость распределения дефектов в подрешетках, а также возможность изменения характера дефектообразования при помощи небольших модифицирующих добавок. Анализируется связь обнаруженных свойств с некоторыми упругими и диэлектрическими аномалиями.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее сообщалось о резком изменении физических свойств (в частности, проводимости, диэлектрических и оптических) при введении в перовскитную решетку $A\text{B}\text{O}_3$ "классических" сегнетоэлектриков BaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 трехвалентных ионов переходных элементов семейства лантана $\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ (см., например, обзорную часть работы /4/).

В последнее время интенсивно исследуется влияние особенностей кристаллической структуры на физические свойства указанных сегнетоэлектрических твердых растворов (СЭТР). В частности, помимо влияния кристаллической структуры в обычном смысле - симметрия элементарной ячейки, фазовый состав, - установлена /8, 15/ немаловажная роль особенностей образования точечных дефектов структуры при неизоэлектронных замещениях в СЭТР со структурой перовскита.

Влияние дефектообразования на физические свойства СЭТР обнаружено также у керамики титаната-цирконата свинца, модифицированного лантаном (ЦТСЛ) /14/. Как известно, составы ЦТСЛ обладают электрооптическими свойствами /1-3, 16/, которые уже в настоящее время используются в ряде практических разработок /3/.

Перспективы расширения области прикладных применений вызывают необходимость всестороннего изучения взаимосвязи стро-

ения кристаллической решетки и физических свойств прозрачной сегнетокерамики.

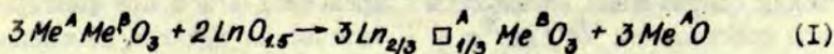
Настоящая работа, посвященная рентгеноструктурному исследованию особенностей образования дефектной структуры в системе ЦТСМ, является логическим продолжением начатых в работе /16/ комплексных исследований электрооптической керамики.

I. Особенности образования нестехиометрических твердых растворов со структурой перовскита, содержащих трехвалентные ионы переходных элементов

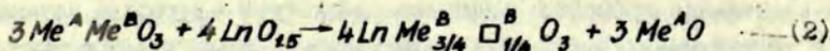
В работах /4-13/, посвященных изучению тройных и четверных систем окислов типа $Me^A O - Me^B O_2 - Ln_2 O_3$ ($Me^A = Ba, Sr, Pb$; $Me^B = Ti, Zr, Hf$; $Ln = La, Sm, Nd$) обнаружены широкие области существования перовскитных фаз ABO_3 нестехиометрического состава. Наиболее подробно изучена система $PbO - TiO_2 - Ln_2 O_3$, основные свойства которой рассмотрены в работах Хеннингса и сотрудников /4-6, 15/. Изучение упомянутых систем основано на анализе образования дефектных структур при неизовалентных замещениях ионов в перовскитной решетке. Основным результатом проведенного анализа является обнаружение возможности образования различных вакансионных композиций в подрешетках А и В при неизменном молярном соотношении Me^B / Ln . Впоследствии выяснилось, что изменения вакансионного соотношения коренным образом влияют на ряд физических, в частности, диэлектрических /15/ и оптических /8/ характеристик. Помимо очевидной ценности практического применения указанная особенность представляет определенный теоретический интерес, так как позволяет проследить за изменением физических свойств в рядах СТР не только при постепенной замене определенных ионов перовскитной ячейки ABO_3 , но и меняя распределение точечных дефектов в подрешетках А и В при постоянном соотношении количества ионов, входящих в СТР.

Ввиду важности вопроса целесообразно кратко повторить основные положения развитого Хеннингсом подхода /4/.

Полное замещение окисла $Me^A O$ окислом $Ln_2 O_3$ в перовскитном соединении $Me^A Me^B O_3$ в принципе возможно двумя путями:

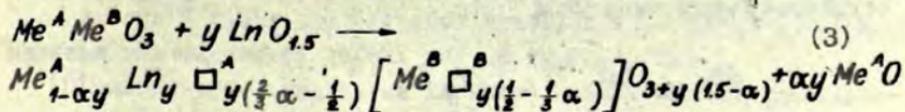


с образованием вакансий в подрешетке А, или

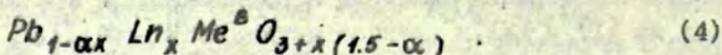


с образованием вакансий исключительно в подрешетке В. Следует отметить, что (1) и (2) записаны из простых соображений электронейтральности соединения. Фазы $Ln_{2/3} Me^B O_3$ и $Ln Me_{3/4}^B O_3$ в чистом виде получить обычно не удается, хотя в /10/ сообщается о стабилизации фазы $La_{2/3} TiO_3$, небольшими добавками $SrTiO_3$ (см. также приведенную в /5/ фазовую диаграмму $PbO - TiO_2 - La_2 O_3$). Из (1) и (2) следует принципиальная возможность образования вакансий в подрешетках А и В одновременно. Исходя из (1) и (2), в случае системы $(Pb, La) TiO_3$ (ТСЛ) вводится так называемый параметр вытеснения α , показывающий, сколько атомов Me^A вытесняет один атом Ln при реакции замещения $Ln \rightarrow Me^B$. Как показано в работе /6/, именно таким образом происходит образование перовскитных соединений в системах ТСЛ и ЦТСЛ, широко используемых для прикладных целей. Альтернативная возможность замещения $Ln \rightarrow Me^B$ анализируется в работе /4/ и обнаружена в системах $SrO - TiO_2 - La_2 O_3$ /9/ и $PbO - TiO_2 - Nd_2 O_3$ /8/.

Очевидно, что введенный указанным образом параметр α , равен 0,75 и 1,5 для случаев (1) и (2), соответственно. Целесообразность введения параметра α обнаруживается при рассмотрении более общего случая $0,75 \leq \alpha \leq 1,5$, который соответствует химической реакции, в которой y молярных частей Ln замещают αy молярных частей компонента в положении А.

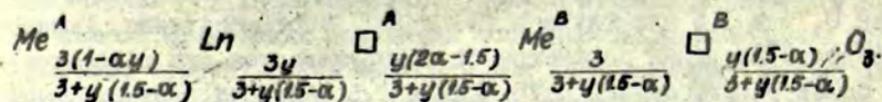


Соотношение (3) указывает на принципиальную возможность варьирования соотношения вакансий в подрешетках А и В при фиксированном соотношении $Ln/Me^B = y$. Физическая причина изменения α связана с возможностью управления количеством освобождающегося в реакции (3) окисла $Me^A O$ при помощи изменения условий протекания процесса. Особенно легко это удается в случае PbO ввиду сильной летучести последнего при обычно применяемых температурах синтеза (около 800-900°C). Помимо парциального давления PbO в указанном случае значения α определяются температурой реакции, количеством вводимого компонента Ln^{3+} и парциальным давлением кислорода в атмосфере синтеза /5/. Отсюда следует важный вывод о том, что в случае образования твердых растворов перовскитов, содержащих свинец, с неэквивалентным замещением в положении А ионов Pb^{2+} ионами Ln^{3+} продукт реакции в общем случае описывается формулой

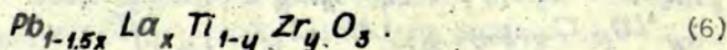


Интересно отметить, что автор /9/ пришел к заключению о справедливости соотношения (4) также для системы $(Sr, La)TiO_3$, уточняя результаты работы /13/, в которой предполагается образование перовскитной фазы состава $Sr_{1-\frac{3}{2}x} La_x TiO_3$, с вакансиями исключительно в положении А.

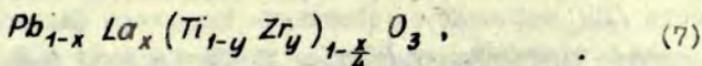
Из (4) вытекает приведенная к перовскитной ячейке ABO_3 химическая формула продукта реакции (3).



Отметим, что случай $\alpha = 1,5$ соответствует так называемой "I формуле" /1/ при расчете композиции электрооптической сегнетокерамики типа ЦТСЛ



В то же время часто применяемая формула



предполагающая компенсацию избыточного заряда La^{3+} образованием вакансий в подрешетке В, характеризует отличающийся от замещения $LaO_{1,5} \rightarrow PbO$ механизм образования твердого раствора (формула (7) не соответствует какому-либо значению α из (3)). Очевидно, происходит коррекция композиции (7) до определенного значения α за счет взаимодействия с окружающей средой реакции. В последнем случае вопрос о конечном составе продукта остается открытым. При рассмотрении действительного состава дефектной структуры необходимо экспериментальное определение параметра α . Гравиметрический метод основывается на точном измерении количества освобождающегося в результате реакции (3) свободного PbO (см., например, /4, 14/). Некоторым недостатком метода является априорное предположение о замещении $LaO_{1,5} \rightarrow PbO$, как о единственном механизме внедрения La в перовскитную решетку, игнорируя другие возможности включения. Принципиально более мощным но, к сожалению, в настоящее время несколько менее чувствительным является рентгеноструктурный метод определения состава конечного продукта реакции в твердой фазе. Несомненным преимуществом указанного метода является возможность непосредственной идентификации действительного конечного состава с учетом, по крайней мере в принципе, всех разумных моделей структуры. Уместно отметить, что именно рентгеноструктурным методом обнаружена малая вероятность замещения ионами La^{3+} положений В перовскитной решетки в системе $(Pb-La)TiO_3$ /6/.

Экспериментальные исследования показали, что реальные значения α находятся в пределах $0,9 \leq \alpha \leq 1,5$ в случае системы $(Pb, La)TiO_3$ /5/ и $1 \leq \alpha \leq 1,5$ для системы $(Sr, La)TiO_3$ /9/. О получении в указанных системах однофазных составов с более низкими значениями α до сих пор не сообщалось.

Подводя итог, укажем на главные, на наш взгляд, результаты проведенных ранее исследований влияния распределения вакан-

сий на физические свойства СТР со структурой перовскита. В работе /15/ наблюдалось изменение характера фазового перехода для составов $Pb_{1-\alpha}La_xTiO_{3+x(15-\alpha)}$ при $x = 0,2; 0,3$ и различных значениях α . Изменение достигнуто варьированием активности PbO в процессе синтеза за счет изменения парциального давления окисла свинца в атмосфере синтеза. Для $x = 0,3$ обнаружено изменение характера фазового перехода от сравнительно четкого при значениях $\alpha = 1,49$ (вакансии практически только в положениях А) до размытого при $\alpha = 0,965$. В последнем случае выше температуры максимума диэлектрической проницаемости T_M наблюдается характерная для размытых фазовых переходов квадратичная зависимость для обратной диэлектрической восприимчивости

$$\frac{1}{\epsilon} \sim (T - T_M)^2 \quad (8)$$

Одновременно сообщается о релаксационной природе поляризации составов с распределением вакансий в положениях А и В.

В работе /8/ наблюдалось изменение оптических спектров поглощения в системе $Pb_{1-\alpha}Nd_xTiO_{3+x(15-\alpha)}$ в зависимости от значения α для составов $x = 0,1; 0,18; 0,21$ (значение менялось в пределах $0,8 \leq \alpha \leq 1,5$). Сообщается также об изменении температуры Кюри T_C (определенной из кривых дифференциально термического анализа). Изменение T_C характеризуется величиной $3,5^\circ C / \text{мол}\% PbO$ ($\frac{dT_C}{d\alpha} < 0$).

Автором /10/ проведено исследование α для системы ЦТСЛ. Обнаружено, что для составов, изготовленных исходя из отношений (7), наблюдается распределение вакансий по подрешеткам А и В. Сделан вывод о невозможности компенсации избыточного заряда La^{3+} только вакансиями в положении В, по крайней мере для рассмотренных составов твердых растворов. Об исследовании влияния дефектной структуры на физические свойства крайне интересной в теоретическом и прикладном аспекте системы ЦТСЛ до настоящего времени практически не сообщалось, за исключением работы /11/.

В свете вышеизложенного, исследования в данном направле-

ний представляют несомненный интерес.

2. Методика определения α рентгеноструктурным методом.

Принцип анализа распределения вакансий и положений неизо-валентных ионов в твердых растворах типа замещения основан на экспериментальном исследовании интенсивности селективных максимумов рассеяния рентгеновских лучей. Отметим, что для анализа положений, в которых находятся изоморфные примеси, метод развит в работах Франк-Каменецкого и сотрудников (см., например, /26/), где рассмотрены также главные требования, предъявляемые к подготовке образцов. В кинематическом приближении теории рассеяния рентгеновских лучей выводится формула, описывающая интенсивность селективных (вульф-брегговских) отражений. При дифрактометрическом исследовании плоских образцов на отражение это соотношение записывается в виде

$$J = \alpha \cdot \rho \cdot L \cdot |F|^2 \cdot e^{-2W} \quad (9)$$

где α - множитель, общий для всех максимумов; ρ - фактор повторяемости; L - объединенный фактор интегральности и поляризации (значения ρ и L табулированы в /28/); $|F|^2$ - квадрат абсолютного значения структурной амплитуды или так называемый структурный фактор; $2W$ фактор Дебая-Уоллера.

Из (9) следует, что интенсивность вульф-брегговского отражения пропорциональна квадрату абсолютного значения структурной амплитуды:

$$J \sim |F|^2 = F \cdot F^* \quad (10)$$

где

$$F = \sum_i \kappa_i f_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (11)$$

Здесь h, k, l - интерференционные индексы соответствующ-

щей линии, а суммирование ведется по всем атомам или ионам базиса элементарной ячейки с координатами $x_i ; y_i ; z_i$.

K_i учитывает молярные соотношения компонентов твердого раствора, находящихся в эквивалентных кристаллографических положениях в предположении статистического характера распределения.

Величины f_i представляют собой множители рассеяния, зависящие от распределения электронной плотности в атоме или ионе элементарной ячейки $\rho(r)$, а также от значений модуля дифракционного вектора $s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$:

$$f_i = 4\pi \int_0^{\infty} \rho(r) r^2 \frac{\sin sr}{sr} dr. \quad (12)$$

Значения f_i для различных атомов или ионов рассчитаны методами квантовой механики и протабулированы (см., например, /18-22, 28/.

В последнее время пользуются предложенной в /18/ формой представления результатов упомянутых расчетов /19-22/:

$$f_i = \sum_{j=1}^k a_{ij} e^{-b_{ij} s^2} + c_i, \quad (13)$$

где a_{ij}, b_{ij}, c_i - постоянные для данного элемента коэффициенты $s = \sin \theta / \lambda$. Число членов в сумме (13) обычно равно 2 или 3 /19/. Наши расчеты проводились с использованием данных работ /19, 21/, учитывая соответствующие поправки на аномальную дисперсию /23/.

При измерении интегральной интенсивности вводилась также поправка на тепловое диффузное рассеяние. Соответствующий поправочный множитель в однофононном приближении для изотропной модели кристаллической решетки приведен в работе /24/.

Определение наиболее вероятной модели распределения атомов и точечных дефектов по подрешеткам проводится с помощью сравнения экспериментальных значений интегральных интенсивностей с рассчитанными по формуле (9) для различных моделей

структуры, описываемых определенными значениями α в формуле (4).

Для кубической перовскитной решетки ABO_3 координаты атомов (базис решетки) задаются матрицей

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} -A \\ -B \\ -O_I \\ -O_{II} \\ -O_{III} \end{matrix} \quad (14)$$

с учетом которой общее выражение для структурной амплитуды преобразуется в один из четырех типов линейных комбинаций атомных факторов рассеяния соответствующих элементов (см. таблицу I).

Таблица I.

Структурные факторы в случае перовскитной ячейки ABO_3 .

f_A, f_B, f_O - атомные факторы рассеяния структурных элементов, входящих в положения A, B, O, соответственно).

Тип структурного фактора	Число четных индексов в комбинации hkl	Структурный фактор F_{hkl}
1	3	$f_A + f_B + 3f_O$
2	2	$f_A - f_B - f_O$
3	1	$f_A + f_B - f_O$
4	0	$f_A - f_B + 3f_O$

Расчитанные для определения модели по формуле (9) значения модуля структурной амплитуды $F_{теор.}$ сравниваются с величинами

$$F_{\text{эксп.}} = \sqrt{\frac{J}{p \cdot L}} \quad (15)$$

используя соотношение

$$K \cdot F_{\text{эксп.}} = F_{\text{теор.}} \cdot e^{-W} \quad (16)$$

где K - масштабный множитель, $W = B \cdot s^2$ - температурный фактор Дебая-Уоллера. Величины K и B рассчитываются с помощью метода наименьших квадратов коэффициентов линейной зависимости (так называемой зависимости Вильсона /6/)

$$\ln \frac{F_{\text{эксп.}}}{F_{\text{теор.}}} = f(s^2) \quad (17)$$

Мерой соответствия выбранной модели исследуемому составу служит фактор соответствия /6/.

$$R = \frac{\sum |F_{\text{эксп.}} - F_{\text{теор.}}|}{\sum F_{\text{эксп.}}} \quad (18)$$

Для наиболее вероятной модели структуры значение R минимально.

Отметим, что в изотропном приближении Дебая величина B простым образом связана со средним значением квадрата амплитуды тепловых колебаний атомов решетки /29/.

$$B = \frac{8\pi^2}{3} \bar{u}^2 \quad (19)$$

Определение α , указанным способом является в достаточной степени трудоемким даже при использовании ЭВМ. Поэтому в /9/ предложен способ расчета α из отношения интегральных интенсивностей $I_{h_1 k_1 l_1} / I_{h_2 k_2 l_2}$ подходящим образом выбранных дифракционных максимумов с индексами h_1, k_1, l_1 и h_2, k_2, l_2 . Наличие структурного множителя в выражении (9) приводит к тому, что

указанное отношение интенсивностей является функцией α и молярной доли x замещающего компонента /9/

$$I_{h_1 k_1 l_1} : I_{h_2 k_2 l_2} = f(x, \alpha) \quad (20)$$

Соотношение (20) для небольших интервалов рассматриваемых концентраций является практически линейной для каждого значения x функцией α . Совокупность кривых образует номограмму для определения α из экспериментально измеренного отношения интенсивностей. Анализ показывает, что наиболее чувствительными к различным моделям структуры являются линии со вторым и четвертым типом комбинаций дифракционных индексов (таблица I). Этим в основном определяется выбор соответствующих дифракционных максимумов для определения α номографическим способом.

Экспериментальное определение соответствующих интегральных интенсивностей проводилось с использованием полуавтоматического рентгеновского дифрактометра ДРОН-2,0. Регистрация селективных отражений осуществлялась при помощи сцинтилляционного счетчика БДС-6 в непрерывном режиме движения 1 град/мин. Использовалось $\text{CuK}\alpha$ излучение трубки БСР-9 ($U = 25$ кВ, $i = 35$ мА), фильтруемое при помощи Ni фильтра. Обработка экспериментальных данных проводилась с использованием ЭМ "Днепр-2Г".

3. Объекты исследования.

Были изучены образцы мелкозернистой керамики (размер зерна около 2 мкм) состава ЦТСИ $x/65/35$ ($6 \leq x \leq 15$), изготовленные методом горячего прессования (ГП). Использовалось сырье, полученное по методу смешения окисей. Типичный режим ГП - 1170°C (2 часа), 300 кг/см². (комплексное исследование физических свойств проведено в /16/). Для отдельных составов использовались также образцы, полученные по обычной керамической технологии (ОКТ): температура обжига 1300°C при выдержке

1 час; размер зерна 3-4 мкм.

Для всех исследованных образцов исходная композиция окислов составлялась, исходя из соотношения (7).

4. Результаты исследования

Определены интегральные интенсивности I_7 отражений, соответствующие экспериментальные данные для состава 9/65/35 представлены в таблице 2. В таблице 3 приводятся значения факторов соответствия, рассчитанных при различных значениях α в формуле (5).

Обращает на себя внимание явно выраженная тенденция увеличения наиболее вероятного значения α с ростом концентрации лантана, что соответствует изменению характера распределения вакансий в сторону увеличения относительного числа λ вакансий.

Отметим, что значения α , полученные из анализа полного набора интенсивностей, практически совпадают с определенными номографическим методом, которому как более экспрессному следует отдать предпочтение. На рис. 2 представлены рассчитанные и экспериментальные отношения интенсивностей I_{210} / I_{211} . Данные для составов ЦТСЛ 6 + 8/65/35 получены с учетом незначительности искажения кубической решетки для указанных концентраций СЭТР /13/, позволяющей в первом приближении не учитывать ионные сдвиги в нецентросимметричной структуре.

С целью выявления возможностей варьирования распределением вакансий нами рассматривалось влияние небольших ($< 0,2$ мол.%) модифицирующих добавок на значения α . Из рис. 1 и таблицы 3 следует, что введение в исходный состав ЦТСЛ 10/65/35 соответственно 0,1% Ta_2O_5 и 0,15% Fe_2O_3 приводит к изменению значения α и, следовательно, распределения вакансий. Отметим, что точная количественная оценка эффекта затруднена из-за некоторой неопределенности в выборе табличных данных для атомных факторов рассеяния, а также сложности корректного учета доли ионной связи в перовскитной решетке. Однако из приведенных результатов следует ряд важных качественных выводов:

Таблица 2

Экспериментальные и теоретические структурные факторы для состава ЦТСЛ 9/65/35 ($\alpha = 0,75$)

№	НКЛ ⁰	ρ	L	$F_{\text{эксп.}}$	$F_{\text{теор.}}$	TDS коррекция
1.	100	6	52,98	30,90	31,94	0,005
2.	110	12	25,14	93,65	95,96	0,017
3.	111	8	15,94	53,44	51,84	0,010
4.	200	6	11,39	104,64	109,17	0,020
5.	210	24	8,710	29,73	27,14	0,016
6.	211	24	6,966	85,11	83,51	0,038
7.	220	12	4,889	92,17	93,82	0,024
8.	221,300	30	4,248	27,31	25,10	0,027
9.	310	24	3,768	72,77	76,32	0,043
10.	222	8	3,144	84,53	84,50	0,033
11.	321	48	2,825	72,78	70,82	0,071
12.	400	6	3,728	69,09	77,78	0,057
13.	411,330	36	2,819	63,39	66,40	0,039
14.	420	24	3,109	74,31	72,71	0,058
15.	332	24	3,664	63,68	62,83	0,037
16.	422	24	4,697	70,28	68,82	0,065
17.	510,431	72	7,100	61,24	59,95	0,062

Таблица 3.

Факторы совпадения (в процентах) для различных моделей структуры
СЭТР системы ЦТСЛ $x/65/35$.

α \ x , мол. конц. $1\% \rightarrow$	9	10	12	15	10+0,1 Ta_2O_5
0,75	3,28	3,07	4,02	5,74	4,79
0,90	3,45	2,84	3,45	5,20	4,62
1,0	3,57	3,21	3,07	4,83	4,31
1,1	3,74	3,24	2,74	4,44	3,94
1,2	3,90	3,47	2,51	4,07	3,79
1,3	4,11	3,72	2,33	3,91	3,58
1,4	4,22	3,96	2,31	3,90	3,81
1,5	4,60	4,21	2,39	4,03	4,05

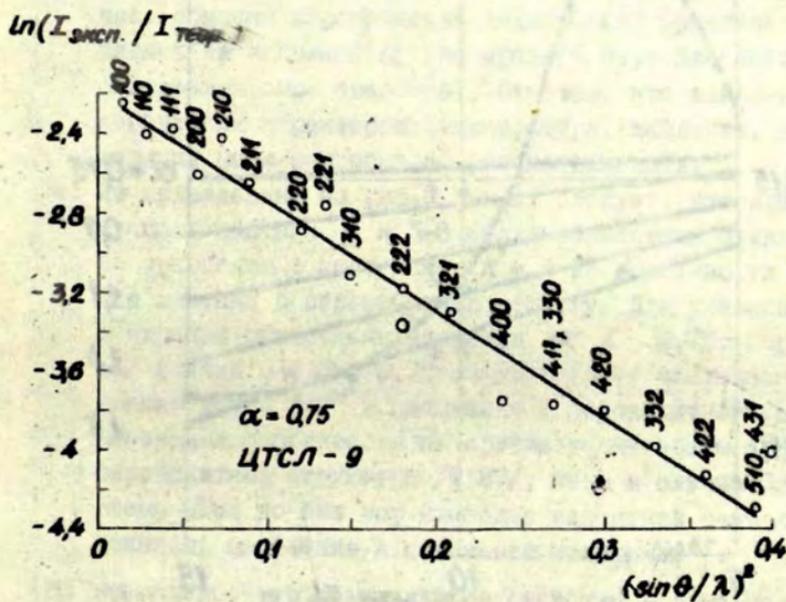


Рис. 1. Зависимость Вильсона для состава ЦТСЛ 9/65/35 ($\alpha = 0,75$).

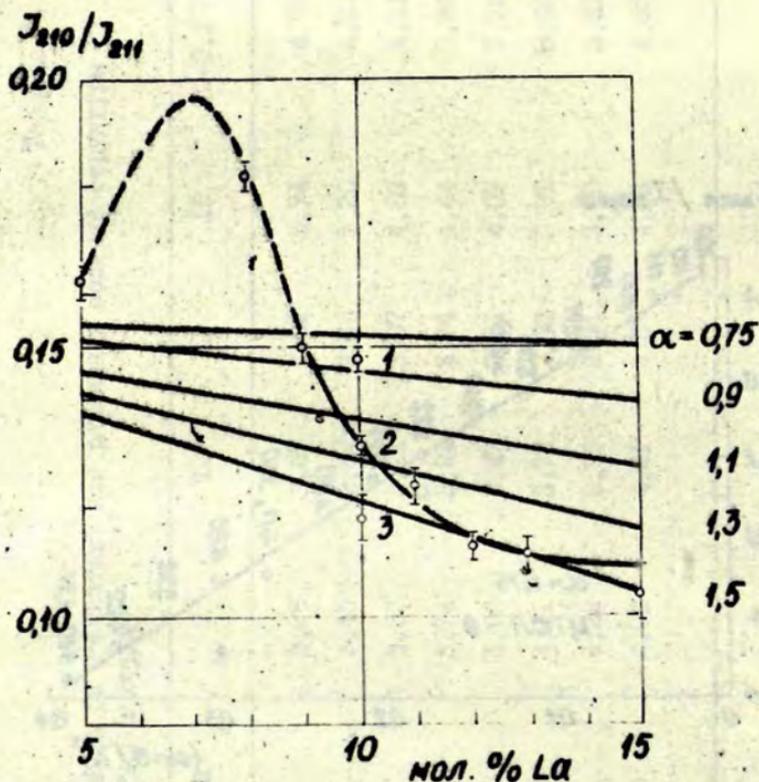


Рис. 2. Теоретические (сплошные линии) и экспериментальные (точки) значения отношений интегральных интенсивностей дифракционных максимумов I_{210}/I_{211} для СЭТР системы ЦТСЛ $\chi/65/35$. Точка 1 соответствует составу ЦТСЛ 10/65/35 + 0,15 мол.% Fe_2O_3 ; точка 2 - исходный (не модифицированный) состав ЦТСЛ 10/65/35; точка 3 - ЦТСЛ 10/65/35 + 0,1 мол.% Ta_2O_5 .

- 1) распределение вакансий по подрешеткам можно изменить с помощью небольших модифицирующих добавок;
- 2) изменение вакансионной композиции исходного состава ЦТСМ 10/65/35 возможно как в сторону увеличения доли вакансий в положении А (при введении Ta_2O_5), так и в сторону увеличения относительного количества вакансий в подрешетке В (в случае введения Fe_2O_3);
- 3) особенности технологии изготовления (горячее прессование, обычная керамическая технология) практически мало влияют на значения α (по крайней мере для двух рассмотренных выше способов). Отметим, что влияние технологических параметров (температура, давление, время выдержки) нами подробно не рассматривалось;
- 4) из приведенных на рис. 2 данных следует, что при концентрациях лантана $x = 5-8$ мол. % наблюдаются отличающиеся по сравнению с составами $x = 9-15$ особенности внедрения лантана в перовскитную решетку. Для указанных концентраций обнаружены значения $\alpha < 0,75$. Согласно /4/ случай $0 < \alpha < 0,75$ соответствует частичному внедрению ионов La^{3+} в положения В перовскитной решетки. Указанная особенность не противоречит общим свойствам перовскитной структуры /9,27/, хотя в случае СЭТР системы ЦТСМ до сих пор наиболее вероятной считалась возможность замещения А положений ионами La^{3+} .

Не исключено, что обнаруженное свойство весьма чувствительно к особенностям технологии, что объясняет некоторый сдвиг приводимых различными авторами концентрационных зависимостей различных физических свойств. /16/.

Отметим, что рассмотренный выше эффект замещения ионами La^{3+} положений В наиболее сильно выражен для составов $x = 6-7$ мол. % La^{3+} , что коррелирует с обнаруженным в работе /16/ максимумом в концентрационной зависимости объемной сжимаемости, а также особенностями диэлектрической восприимчивости.

при высоком гидростатическом давлении в СЭТР системы ЦТЮД для состава 7/65/35.

Указанное свойство может быть рассмотрено как результат значительного искажения системы октаэдров BO_6 перовскитной структуры (внедрение ионов La^{3+} в положения В, вакансии в положениях А, вакансии в положениях Б).

В заключение автор благодарит В.И.Фрицберга и А.Р.Итерберга за просмотр рукописи и полезную дискуссию, а также М.И.Винаву за помощь в проведении эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Haertling G.H., Land S.E. Hot-Pressed $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$ Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications.- J. Amer. Cer. Soc., 1971, vol. 54, No.1, p. 1-11.
2. Land G.E., Thacher S.D., Haertling G.H. Electrooptic Ceramics.- Appl. Solid State Sci., 1974, vol. 4, p. 137-233, New York - London.
3. Land G.E. Invited Paper presented at 20th Annual Techn. Symp., Soc. of Photo-Optical Instrum. Engineers, 1976, San Diego, 23-27 Aug., p. 1-7.
4. Hennings D., Härdtl K.H. The Distribution of Vacancies in Lanthana-Doped Lead Titanate.- Phys.Stat.Sol., a, 1970, vol. 3, No. 2, p. 465-474.
5. Hennings D. The Range Existence of Perovskite Phases in the System $PbO - TiO - La_2O_3$.- Ma.Res.Bull, 1971, vol.6, No. 5, p. 329-340.
6. Hennings D., Rosenstein G. X-Ray Structure Investigation of Lanthanum Modified Lead Titanate with A-Site and B-Site Vacancies.- Mat.Res.Bull, 1972, Vol. 7, No.12, p. 1505-1514.

7. Härdtl K.H., Hennings D. Distribution of A-Site and B-Site Vacancies in $(Pb, La)(Ti, Zr)O_3$ Ceramics.- J.Amer.Cer.Soc., 1972, vol. 55, No.5, p. 230-231.
8. Bouwma J., Heilbron M.A. Non-stoichiometry and Optical Spectra of $Nd(\square)$ substituted $PbTiO_3$.- Mat.Res.Bull, 1976, vol. II, No. 6, p. 663-668.
9. Bouwma J., de Vries, K.J., Burggraaf A.J., Non-stoichiometry, Defect Structure and Dielectric Relaxation in Lanthana-Substituted $SrTiO_3$.- Phys. Stat. Sol., a, 1976, vol. 35, No. 1, p. 281-290.
10. Holman R.L. The Defect Structure of 8/65/35 PLZF as Determined by Knudsen Effusion.- Ferroelectrics, 1976, vol. 10, p. 185-190.
11. Wolters M., Burggraaf A.J. Phase Relations and Dielectric Behaviour of $(Pb, La)Zr_{0.55}Ti_{0.45}O_3$ Ceramics with a Diffuse Phase Transition Region.- Phys.Stat.Sol., a, 1974, vol. 24, No.1, p. 341-350.
12. Carl K., Härdtl K.H. Strukturelle und elektromechanische Eigenschaften La-dotierter $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ -Keramiken.- Ber.Dt.Keram.Ges., 1970, vol. 47, No.10, S. 687-691.
13. Tien T.Y., Hummel F.A. Solid Solutions in the System $SrTiO_3 - (La_2O_3:3TiO_2)$.- Trans.Brit.Ceram.Soc., 1969, vol. 66, p. 233-245.
14. Okazaki K., Masuda M., Tashiro S., Nagata K. Defect Structures and Properties of Electrooptic PLZF Ceramics.- The Fourth International Meeting on Ferroelectricity, Leningrad, 1977, Abstracts, p. 190.
15. Hennings D. The Broadening of the Curie Peak by Lattice Defects in Ferroelectric Lead Titanate Diffuse Phase Transition.- Sci. Ceram., 1976, vol. 8, p. 203-211.

16. Штернберг А.Р., Фрицберг В.Я., Борман К.Я., Лебанов Л.А., Перро И.Т., Фрицберг И.А., Бирк Э.Х., Зирните А.В. Комплексное исследование структуры и фазовых переходов в ЦТСМ состава $x/65/35$. - В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика, Р., ЛДУ им. П.Стучки, 1977, с.138-168.
17. Седулов С.А., Сельдкин И.Б., Роличева Е.Н. Исследование твердых растворов $(Pb_{1-x}La_{2/3x})TiO_3$. - Изв. АН СССР, Сер. физ., 1965, т. 29, с.2050-2054.
18. Vand V., Eiland T.F., Papinsky R. Analytical Representation of Atomic Scattering Factors. - Acta cryst., 1957, vol. 10, p. 303-306.
19. Moore F.H. Analytic Constants for Atomic Scattering Factors. - Acta cryst., 1963, vol.16, p. 1169-1175.
20. Doyle P.A., Turner P.S. Relativistic Hartree-Fock X-Ray and Electron Scattering Factors. - Acta cryst., 1968, vol. A 24, p. 390-397.
21. Tokonami M. Atomic Scattering Factor for U^{2-} . - Acta cryst., 1965, vol. 19, p. 486.
22. Forsyth J.B., Wells M. On the Analytic Approximation to the Atomic Scattering Factor. - Acta cryst., 1959, vol. 12, p. 412-415.
23. Cromer D.T., Liberman D. Relativistic Calculation of Anomalous Scattering Factors for X-Rays. - J.Chem.Phys., 1970, vol.53, No.5, p. 1291-1298.
24. Chipman D.R., Paskin A. Temperature Diffuse Scattering of X-Rays in Cubic Powders.II. Corrections to Integrated Intensity Measurements. J.Appl.Phys., 1959, vol. 30, No.12, p. 1998-2001.

25. O'Bryan H.M. Phase Relations in $(Pb,La)Zr_{0.95}Ti_{0.05}O_3$. - J. Amer. Ceram. Soc., 1973, vol. 56, p. 385-388.
26. Филиатов С.К., Франк-Каменецкий В.А. Оценка структурного положения изоморфной примеси по данным рентгеновской дифрактометрии.- В кн.: Рентгенография минерального сырья, 1973, № 9, с. 49-55.
27. Фесенко Е.Г., Филиппев В.С., Куприянов М.Ф. Некоторые вопросы кристаллохимии перовскитов сложного состава.- Изв. АН СССР, Сер. физ., 1964, т.28, № 4, с. 669-674.
28. Миркин Л.Н. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, М.; Физматгиз, 1961, с. 392.
29. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей, М., Изд-во Моск. ун-та, 1972, с. 49.

П. А. Фрицберг, В. Я. Фрицберг

ЗАКОН ТИПА КЮРИ-ВЕЙССА ДЛЯ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО
ДАВЛЕНИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СИСТЕМЫ $(Ba, Sr)TiO_3$

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

На основе модели ангармонического осциллятора /4/ получена зависимость типа Кюри-Вейсса для гидростатического давления $\epsilon = C^*/p - p^*$, где C^* и p^* являются функциями температуры. Проведены исследования диэлектрических свойств сегнетоэлектрических твердых растворов типа перовскита системы $(Ba, Sr)TiO_3$ для определения концентрационных зависимостей параметров C^* и p^* . Получено хорошее качественное и частично количественное согласие экспериментальных данных и предсказаний теории.

В В Е Д Е Н И Е

В работах /1-3/, где исследованы диэлектрические свойства сегнетоэлектриков типа перовскита под действием высокого гидростатического давления (ГД) при постоянной температуре, показано, что выше некоторого критического давления p_c , при котором образец испытывает сегнетоэлектрический фазовый переход (ФП), вид зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon = \epsilon(p)$ может быть описан законом, который по форме подобен закону Кюри-Вейсса, но вместо температуры T фигурирует давление p :

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

Здесь C^* и p^* - параметры, являющиеся функциями температуры, однако зависимость $C^*(T)$ выражена слабо.

Параметры C^* и p^* к настоящему времени определены только для некоторых соединений, представленных в виде монокристаллов. Получены некоторые данные о температурных зависимостях C^* и p^* , однако теоретическая интерпретация для них отсутствует. О концентрационных зависимостях параметров C^* и p^* в сегнетоэлектрических твердых растворах (СТР) данных нет.

Целью настоящей работы в первую очередь является исследование концентрационных зависимостей величин C^* и p^*

для СТР системы $(Ba,Sr)TiO_3$. Есть основание полагать, что концентрационные зависимости параметров C^* и ρ^* , а также их температурные зависимости качественно можно предсказать на основе модели ангармонического осциллятора (АО), применяя подход, развитый в работе /4/.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Разложение потенциальной энергии ангармонического осциллятора, как известно, записывается в виде:

$$U = \frac{1}{2} ax^2 + \frac{1}{4} bx^4 - qx^3F,$$

где x - смещение эффективного заряда из точки равновесия, $F = E + \beta P$ - локальное поле; $\beta = 4\pi/3$ - фактор Лорентца.

Поляризация P (отождествляя АО с элементарной ячейкой) может быть записана в форме:

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

где $N = 1/V_0$ - число ячеек в единице объема (V_0 - объем ячейки). Величина $\langle x \rangle$ находится по методике, описанной в /4/.

Исходя из указанных соображений, можно показать /4/, что для температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ в парафазе получается обычный закон Кюри-Вейсса в форме:

$$\epsilon = \frac{C_W}{T - T_0}, \quad (2.a)$$

где

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

$$T_0 = \frac{\beta N\alpha^* - 1}{3K \frac{b}{a^2}}, \quad (2.в)$$

$\alpha^* = q^2/a$ - поляризуемость АО при учете лишь линейной части упругой близкодействующей возвращающей силы, которая пропорциональна силовой постоянной a ; K - постоянная

Больцмана, отношение b/α^2 характеризует степень нелинейности колебания.

Попытаемся оценить вклад величин $N\alpha^*$ и b/α^2 в изменение диэлектрической проницаемости ϵ под действием ГД при постоянной температуре. Из выражения для постоянной Кюри-Вейсса (2.6) следует:

$$\left(\frac{\partial \ln C_N}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln N\alpha^*}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \ln \frac{b}{\alpha^2}}{\partial p}\right)_T \quad (3)$$

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

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \beta N\alpha^* \quad (4)$$

Логарифмируя и дифференцируя (4) по p при постоянной температуре T получаем:

$$\frac{3}{(\epsilon - 1)(\epsilon + 2)} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln N\alpha^*}{\partial p}\right)_T \quad (5)$$

* Отсюда следует, что искомая нами величина $(\partial \ln N\alpha^*/\partial p)_T$ пропорциональна изменению диэлектрической проницаемости под давлением при определенной температуре $T > T_0$. По данным /3/ для монокристаллического титаната бария* левая часть выражения (5) при $T = 150$ °С равна $-10,8 \cdot 10^{-5}$ кбар $^{-1}$, а величина $\partial \ln C_N/\partial p \approx -1,23 \cdot 10^{-2}$ кбар $^{-1}$. Из приведенной оценки (см. выражение (3)) следует, что основной величиной, обуславливающей поведение постоянной Кюри-Вейсса C_N под давлением, является показатель степени ангармоничности b/α^2 . Следует указать, что ГД увеличивает N и уменьшает α^* , поэтому некоторое постоянство $N\alpha^*$ является естественным. Только при давлениях, достигающих порядка $10^2 + 10^3$ кбар,

* По нашим данным для керамического $BaTiO_3$

$$\frac{3}{(\epsilon - 1)(\epsilon + 2)} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p}\right)_T = -8,5 \cdot 10^{-5} \text{ кбар}^{-1} \text{ при } T = 200 \text{ }^\circ\text{C}.$$

член с $N\alpha^*$ очевидно будет существенно влиять на изменение C_W .

Итак, на основании анализа выражения (2.б) можно величину b/a^2 считать достаточно сильно зависящей от давления p , чтобы влиять на зависимость $C_W(p)$. В первом приближении можно принять, что отношение b/a^2 является линейной функцией давления:

$$\frac{b}{a^2} = \frac{b_0}{a_0^2} (1 + hp), \quad (6)$$

где b_0/a_0^2 - отношение, характеризующее нелинейность колебаний АО при нормальном давлении. Коэффициент

$$h = \frac{\partial \ln \left(\frac{b}{a^2} \right)}{\partial p} \quad (7)$$

является характерной величиной вещества и зависит от состава.

Правомерность зависимости типа (6) следует непосредственно из модели АО, согласно которой при $N\alpha^* \approx const$, имеет $C_W \sim [b/a^2]^{-1}$. Так как постоянная Кюри-Вейсса уменьшается с давлением (для $PbTiO_3$ приблизительно 3% на кбар /2/, для $BaTiO_3$ изменение C_W составляет в среднем 1% на кбар /1/), то изменение b/a^2 под давлением можно аппроксимировать выражением (6).

Подставим выражение (6) в формулу для диэлектрической проницаемости ϵ (2.а), учитывая (2.б) и (2.в). Тогда:

$$\epsilon = \frac{4\pi N\alpha^*}{-(\beta N\alpha^* - 1) + 3\kappa \frac{b_0}{a_0^2} (1 + hp) T} \quad (8)$$

Отметим, что формула (8) описывает фазовый переход II рода. Температура Кюри-Вейсса (см. выражение (2.в)) с учетом выражения (6) может быть представлена в виде:

$$T_0 = \frac{\beta N\alpha^* - 1}{3\kappa \frac{b_0}{a_0^2} (1 + hp)} \quad (9)$$

При $p = 0$ температура фазового перехода $T_0 = T_0^{(0)}$. Если

в знаменателе ρ будет увеличиваться, то T_0 уменьшается. Из выражения (9) следует нелинейная зависимость температуры ФП от давления, при условии, что произведение $N\alpha^*$ мало меняется с ГД согласно вышеприведенной оценке. Нелинейная зависимость подтверждается экспериментальными работами, в которых исследования проводились на монокристаллах титаната свинца /2/ в пределах ГД до 25 кбар и титаната бария /5/ при ГД до 45 кбар.

Дифференцируя выражения (8) и (9) по ρ , с учетом (2.б), (2.в), (8) и $\partial N\alpha^* / \partial \rho \approx 0$, получаем:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} = - \frac{h T \epsilon^2}{C_N^{(0)}} \quad (10.а)$$

$$\frac{\partial T_0}{\partial \rho} = - T_0^{(0)} \frac{h}{(1 + h\rho)^2} \quad (10.б)$$

где $C_N^{(0)}$ и $T_0^{(0)}$ соответствуют нормальному давлению. Оценка параметра h из выражений (10.а) и (10.б) с использованием данных /1/ для монокристалла $BaTiO_3$ дает величину $(1+2) \cdot 10^{-2}$ кбар⁻¹. Отсюда можно заключить, что нелинейность зависимости температуры ФП от ГД для $BaTiO_3$ выявляется лишь при ГД порядка 30+40 кбар. Эксперименты, проведенные на титанате бария, свидетельствуют о линейном изменении $T_0(\rho)$ при давлениях, не превышающих 20 кбар /3,6,7/.

Разделив числитель и знаменатель правой стороны выражения (8) на величину $3h \delta_0 / a_0^2 kT$ и приняв во внимание (2.б) и (2.в), путем несложных преобразований получим:

$$\epsilon = \frac{C_N^{(0)} \cdot \frac{1}{Th}}{\frac{1 - T_0^{(0)}}{Th} + \rho} \quad (11)$$

Введем обозначения:

$$C^* = \frac{C_N^{(0)}}{Th} \quad (12)$$

и $\rho^* = \frac{T - T_0^{(0)}}{Th}$. Последнее можно представить в виде:

$$\rho^* = \frac{1}{h} \left(\frac{T_0^{(0)}}{T} - 1 \right). \quad (13)$$

Используя обозначения (12) и (13), запишем выражение для диэлектрической проницаемости как функцию гидростатического давления при постоянной температуре T :

$$\epsilon = \frac{C^*}{\rho - \rho^*}. \quad (14)$$

Как видно, мы получили выражение, по форме совпадающее с законом Кюри-Вейсса (2,а), где вместо температуры T фигурирует давление ρ . Отметим, что наблюдается полное совпадение с эмпирическим выражением (1).

Согласно термодинамической теории /8,9/ параметр C^* не зависит от температуры, а параметр ρ^* является линейной функцией T . В то же время из рассмотренной выше модели следует, что величины C^* и ρ^* являются монотонными функциями температуры (см. выражения (12) и (13)), что качественно подтверждается данными эксперимента /1-3/. В настоящей работе получено дополнительное подтверждение температурной зависимости параметра C^* . С количественной стороны совпадение экспериментальных данных и теории тем лучше, чем больше температура измерения T удалена от T_0 при $T > T_0$.

По виду (12) и (13) можно предположить, что при сравнительно небольших изменениях величины h в концентрационном ряду твердых растворов, параметры C^* и ρ^* будут вести себя подобно постоянной Кюри-Вейсса $C_N^{(0)}$ и температуре Кюри-Вейсса $T_0^{(0)}$, при последовательном изменении соотношения компонентов.

Модель А0 развита для температур, превышающих температуру фазового перехода. При этих температурах параметр ρ^*

по определению отрицателей (см. выражение (II)). При постепенном понижении температуры величина $|p^*|$ уменьшается, и $p^* \rightarrow 0$ при $T \rightarrow T_0^{(0)}$. Диэлектрическая проницаемость при этой температуре, с учетом (I2)*, выражается:

$$\epsilon = \frac{C_M^{(0)}}{T_0^{(0)} h p} \quad (I5)$$

Естественно, выполнение выражения (I5) ожидается при ГД, превышающих нормальное давление на некоторую величину, ибо в эксперименте не наблюдается стремление $\epsilon \rightarrow \infty$ при $T = T_0^{(0)}$ и $p = 1$ бар.

Соотношение

$$\frac{C^*}{p^*} = \frac{C_M^{(0)}}{T_0^{(0)} - T}, \quad (I6)$$

которое следует из выражений (I2) и (I3), имеет важное значение, так как на его основе можно проверить выдвинутые предположения, используя независимые эксперименты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

* Нами создана экспериментальная установка, блок-схема которой представлена на рис. I.

Комплекс приборов, служащих для создания и измерения ГД (блок 5.), базируется на установке высокого давления УВД-15000 и дает возможность создать ГД до 15 кбар и измерять его манганиновым манометром сопротивления (100 Ом) с точностью ± 15 бар. Сопротивление манганинового манометра измеряется мостом постоянного тока МО-62. Нулевым индикатором служит микровольт-микроамперметр ФИ16/1, связанный с автоматическим самопишущим потенциометром ПСИ-13, контролирующим стабильность давления. Точность измерения сопротивления $\pm 0,001$ Ом. Манганиновый манометр сопротивления расположен в отдельной камере, чтобы исключить воздействие температуры. При необходимости камеру манганинового манометра можно термостатировать. Для контроля температуры датчика ГД в непосредственной близости от мангани-

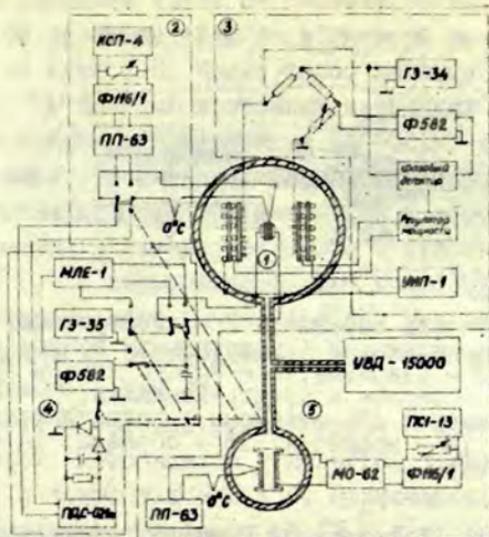


Рис. 1. Блок-схема измерительной установки для исследования зависимости диэлектрической проницаемости от ГД и температуры, 1 - рабочая камера ГД; 2 - блок для измерения температуры образца; 3 - терморегулирующее устройство; 4 - блок для измерения ϵ в слабом электрическом поле в статическом или динамическом температурном режиме; 5 - установка для создания и измерения высокого ГД.

новой катушки установлена хромель-алюмелевая термопара. Таким образом, манганиновый манометр можно применять для измерения давления при температурах, выше комнатных, если ввести поправку на влияние температуры, используя данные /10/. Манганиновый манометр сопротивления был изготовлен и отградуирован во Всесоюзном научно-исследовательском институте физико-технических и радиотехнических измерений (ВНИИФТРИ). Для плавного изменения давления в пределах 200 бар в окрестности любого давления, полученного при помощи УВД-15000, к нижнему цилиндру мультипликатора подключен ручной пресс.

Рабочая камера высокого ГД (блок 1) сконструирована по данным /11/. Держатель образцов для измерения диэлектрических свойств изображен на рис. 2.

Образец 13 зажат между контактом 14 и основанием держателя образца 11, изготовленного из латуни. На изолиро-

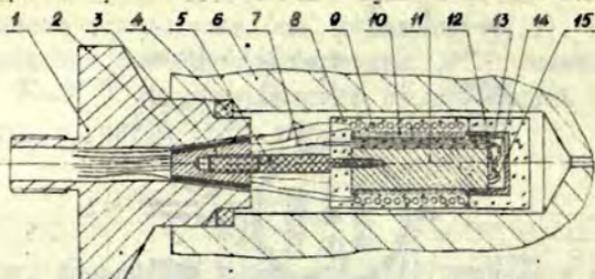


Рис. 2. Держатель образцов. I - электровод; 2 - изолирующая прокладка; 3 - уплотняющий конус; 4 - уплотнение; 5 - стержень; 6 - корпус камеры ГД; 7 - провода; 8 - тепло- и электроизоляция; 9 - нагревательный элемент; 10 - термометр сопротивления; 11 - основание; 12 - колпачок; 13 - образец; 14 - контакт; 15 - термопара.

ванный слюдой корпус держателя намотан регулирующий термометр сопротивления 10 (никель диаметром 0,1 мм и сопротивлением $R = 50 \text{ Ом}$); после повторной изоляции слюдой намотана нагревательная обмотка 9 (нихром - диаметр 0,1 мм; $R = 450 \text{ Ом}$), связанная с терморегулирующим блоком. Кроме того, имеется вспомогательная нагревательная обмотка (на рис. 2. не показана), выполненная из нихрома ($\phi 0,1 \text{ мм}$; $R = 500 \text{ Ом}$). Выводы измерительных проводов 7, уложенные в пазы конусной уплотняющей прокладки 2 из катленита, подводятся через затвор I и уплотняются при запрессовке конуса 3 в корпус затвора, по методике /12/. Изменение емкости электроводов в зависимости от ГД составляет менее 1 % во всем интервале давлений и при расчете диэлектрической проницаемости не учитывалось.

В качестве рабочей жидкости при комнатной температуре и выше используется кремнийорганическая жидкость ПЭС-В2 (силикоевое масло). Масло такого типа при комнатной температуре не затвердевает вплоть до 15 кбар, таким образом, не нарушая условия гидростатичности в процессе эксперимента /13/.

Емкость образца определяется мостом переменного тока МЛЕ-1; в качестве нуля-индикатора используется прибор Ф582 (блок 4.). Питание измерительной схемы обеспечивается

генератором сигналов ГЗ-35 на частоте 10 кГц. Напряжение на образце не превышает 2 В/см. Точность измерения емкости образца не хуже 1 %. Кроме того, имеется возможность записать $\epsilon(T)$ при фиксированных давлениях на двухкоординатном самопишущем потенциометре ПДС-021М; это позволяет также исследовать временные зависимости изменения диэлектрической проницаемости при наложении и сбросе ГД.

Температура в интервале 20+350°C стабилизируется с точностью $\pm 0,2^\circ\text{C}$ терморегулирующим устройством (блок 3.), описание которого дано в работе /14/. Максимальная электрическая мощность регулирующего нагревателя - 75 Вт, вспомогательного - 150 Вт.

Температура образца регистрируется хромель-алюмелевой термопарой, находящейся в непосредственной близости от образца, с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Зависимость термо-э.д.с. хромель-алюмелевой термопары от ГД в интервале применяемых нами давлений и температур можно пренебречь /15/. Термо-э.д.с. измеряется потенциометром ПШ-63 (блок 2.); в качестве нуля-индикатора применяется микровольт-микроамперметр ФИ16/1, связанный с автоматическим самопишущим потенциометром КСП-4 для контроля установления температуры.

Образцы СТР системы $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$ (где $0 \leq x \leq 1$) изготовлены по обычной двухстадийной керамической технологии. Керамические образцы имели форму диска или квадрата толщиной 0,5 мм и площадью $0,15 \pm 0,2 \text{ см}^2$. Качество образцов оценивалось по максимальному значению диэлектрической проницаемости.

Для всех образцов СТР системы $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$ при нормальном давлении измерялись константа Кюри-Вейсса C_W , температура Кюри-Вейсса T_0 и обратная диэлектрическая проницаемость ϵ^{-1} при температуре $T=473 \text{ K}$ (рис. 3.). Графически сглаженные экспериментальные данные параметров C_W , T_0 , $\epsilon^{-1}_{T=473 \text{ K}}$ приведены в таблице 1.

Наши данные в пределах 10+12 % совпадают с результатами работы /16/, в которой исследование постоянных C_W и T_0 проводилось в СВЧ диапазоне в более широкой температурной области.

При расчете диэлектрической проницаемости, коррекции

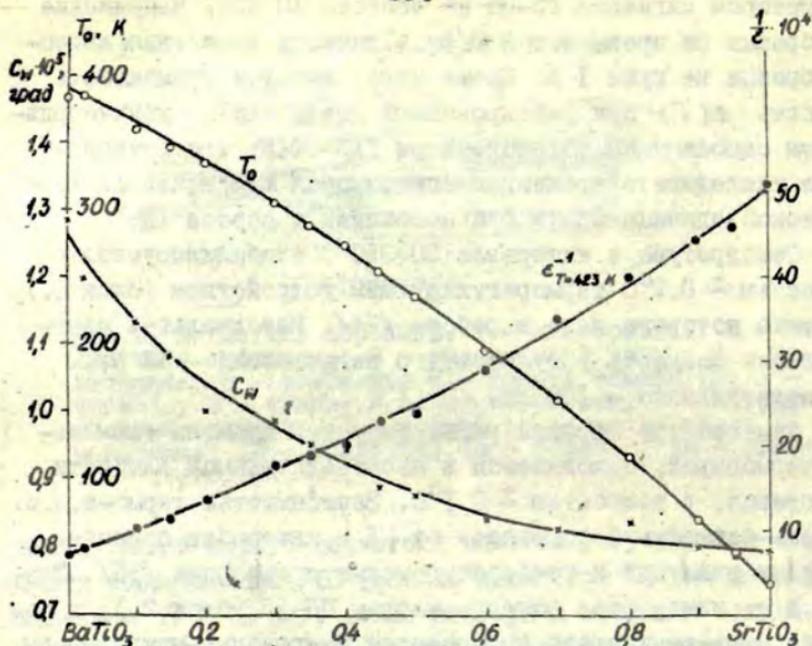


Рис. 3. Концентрационные зависимости величин C_W , T_0 и $\epsilon_{T=473K}^{-1}$ для различных составов СТР системы $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$.

на изменение объема образцов под воздействием ГД не учитывались из-за малой сжимаемости образцов.

Измерения диэлектрической проницаемости проводились при фиксированных температурах. После каждого изменения ГД образец термостатировался не менее 3+5 минут. При наложении и снятии ГД наблюдалась хорошая воспроизводимость результатов.

Далее коснемся некоторых особенностей методики определения параметров C^* и ρ^* . Очевидно, что для уверенного определения этих параметров необходим по возможности широкий диапазон ГД. Это требование вызвано тем обстоятельством, что вблизи давления, индуцирующего сегнетоэлектрический переход - p_c , на кривых $\epsilon^{-1}(p)$ наблюдается отступление от соотношения (I). Область давлений $p - p_c$, в

которой (I) не выполняется, достигает 4+6 кбар для монокристаллического $BaTiO_3$ /3/. Для СТР этот интервал может быть еще больше, например, для СТР $(Ba_{0.98}, Sr_{0.02})TiO_3$ нами наблюдалось отступление от (I) в пределах 7+9 кбар (рис. 4.б).

Отметим, что в /3/ пренебрежение этим обстоятельством считается причиной расхождения в значениях величин C^* и ρ^* при одинаковой температуре, полученных разными авторами.

По нашему мнению, не располагая установкой ГД, генерирующей давление порядка 30+50 кбар (как в нашем случае), четкое определение параметров C^* и ρ^* при определенной температуре возможно только, если измерения проводить при температурах $T > T_0^{(0)} + \Delta T$ где ΔT не менее 70+100 градусов. На рис. 4.б показано, что для СТР $(Ba_{0.98}, Sr_{0.02})TiO_3$ обратная диэлектрическая проницаемость ϵ^{-1} явля-

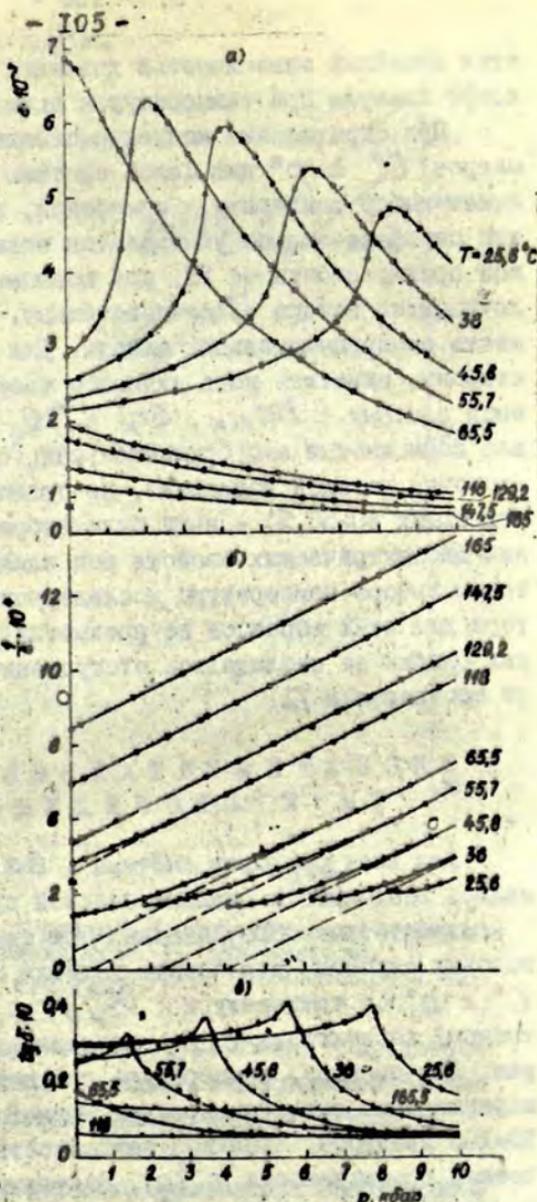


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ' , обратной диэлектрической проницаемости ϵ^{-1} и диэлектрических потерь $tg\delta$ от приложенного ГД при разных температурах для СТР $(Ba_{0.98}, Sr_{0.02})TiO_3$.

ется линейной зависимостью давления p в области ГД 0+10 кбар, измеряя при температурах выше 140°C ($\Delta T \gg 72$ град.)

При определении концентрационных зависимостей параметров C^* и p^* для целой системы СТР большое значение имеет выбор температуры измерения, ибо при работе в далекой парафазе сильно уменьшается зависимость диэлектрической проницаемости от ГД, при повышенных температурах увеличиваются потери и, следовательно, увеличивается возможность экспериментальных ошибок. Для того, чтобы, с одной стороны, охватить весь диапазон твердых растворов исследуемой системы (Ba_{1-x}, Sr_x) TiO_3 , а с другой - учитывая возможности экспериментальной установки (использование мостовых методов измерения, не правомерно при потерях, достигающих 40-50 %) - нами была выбрана температура измерения диэлектрических свойств под влиянием ГД, $T=473$ К. При таком выборе температуры исследований диэлектрические потери для всех образцов не превышали 10 %, а также в пределах ошибки не наблюдалось отступление зависимостей $\epsilon^{-1}(p)$ от соотношения (1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для всех составов системы (Ba_{1-x}, Sr_x) TiO_3 снимались зависимости диэлектрической проницаемости от гидростатического давления при температуре 473 К. В некоторых случаях для оценки величин изменений параметров C^* и p^* от температуры ($\frac{dC^*}{dT}$ и $\frac{dp^*}{dT}$, соответственно) зависимость $\epsilon(p)$ снималась при разных температурах. Как правило, температура, при которой проводились измерения, была выше температуры Кюри-Вейсса $T_0^{(0)}$ примерно на 70+100 градусов. Типичная зависимость обратной диэлектрической проницаемости $\epsilon^{-1}(p)$, полученная при двух разных температурах, для СТР ($Ba_{0.2}, Sr_{0.8}$) TiO_3 представлена на рис.5.

По наклону зависимостей подобного типа для всех составов легко определить концентрационную зависимость параметра C^* . Экспериментальные данные о концентрационной зави-

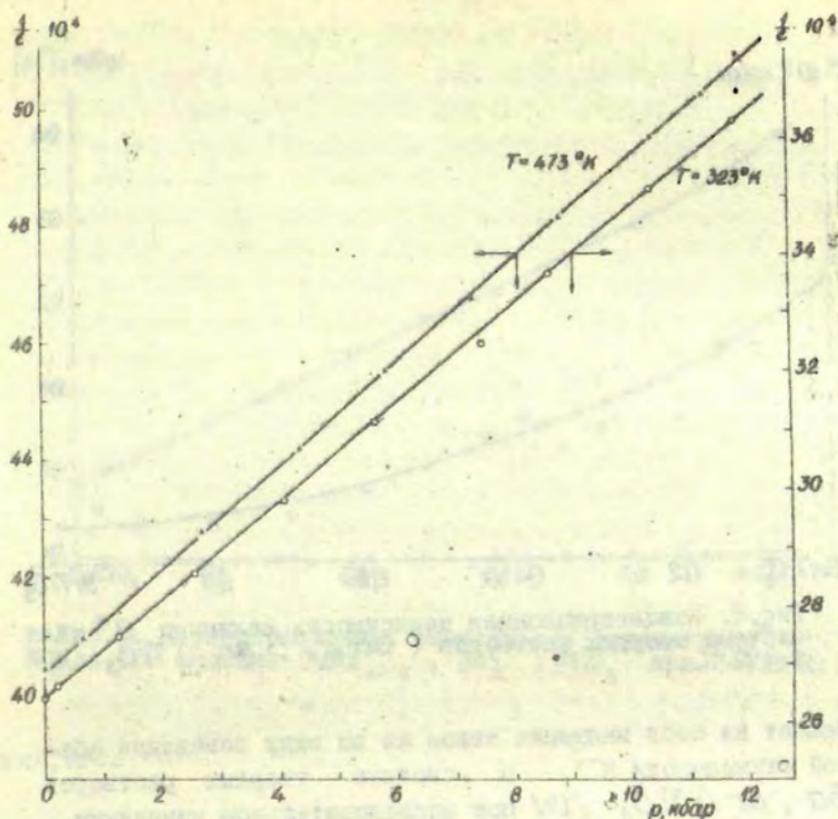


Рис. 5. Зависимость обратной диэлектрической проницаемости ϵ^{-1} от приложенного ГД для состава $(Ba_{0.92} Sr_{0.08})TiO_3$ при разных температурах.

симости величины C^* при температуре $T=473$ К представлены на рис. 6, а графически сглаженные экспериментальные данные (непрерывная кривая на рис. 6) для параметра C^* приведены в таблице I.

Видно, что концентрационная зависимость параметра C^* при постоянной температуре подобна концентрационной зависимости константы Кюри-Вейсса (см. рис. 3. или статью /II/); тем самым качественно подтверждая правильность выражения (10) и указывая на малое изменение величины h в ряду СТР.

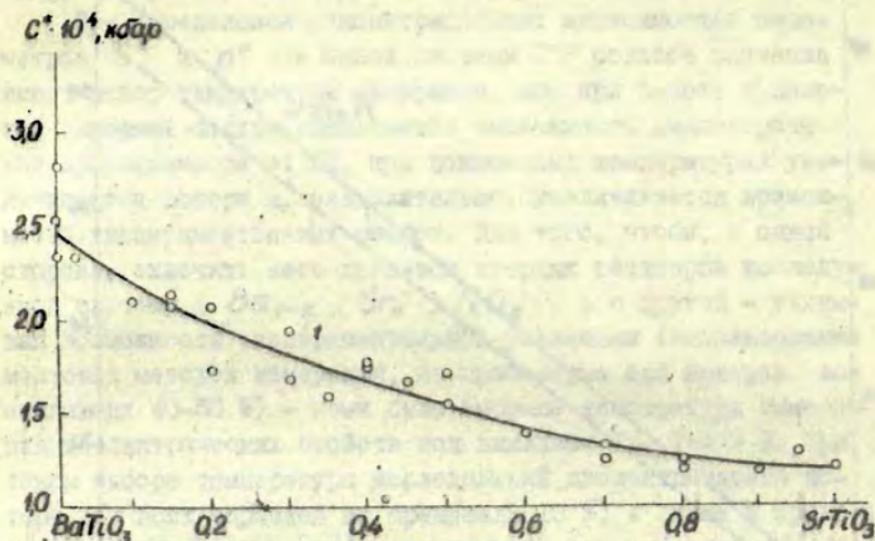


Рис. 6. Концентрационная зависимость величины C^* для системы твердых растворов $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$ при $T=473$ К.

Обращает на себя внимание такое же по виду поведение объемной сжимаемости K^{-1} в системе твердых растворов $(Ba, Sr)TiO_3$ [17] при последовательном изменении соотношения компонентов.

Используя данные о C^* и величине обратной диэлектрической проницаемости при нормальном давлении (см. табл. I), на основе выражения (I4) установлена концентрационная зависимость параметра $|p^*|$ (рис. 7; табл. I).

Концентрационная зависимость параметра p^* также подтверждает выводы выражения (I3) о качественном совпадении изменения температуры Кюри-Вейсса T_0 и величины p^* в концентрационном ряду.

На основе полученных данных по формуле (I2) рассчитана величина h для каждого состава (рис. 8; табл. I). Изменение величины h в пределах всего концентрационного ряда составляет примерно 32 %, причем h увеличивается с повышением процентного содержания $SrTiO_3$ в твердом растворе.

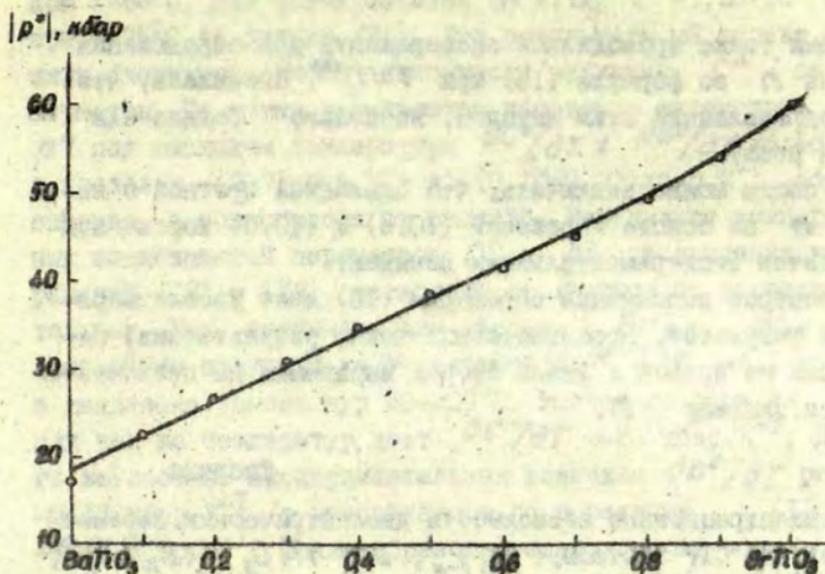


Рис. 7. Концентрационная зависимость параметра $|\rho^*|$ для СТР системы $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ при $T=473$ К.

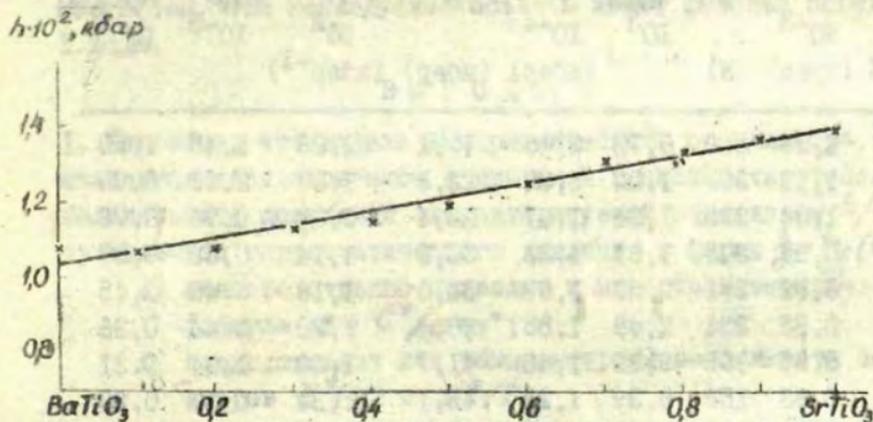


Рис. 8. Концентрационная зависимость величины h в системе СТР $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$.

Нами также проводились эксперименты для определения величины h по формуле (15) при $T = T_0^{(0)}$. Оказалось, что h , определенный этим методом, несколько больше (в 1,3-1,4 раза).

В общем можно заключить, что сделанный прогноз о величине h на основе выражений (10.а) и (10.б) хорошо подтверждается экспериментальными данными.

Проверка выполнения выражения (16) дает удовлетворительный результат. Несоответствие между результатами, полученными из правой и левой сторон выражения не превышает 12 % (см. таблицу II).

Таблица I.

Концентрационные зависимости диэлектрических параметров для СТР системы $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ ($C_N^{(0)}, T_0^{(0)}, \epsilon_{T=473K}^{-1}$ получены при нормальном давлении; C^*, p^* - при $T=473$ К).

x	$C_N^{(0)}$ 10^{-5}	$T_0^{(0)}$ (К)	$\epsilon_{T=473K}^{-1}$ 10^3	C^* 10^{-4}	$ p^* $ (кбар)	h 10^2	C^*/p^* 10^{-3}	$C_N^{(0)}/T_0^{(0)-1}$ 10^{-3}
Мол. %	(град)			(кбар)	(кбар)	(кбар ⁻¹)		
0	1,26	390	0,70	2,45	17,1	1,08	1,43	1,50
0,1	1,13	356	1,02	2,22	22,6	1,07	0,98	0,96
0,2	1,04	332	1,34	1,97	26,4	1,08	0,74	0,72
0,3	0,96	303	1,69	1,82	30,8	1,14	0,59	0,58
0,4	0,92	271	2,07	1,67	34,6	1,16	0,48	0,45
0,5	0,88	234	2,48	1,55	38,4	1,20	0,40	0,36
0,6	0,85	198	2,92	1,43	41,7	1,26	0,34	0,31
0,7	0,83	158	3,39	1,33	45,1	1,32	0,30	0,26
0,8	0,81	116	3,90	1,27	49,5	1,34	0,25	0,23
0,9	0,80	50	4,44	1,22	54,2	1,38	0,23	0,19
1,0	0,795	22	5,02	1,20	60,2	1,40	0,20	0,18

Полученные нами экспериментальные результаты о величине параметра C^* удовлетворительно совпадают с известными данными (для монокристалла $BaTiO_3$ $C^* = 2,75 \cdot 10^4$ кбар

при $T=85^{\circ}\text{C}$, для монокристалла SrTiO_3 , $C^* = 1,20 \cdot 10^4$ кбар при $T=25^{\circ}\text{C}$ по данным [3/]. Эти результаты мы вправе сравнить благодаря слабой зависимости величины C^* от температуры. По нашим результатам изменение параметров C^* и ρ^* под влиянием температуры $\frac{dC^*}{dT}$ и $\frac{d\rho^*}{dT}$ колеблются в пределах $-(2+7)$ кбар. K^{-1} и $-(0,10+0,27)$ кбар. K^{-1} , соответственно, в зависимости от состава. Результаты температурных зависимостей параметров C^* и ρ^* , полученных из выражений (12) и (13), несколько отличаются от экспериментальных. Так, например, для состава $(\text{Ba}_{0,2}, \text{Sr}_{0,8})\text{TiO}_3$ (рис. 5) мы получили из эксперимента $\frac{dC^*}{dT} = -4,1$ кбар. K^{-1} в диапазоне температур $50+200^{\circ}\text{C}$. Расчет по формуле (10) для тех же температур дает $\frac{dC^*}{dT} = -23$ кбар. K^{-1} . Для того же состава экспериментальная величина $\frac{d\rho^*}{dT}$ равна $-0,12$ кбар. K^{-1} , а рассчитанная по выражению (11) $-0,03$ кбар. K^{-1} . Таким образом предполагаемая модель правильно предсказывает тенденцию температурных зависимостей $C^*(T)$ и $\rho^*(T)$. Некоторое количественное расхождение понятно, если учесть, что модель АО развита для фазового перехода II рода и не учитывает некоторые особенности, связанные с тем, что исследуемые объекты имеют фазовый переход I рода.

ВЫВОДЫ

- I. Показано, что модель ангармонического осциллятора, дополненная предположением о линейной зависимости степени нелинейности колебания (характеризуемой отношением b/a^2) от величины гидростатического давления в форме $\frac{b}{a^2} = \frac{b_0}{a_0^2} (1 + hp)$,
 - а) непосредственно приводит к известной эмпирической формуле $\varepsilon = C^*/\rho - \rho^*$;
 - б) предсказывает ход температурной зависимости параметров $C^*(T)$ и $\rho^*(T)$;
 - в) выявляет нелинейную зависимость температуры фазового перехода от гидростатического давления;
 - г) дает возможность качественно объяснить характер концентрационных зависимостей величин C^* и ρ^* в системе твердых растворов.
2. На основе диэлектрических измерений сегнетоэлектрических

твердых растворов системы $(Ba, Sr)TiO_3$ экспериментально под высоким гидростатическим давлением установлено, что:

- а) количественно хорошо подтверждается вытекающее из термодинамической теории и модели ангармонического осциллятора, выражение:

$$\frac{C^*}{p^*} = \frac{C_M^{(0)}}{T_0^{(0)} - T}$$

- б) концентрационные зависимости параметров C^* и p^* соответствуют характеру изменения концентрационных зависимостей постоянной Кюри-Вейсса C_M и температуры Кюри-Вейсса T_0 при нормальном давлении, как это предсказывает теория;
- в) величина $h = \frac{d \ln C^*/a^2}{dp}$ возрастает в концентрационном ряду при увеличении содержания $SrTiO_3$ в твердом растворе;
- г) подтверждается температурная зависимость параметров C^* и p^* , вытекающая из модели ангармонического осциллятора.

В заключение авторы приносят благодарность Э.А.Тунку за ценные замечания при обсуждении работы и химикам-технологам А.И.Калване и М.Э.Фреймане за предоставление различных партий СТР системы $(Ba, Sr)TiO_3$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Samara G.A. The Effects of Hydrostatic Pressure on Ferroelectric Properties. - In: Advances in High Pressure Research, New York, 1969, vol. 3, p. 155-239.
2. Samara G.A. Pressure and Temperature Dependence of the Dielectric Properties and Phase Transition of Ferroelectric Perovskites: $PbTiO_3$ and $BaTiO_3$. - Ferroelectrics, 1971, vol.2 p. 177-182.
3. Samara G.A. Pressure and Temperature Dependencies of the Dielectric Properties of the Perovskites $BaTiO_3$ and $SrTiO_3$. - Phys.Rev., 1966, vol.151, No.2, p.378-386.

4. Фрицберг В.Я. Исследование нелинейности поляризации вблизи фазового перехода у перовскитовых сегнетоэлектриков на модели ангармонического осциллятора. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Р., Зинатне, 1971, с.5-21.
5. Clarke R. and Benguigui L. The Tricritical Point in BaTiO_3 . - "J.Phys.C.: Solid State Phys.", 1977, vol.10, p.1963-1973.
6. 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. Р., Зинатне, 1971, с.117-122.
7. Фрицберг П.А. Проверка выполнения закона Кюри-Вейсса для системы твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ при гидростатических давлениях до 2,5 кбар. - Учен.зап. Латв. ун-та, 1976, т.250, с. 59-66.
8. Hegenbarth E. and Frenzel C. The Pressure Dependence of the Dielectric Constants of SrTiO_3 and $(\text{Ba}_{0,05}\text{Sr}_{0,95})\text{TiO}_3$ at Low Temperatures. - Cryogenics, No.2, p.331-335.
9. Forsberg P.W., Jr. Effect of a Two-Dimensional Pressure on the Curie Point of Barium Titanate. - Phys.Rev., 1954, vol.93, Nr.4., p.686-692.
10. Weiss J.D., Decker D.L. and Vanfleet K.B. Behaviour of a Manganin Coil at Elevated Temperatures and Pressures. - J.Appl.Phys., 1976, vol.47, No.9, p.4188-4189.
11. Поландов И.Н., Криков А.В., Калинин В.И. Модифицированная камера высокого давления. - Журнал физической химии, 1975, т.49, № 7, с.1840-1841.
12. Иванов В.А., Макаренко И.Н., Стишов С.М. Многоканальный электропровод высокого давления. - Приборы и техника эксперимента, 1972, № 6, с.195-196.
13. Золотых Е.В., Бухаров Ю.Т., Кузнецов Д.И. Исследование вязкости жидкостей при давлениях 10000-15000 кгс/см². - Труды ВНИИ физико-технических и радиотехнических измерений, 1971; вып.5(35), с.150-170.
14. Экспериментальная установка для синхронного исследования электрооптических и диэлектрических характеристик

сегнетоэлектриков в импульсном режиме. - Учен.зап. Латв. ун-та, 1975, т. 230, с. 170-185.

15. Getting I.C. and Kennedy C.C. Effect of Pressure on the emf of Chromel-Alumel and Platinum-Platinum 10 % Rhodium Thermocouples. - J.Appl.Phys, 1970, vol. 41, No.II, p.4552-4562.
16. Брок А.Я., Тункун З.А. Модель ангармонических осцилляторов для характеристики мягкой моды колебаний сегнетоэлектрических твердых растворов. - Учен.зап. Латв. ун-та, 1975, т.235, с.117-130.
17. И.Т.Перро, В.Я.Фрицберг. Исследование упругих свойств сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита - Учен.зап. Латв. ун-та, 1976, т.250, с. 47-58.

В.А.Фрейманис, Я.Я.Кручан

Латвийский государственный университет им. П.Стучки

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ДВУМОРФНЫХ ФАЗ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$

Проведены рентгеноструктурные исследования керамических образцов твердых растворов $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ ($x = 0,39 + 0,60$) в сегнето- и парафазе. Установлено, что в парафазе исследованные образцы однофазны. В сегнетофазе ширина двухфазной области зависит от предьстории образцов. Соотношение фаз практически линейно зависит от x в середине двухфазного интервала и имеет нелинейные "хвосты" вблизи границ этого интервала. Определена зависимость параметров кристаллической решетки обеих фаз от x .

Первоначальные исследования твердых растворов $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ показали, что при замещении ионов Ti^{4+} ионами Zr^{4+} уменьшается тетрагональное искажение перовскитоподобной кристаллической решетки, и при определенной концентрации появляется другая сегнетоэлектрическая фаза - ромбоэдрическая. Считалось, что граница между ромбоэдрической и тетрагональной фазами (морфотропная граница) почти не зависит от температуры и находится при $x = 0,53$ /1/. Дальнейшие исследования показали, что в определенном интервале концентраций вблизи $x = 0,53$ существуют одновременно обе сегнетоэлектрические фазы. В настоящее время наличие двухфазной области в системе твердых растворов $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ доказано непосредственно методами рентгеноструктурного анализа /2,3/ и является общепризнанным. Однако нет ясности в том, какова ширина двухфазной области, т.е. интервала Δx , в котором твердые растворы находятся в двухфазном (двуморфном) состоянии. В работе /4/ этому интервалу приписывается значение 2 мол.%, в /5/ - 3 %, а в работах /2,3/ - даже 15 %. В связи с этим следует отметить, что наличие двухфазной области делает чисто условным само понятие фазовой (морфотропной) границы как линии на фазовой диаграмме. Несмотря на это, таким понятием продолжают пользоваться, подразумевая под ним либо полосу концентраций (не ясно, какой ширины?), либо некоторую концентрацию внутри двухфазного интервала (сердину интервала или такую концен-

трацию, при которой обе фазы сосуществуют в одинаковых количествах).

Структурные характеристики и количественные соотношения тетрагональной и ромбоэдрической фаз в двухфазных твердых растворах $Pb(Ti_xZr_x)O_3$ не изучены, если не считать единственные, уже упомянутые работы /2, 3/, в которых на основании экспериментальных результатов делается вывод о том, что параметры решетки как тетрагональной, так и ромбоэдрической фазы в области их сосуществования не меняются. Серьезные сомнения в правильности такого вывода высказаны В.А.Исуповым /6/.

В настоящей работе исследованы керамические образцы твердых растворов $Pb(Ti_xZr_x)O_3$ в интервале $x = 0,39 + 0,60$. При этом преследовались цели:

- 1) выяснить ширину двухфазной области при комнатной температуре и проверить однофазность при температурах выше температуры Кюри,
- 2) определить параметры кристаллической решетки обеих фаз,
- 3) выяснить зависимость содержания фаз от концентрации компонентов в двухфазных твердых растворах.

Керамические образцы для исследования изготавливались в виде дисков по обычной керамической технологии, использующей реакцию в твердой фазе между соответствующими окислами. Обычно поверхность керамических образцов для рентгенографирования шлифуется (полируется). В нашем случае оказалось, что такая подготовка образцов неприемлема. Дело в том, что поверхностный слой при шлифовке подвергается воздействию механических напряжений, что вызывает изменение фазового состава. Такое явление было обнаружено нами уже ранее при исследовании аналогичных твердых растворов в системе $(Pb, Ba)Nb_2O_6$ /7/. Для удаления внутренних остаточных механических напряжений образцы после шлифовки подвергались часовому отжигу при температуре $750^\circ C$, а поверхностный слой толщиной около $40 \mu m$ после отжига стравливался.

I (отн. ед.)

- 117 -

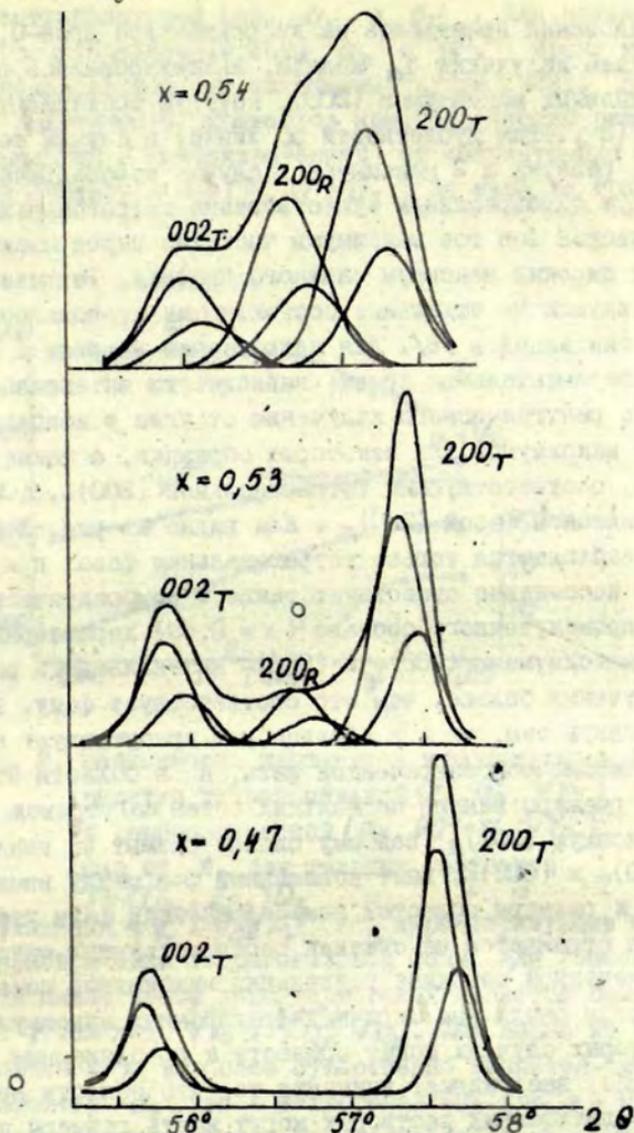


Рис. I. Экспериментальные кривые $I=f(2\theta)$ в группе максимумов (200) и их разложение на составляющие (учитывая дублетность α линий). Образцы твердых растворов $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ с $x = 0,47, 0,53, 0,54$.

Исследования проводилась на дифрактометре Дрон-0,5 с применением излучения K_{α} железа. Анализировалась группа дифракционных максимумов (200), которую составляют 4 максимума (с учетом дублетности α линий) в случае тетрагональной решетки и 2 максимума в случае ромбоэдрической решетки. При одновременном существовании тетрагональной и ромбоэдрической фаз все максимумы частично перекрываются и образуют широкий максимум сложного профиля. Разделение таких максимумов на отдельные составляющие проводилось по методике, описанной в /8/. Для иллюстрации на рис. I приведены экспериментальные кривые зависимости интенсивности рассеянного рентгеновского излучения от угла в использованной группе максимумов для некоторых образцов, а также составляющие, соответствующие тетрагональной $(200)_T$, $(002)_T$ и ромбоэдрической фазам $(200)_R$. Как видно из рис. I, при $\chi = 0,47$ наблюдается только тетрагональная фаза, при $\chi = 0,54$ уже несомненно существует также и ромбоэдрическая фаза. Для промежуточного состава ($\chi = 0,53$) характерно то, что между максимумами $(200)_T$ и $(002)_T$ интенсивность рассеянного излучения больше, чем это соответствует фону. Это можно объяснить тем, что в образце уже присутствует некоторое количество ромбоэдрической фазы, но в области этой фазы имеют размеры меньше нескольких сотен ангстремов. Дифракционный максимум $(200)_R$ поэтому сильно размыт и, накладываясь на $(200)_T$ и $(002)_T$, дает повышенный фон между ними. При увеличении χ размеры областей ромбоэдрической фазы увеличиваются, что отражается на сужении соответствующих максимумов. В примененной методике разделения максимумов пока еще не учитываются различные ширины дифракционных максимумов, что в некоторых случаях может привести к приближенным результатам. Однако, заслуживает внимания то, что области другой симметрии в двухфазных растворах могут иметь размеры порядка сотен ангстремов, что качественно согласуется с предположениями, принятыми в ряде работ В.А.Исупова, например, /10/.

Углы рассеяния максимумов $(200)_T$ и $(002)_T$ дают возможность непосредственно вычислить параметры кристаллической

решетки тетрагональной фазы a_T и c_T . Для нахождения параметров ромбоэдрической фазы a_R и α , кроме максимума (200), использовались еще максимумы группы (222). На рис. 2 показана зависимость параметров кристаллической решетки (тетрагональной и ромбоэдрической) от концентрации $PbZrO_3$ в твердых растворах $Pb(Ti, Zr)O_3$. На этом же графике от-

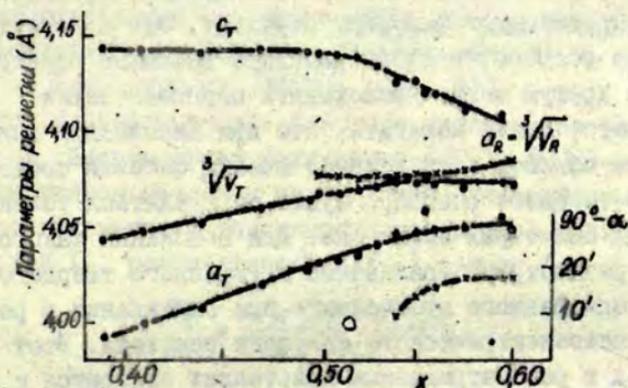
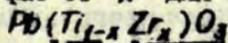


Рис. 2. Зависимость параметров кристаллической решетки тетрагональной ($c_T, a_T, \sqrt[3]{V_T}$) и ромбоэдрической ($a_R, 90^\circ - \alpha, \sqrt[3]{V_R}$) фаз от x для твердых растворов



$Pb(Ti_x Zr_{1-x})O_3$, характеризующие объем элементарной ячейки тетрагональной фазы. Для ромбоэдрической фазы аналогичной характеристикой является сама величина a_R , так как $\sqrt[3]{V_R} \approx \sqrt[3]{a_R^3} = a_R$. Как видно из рис. 2, при увеличении x наиболее существенно меняется (увеличивается) параметр a_T как в тетрагональных (до $x = 0,49$), так и в двухфазных твердых растворах (до $x = 0,60$). Параметр c_T заметно уменьшается только в двухфазной области. Линейный параметр a_R ромбоэдрической фазы меняется незначительно, и только угол α заметно увеличивается при понижении значений x в двухфазном интервале. Объемы элементарной ячейки

обеих фаз монотонно зависят от x , и при $x = 0,55 \pm 0,01$, в пределах ошибки, являются одинаковыми. Эта точка с $x = 0,55$ в системе твердых растворов $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$, по-видимому, должна иметь особое значение. Действительно, если объемы элементарных ячеек в обеих фазах одинаковы, то морфотропный фазовый переход в какой-то области одной фазы, находящейся в окружении другой фазы, не будет сопровождаться появлением внутренних механических напряжений, препятствующих или способствующих фазовому переходу. Это означает, что при таком составе твердого раствора взаимные переходы одной фазы в другую могут происходить наиболее легко,

Кроме того, можно полагать, что при выполнении условий равенства объемов элементарной ячейки фазовый состав равновесного твердого раствора будет определяться только особенностями симметрии обеих фаз. Для пояснения такого утверждения рассмотрим образование двухфазного твердого раствора из однофазного кубического при охлаждении в результате сегнетоэлектрического фазового перехода. Этот фазовый переход в рассматриваемых кристаллах относится к фазовому переходу первого рода, поэтому объем элементарной ячейки при нем претерпевает скачок. Скачки объема ячейки при переходе в одну или другую фазу в общем случае могут быть неодинаковы, что должно вызвать появление внутренних механических напряжений, препятствующих или способствующих образованию какой-либо фазы. Однако, если объемы элементарных ячеек после образования тетрагональной и ромбоэдрической фазы одинаковы, то одинаков также скачок объема. В таком случае усредненные механические микронапряжения, если они вызваны другими причинами, должны быть одинаковыми как в одной, так и в другой фазе. Будем считать, что критические размеры зародышей новых фаз в таких условиях одинаковы. Наконец, учитывая, что вблизи морфотропного фазового перехода термодинамические потенциалы обеих фаз одинаковы или почти одинаковы, мы приходим к выводу, что вероятности образования и роста областей тетрагональной и ромбоэдрической фаз одинаковы. Тогда отношение объемов фаз должно быть

равным отношению чисел равноправных направлений спонтанной поляризации. При переходе из кубической на тетрагональную симметрию таких направлений 6 (типа $\langle 100 \rangle$), а на ромбоэдрическую - 8 (типа $\langle III \rangle$). Поэтому отношение содержания фаз должно быть $6:8 = 3:4$, т.е. около 57% ромбоэдрической и 43% тетрагональной фазы. Ниже этот результат сравнивается с данными фазового анализа.

Исследования выше температуры Кюри показали, что во всем исследованном интервале концентраций наблюдается только одна кубическая фаза, и параметр решетки a_R линейно зависит от концентрации $PbZrO_3$ (рис. 3).

Для количественного фазового анализа измерялась интенсивность элементарных максимумов $(200)_T$, $(002)_T$ и $(200)_R$. Используемая методика аналогична описанной нами в /8/. Запишем отношение интенсивности максимумов двух фаз (тетрагональной I_T , ромбоэдрической I_R) в виде

$$\frac{I_R}{I_T} = \frac{c_R q_R M_R}{c_T q_T M_T}$$

где - c - концентрация (относительный объем) фаз,
 q - множитель, зависящий от состава, структуры фазы и интерференционных индексов выбранного максимума,
 M - фактор поглощения.

Факторы поглощения в нашем случае можно считать одинаковыми, так как химический состав фаз предполагается одинаковым. В величину q входят такие сомножители как структурный, угловой и множитель повторяемости. Структурный множитель определяется расположением ионов в элементарной ячейке. Структура тетрагональной и ромбоэдрической фазы отличается от неискаженной перовскитовой структуры лишь небольшими смещениями ионов в определенных направлениях. Величина смещений для рассматриваемых твердых растворов неизвестна, поэтому рассчитать структурные множители

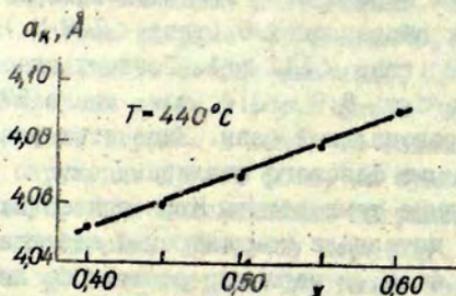


Рис. 3. Зависимость параметра кристаллической решетки a_K от x для твердых растворов $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ в парафазе при температуре $440^\circ C$.

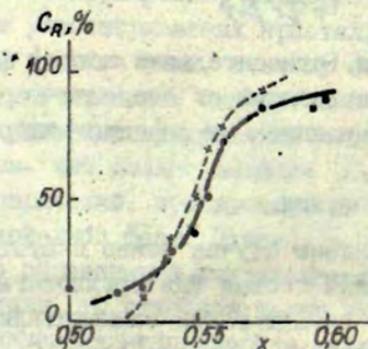


Рис. 4. Содержание ромбоэдрической фазы C_R в зависимости от x в твердых растворах $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$; непрерывная линия - после отжига при $750^\circ C$ в течение одного часа, прерывистая линия - после отжига керамики при $980^\circ C$ в течение 12 часов.

ли невозможно. Однако можно оценить их изменение по сравнению с таковыми для неискаженной перовскитовой структуры, приняв разумные величины для ионных смещений. Приведем результаты такой оценки для тетрагональной фазы твердого раствора с $x = 0,50$.

Смещение ионов титана (циркония) и свинца вдоль направления $[001]$ по отношению к ионам кислорода оценивалось как величина, пропорциональная $q_a - 1$, исходя из того, что для чистого $PbTiO_3$ ($q_a - 1 = 0,063$) смещения ионов титана и свинца равны ($Sz_{Ti} = 0,29 \text{ \AA}$ и $Sz_{Pb} = 0,46 \text{ \AA}$) /9/. В нашем случае при $x = 0,50$ величине $q_a - 1 = 0,027$ соответствуют смещения $Sz_{Ti} = 0,12 \text{ \AA}$ и $Sz_{Pb} = 0,20 \text{ \AA}$. Расчет показывает, что структурная амплитуда F_{002} при таких смещениях изменяется на 2% (F_{200} не меняется, так как плоскость (200) параллельна направлению смещения). Можно полагать, что при ромбоэдрическом искажении, имеющем место в ромбоэдрической фазе, изменение структурной амплитуды будет такого же порядка. Это дает возможность считать, что структурные множители фаз приблизительно одинаковы. Так же, и причем с большей точностью, можно считать одинаковыми и угловые множители, так как бреггевские углы использованных максимумов отличаются не больше, чем на один градус. Разными для отдельных максимумов $(200)_T$, $(002)_T$ и $(200)_R$ являются множители повторяемости. Однако, учитывая то, что множитель повторяемости для $(200)_R$ равен сумме множителей повторяемости для максимумов $(200)_T$ и $(002)_T$, получаем, что $q_T = q_R$, если под I_T подразумевать сумму интенсивностей максимумов $(200)_T$ и $(002)_T$, т.е. $I_T = I_{200} + I_{002}$. Такое объединение максимумов $(200)_T$ и $(002)_T$ оправдано также тем, что оно дает возможность исключить ошибку, связанную с возможным появлением статистической анизотропии, вызванной процессами реполяризации доменов в поверхностном слое (наличием a - и c -доменов).

Учитывая вышесказанное, а также то, что для смеси двух фаз $C_R = 1 - C_T$, получаем следующее выражение для концен-

трации C_R

$$C_R = \frac{(I_{200})_R}{(I_{200} + I_{002}) + (I_{200})}$$

На рис. 4 непрерывной линией показана зависимость $C_R = f(x)$ для образцов керамики, изготовленной по "обычной" технологии. На кривой можно выделить три участка. В среднем, практически линейном участке, которому соответствует интервал концентраций x от 53 до 57%, содержание ромбоэдрической фазы меняется наиболее резко. Слева и справа от этого участка наблюдаются "хвосты", которым соответствует небольшое изменение содержания фаз, при этом одна из фаз сильно преобладает (с левой стороны - тетрагональная, с правой - ромбоэдрическая). Точно установить ход "хвостов" невозможно из-за ограниченного количества образцов с разными x . Однако наличие таких хвостов, предсказанных В.А. Исуповым /10/, бесспорно. Согласно /10/ причиной хвостов являются флуктуации концентрации в твердом растворе. Для экспериментальной проверки этого предположения исследованные образцы после получения упомянутой кривой

$C_R = f(x)$ подвергались 12-часовому отжигу при температуре 980°C . Для предотвращения улетучивания компонентов образцы упаковывались в порошкообразной массе такого же состава, а после отжига поверхностный слой стравливался. Исследования показали, что после такой обработки центральный участок кривой $C_R = f(x)$ существенно не изменяется, а хвосты сокращаются (пунктирная кривая), т.е. двухфазный интервал уменьшается. Длительный высокотемпературный отжиг приводит к гомогенизации состава керамики, и этим, по-видимому, можно объяснить сокращение двухфазного интервала.

Из рис. 4 также следует, что составу твердых растворов $x = 0,55$, при котором объемы элементарных ячеек фаз одинаковы, соответствует содержание ромбоэдрической фазы $50 + 60\%$, что приблизительно совпадает с вышеприведенной

оценкой этой величины.

Таким образом, наши исследования показывают, что ширина морфотропной границы зависит от технологии изготовления (предыстории) керамических образцов. На ширину этой области могут влиять все факторы, от которых зависит однородность керамики: например, температура и длительность обжига, дисперсность и степень перемешивания компонентов и др. По-видимому, этим можно объяснить то, что в разных работах получены весьма разные ширины морфотропной области. По этой же причине фазовый состав и свойства двухфазных твердых растворов с одним и тем же содержанием компонентов могут различаться. Сопоставляться должны свойства керамики, одинаковой не только по химическому, но и по фазовому составу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яaffe Б., Кук У., Яaffe Г.О. Пьезоэлектрическая керамика. М., Мир, 1974, с. 126.
2. Ari-Gur P., Benguigui L. X-Ray study of the PZT solid solutions near the morphotropic phase transition.- Solid State Communications, 1974, vol. 15, pp. 1077-1079.
3. Ari-Gur P., Benguigui L. Direct determination of the coexistence region in the solid solutions $PbZr_xTi_{1-x}O_3$.- J. Phys., D: Appl. Phys., 1975, vol. 8, pp. 1856-1862.
4. Sawaguchi E. J. Phys., Soc. Japan, 1953, vol. 8, pp. 615-629.
5. Исупов В.А. Особенности сосуществования тетрагональной и ромбоэдрической фаз в пьезокерамике на основе $PbTiO_3$ и $PbZrO_3$, - ФТТ, 1976, т. 18, с. 921-926.
6. Исупов В.А. Comments on the paper "X-Ray study of the PZT solid solutions near the morphotropic phase transition.- Solid State Communications, 1975, No. 17, pp. 1331-1333.

7. Фрейманис В.А., Кручан Я.Я. Морфотропные фазы в твердых растворах $(Pb, Ba)Nb_2O_6$ и некоторые их структурные характеристики. - Проблемы исследования свойств сегнетоэлектриков (тезисы докладов УШ Всесоюзной конференции, Ужгород, 1974, ч.П, с.95,
8. Фрейманис В.А., Кручан Я.Я., Гаварс П.Э. Методика и некоторые результаты исследования фазового состава твердых растворов $(Pb, Ba)Nb_2O_6$, - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках, Р., Зинатне, 1971, с. 131-136.
9. Хелудев И.С. Основы сегнетоэлектричества, М., Атомиздат, 1973, с. 72.
10. Исупов В.А. Тетрагонально-ромбоэдрические фазовые границы в пьезокерамике типа ЦТС.- ФТТ, 1974, т. 7, с. 2103-2105.

А.Я. Брокс

Латвийский государственный университет им. П.Стучки

ИНФРАКРАСНАЯ ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ
ПЕРОВСКИТОВЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Используя технику инфракрасной фурье-спектроскопии, при комнатной температуре получены спектры отражения (1000-100 см⁻¹) поликристаллических сегнетоэлектрических твердых растворов с размытым базовым переходом ($(\text{Bi}_{2/3}\text{Sr})\text{TiO}_3$ и $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, а также растворов ($\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$), обладающих четким фазовым переходом. Во всех случаях обнаруживается характерный спектр тетрагональной кристаллической решетки перовскитовых соединений.

Классическим объектом изучения фононных процессов в их взаимосвязи с сегнетоэлектрическими фазовыми переходами (СЭП) является совокупность сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита (ABO_3).⁹ Начало подобных исследований (ИК спектроскопия) намечено в работах Яценко и Ласта /1,2/ в 1957-1958 гг., за которыми последовали первые экспериментальные исследования по проверке высказанной гипотезы о наличии и характерных особенностях мягкой моды колебаний в веществе типа титаната стронция SrTiO_3 /3/. В это же время весьма активно стали изучаться также соответствующие спектры титанатов бария, свинца и кальция BaTiO_3 , PbTiO_3 , CaTiO_3 /4-9/. Эти классические работы по ИК спектроскопии перовскитовых сегнетоэлектриков полностью подтвердили правильность гипотезы мягкой моды и дали принципиально важный, положительный ответ на вопрос о роли фононных явлений в физике фазовых переходов в твердых телах. Более того, возникло много новых, интересных и сложных проблем, например, выявилось наличие очень сильно задемпфированных мягких мод, поднялись вопросы о пределах применимости классического дисперсионного анализа, необходимости пересмотра фононных представлений с приближением к области СЭП и др.

Вторая половина 70-х годов характеризуется развитием исследований фононных спектров сегнетоэлектриков на основе

методология комбинационного рассеяния (КР) /10-14/. Применение методов спектроскопии КР дало очень существенный вклад в экспериментальное изучение полных фононных спектров, так как методы ИК спектроскопии обычно не выявляют ряд колебаний в некубических фазах перовскитовых сегнетоэлектриков, хорошо обнаруживаемых методом КР. Таким образом, в итоге совместного рассмотрения ИК и КР спектров была получена первоначальная, достаточно полная информация о динамике решетки перовскитовых соединений.

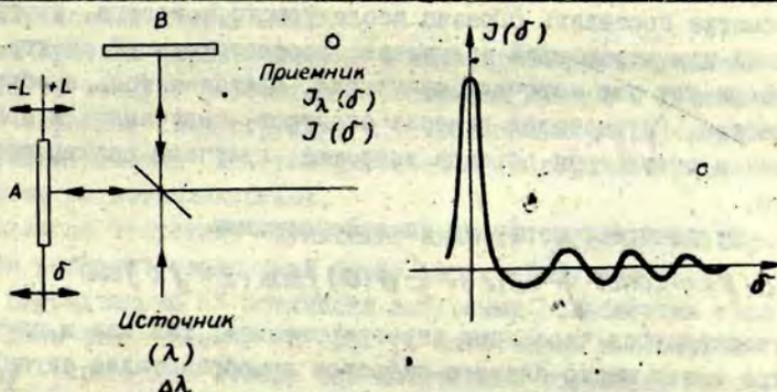
Особого внимания заслуживает самостоятельная проблема исследования сегнетоэлектрических твердых растворов (СЭТР), которые являются одной из наиболее сложных поликристаллических систем современной физики твердого тела.

Начало исследований фононных спектров СЭТР со структурой типа перовскита можно отнести к 1970-1972 гг., когда появились работы Бернса и Скотта /15-17/, Дейвиса /18/, Пинчука /19/ и др. Было показано, что и в таких сложных по своему строению системах как поликристаллические твердые растворы четко обнаруживаются коллективные движения элементов кристаллической решетки, выявляемые как методами ИК, так и КР спектроскопии. При этом перовскитовые СЭТР оказываются принадлежащими к твердым растворам однодородного типа, т.е. при образовании СЭТР наблюдается плавная концентрационная зависимость соответствующих частот колебаний без образования новых, отсутствующих в исходных компонентах раствора нормальных колебаний. Для иллюстрации примечательна работа Бернса /17,20/, сообщающая результаты изучения системы СЭТР $(Pb, Ba)TiO_3$.

Однако проведенные работы знаменуют собой лишь начало подобных исследований СЭТР. В этой связи обращает на себя внимание то, что пока еще не исследованы фононные спектры СЭТР с размытым СЭЭП, а также не проведены работы методами ИК спектроскопии (все известные в настоящее время работы по изучению СЭТР использовали методику КР спектроскопии). Поэтому основной целью настоящей работы было получение первоначальной информации о фононных спектрах СЭТР с размытым СЭЭП, параллельно для сравнения проводя исследования также ряда СЭТР системы $(Pb, Sr)TiO_3$, обладающих четким СЭЭП. При

постановке эксперимента была применена новейшая техника современной ИК спектроскопии — Фурье-спектрометр.

Фурье-спектроскопия как мощный, высокоэффективный современный метод изучения спектров линейных физических систем берет свое начало еще в прошлом столетии, когда в 1880 году Майкельсон изобрел свой интерферометр. Им же были заложены основы оптической Фурье-спектроскопии, которая однако в то время не могла получить достаточного развития из-за ряда нерешенных технических проблем. Аналогично тому, как создание лазеров обеспечило широкое развитие и применение КР спектроскопии, прогресс в области электронно-вычислительной техники послужил стимулом к возрождению и практическому воплощению классических идей Фурье-спектроскопии. Главную роль сыграло создание и распространение мини-ЭВМ, заложивших основу для создания полностью автономных, сравнительно недорогих кибернетизированных экспериментальных установок, в том



Р и с. 1. Образование интерферограммы в Фурье-спектроскопии.

числе и современных Фурье-спектрометров. Последний объединяет в себе оптическую часть системы и мини-ЭВМ, которая не только осуществляет соответствующие математические расчеты (Фурье преобразование интерферограммы), но и управляет и контролирует согласно вложенной программе работу спектрометра в целом.

Основная идея Фурье-спектроскопии базируется на факте, что, перемещая находящееся в одном из плеч интерфе-

рометра Майкельсона подвижное зеркало А (рис. I), для каждой длины волны λ монохроматического "питающего" интерферометр источника излучения получается интерферограмма $J_{\lambda}(\delta)$: косинусоидальное изменение интенсивности попадающего в приемник излучения J от положения δ подвижного зеркала А. В случае полихроматического источника с множеством частот в диапазоне длин волн $\Delta\delta$ получается интерферограмма $J(\delta)$, представляющая собой сумму - суперпозицию интерферограмм для каждой длины волны соответствующего источника. Суть фурье-спектроскопии - в решении обратной задачи: имея интерферограмму, получить спектральную характеристику источника излучения (волновые числа-частоты и соответствующие им амплитуды излучений). Последнее реализуется математически путем проведения фурье-преобразования интерферограммы $J(\delta)$ в спектр $S(f)$, который характеризует источник излучения и светоделитель интерферометра. Далее, если в одном из плеч интерферометра поставить образец исследуемого вещества, пропускающий или отражающий излучение, соответствующий спектр характеризует уже источник излучения, светоделитель и образец вещества. Осуществляя деление спектров, полученных в присутствии и отсутствии образца вещества, получаем спектр последнего.

Фурье-преобразование интерферограммы

$$S(f) = \text{const} \int_0^{\delta} [J(\delta) - \frac{1}{2} J(0)] \cos(2\pi f \delta) d\delta$$

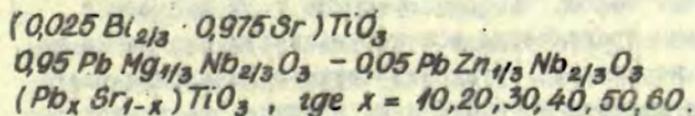
осуществляется численным интегрированием, так как в спектрометре имеет место аналого-цифровое преобразование сигналов $J(\delta)$ и фиксация соответствующих данных в памяти мини-ЭВМ. После обработки численной информация спектр излучаемого вещества выводится на экран осциллографа и может регистрироваться цифровым двухкоординатным графопостроителем. Работа со спектрометром проводится в режиме диалога через телетайп на соответствующем символическом языке конкретной кибернетизированной системы.

Экспериментальная часть настоящей работы была проведена на базе фурье-спектрометра фирмы DIGILAB типа FTS-14^X.

* Измерения выполнялись в центре научного и инженерного материаловедения Массачусетского технологического института (г.Кембридж, США).

Спектральная область конкретного прибора: $4000-100 \text{ см}^{-1}$. Измерения проводились в двух поддиапазонах: $1000-100 \text{ см}^{-1}$ и $500-100 \text{ см}^{-1}$ (проводилась смена светоделителя интерферометра) с разрешением соответственно 8 см^{-1} и 4 см^{-1} . Количество сканов 32 /диапазон $1000-100 \text{ см}^{-1}$ / и 200 /диапазон $500-100 \text{ см}^{-1}$ /. Температура - комнатная, определялись спектры отражения.

Изучались следующие поликристаллические СЭТР, изготовленные в отделе синтеза сегнетокерамики Проблемной лаборатории физики сегнето- и пьезоэлектриков Латвийского государственного университета:



На рис. 2, 3, 4 и 5 приводятся примеры полученных спектров отражения исследованных СЭТР.

Для краткой характеристики и интерпретации полученных результатов следует рассмотреть имеющиеся данные о фоновом спектре перовскитовых структур в тетрагональной и кубической (соответственно сегнетоэлектрической и параэлектрической) фазах сегнетоэлектриков.

Согласно теоретико-групповому анализу: КУБИЧЕСКАЯ перовскитовая решетка /неполярная фаза/ характеризуется ТРЕМЯ трижды вырожденными ИК оптически активными колебаниями типа F_{1u} и одним неактивным в ИК спектре оптическим колебанием типа F_{2u} (правилами отбора все оптические колебания запрещены в спектрах КР). Полярные оптические колебания, как правило, расщеплены на пару поперечных и продольных колебаний с частотами соответственно $\omega_{\perp 0} > \omega_{\parallel 0}$. Экспериментальные результаты ИК спектроскопии подтверждают данные теоретического анализа, обнаруживая все три оптические колебания, частоты поперечных колебаний которых лежат в диапазоне $600-50 \text{ см}^{-1}$ (17-200 мкм, 180-2,5 ТГц) ИК области частот, а частота мягкой моды на достаточном удалении от температурной области СЭТМ попадает в интервал значений $100-50 \text{ см}^{-1}$.

ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ перовскитовая решетка (полярная фаза) характеризуется наличием восьми оптических колебаний, из ко-

торых **ТРИ** являются ИК активными одиночными /невыврожденными/ колебаниями типа A_1 с поляризацией колебаний в направлении полярной оси кристаллов; **ЧЕТЫРЕ** - дважды вырожденными ИК активными колебаниями типа E с поляризацией колебаний в направлении, перпендикулярном полярной оси кристаллов; **ОДНО** - ИК неактивное оптическое колебание типа B_1 . Все оптические колебания активны в спектрах КР. Экспериментальные исследования моно- и поликристаллических титанатов бария и свинца (объединяя данные ИК и КР спектроскопии) позволяют составить достаточно полное представление о распределении соответствующих частот ω_{10}, ω_{20} каждой моды колебаний A_1, B_1 и E , которые в целом занимают полосу частот $800-30 \text{ см}^{-1}$. В настоящее время обнаружены практически все теоретически ожидаемые колебания, если не считать трудности четкого вычлечения-разрешения двух мод колебаний типа E и B_1 в диапазоне частот около 300 см^{-1} , образующихся в результате расщепления ИК и КР неактивной моды F_{2u} кубической фазы кристаллов.

Следовательно, наличие СЭП - перехода от кубической к тетрагональной структуре с установлением спонтанной электрической системы отражается в изменении фононного спектра оптических колебаний согласно следующей схеме:

КУБИЧЕСКАЯ ФАЗА

$$\begin{aligned} & 3F_{1u} + 1F_{2u} = \\ & = F_{1u} + F_{1u} + F_{1u} + F_{2u} \implies \\ & \implies (A_1 + E) + (A_1 + E) + (A_1 + E) + (B_1 + E) = \\ & = 3A_1 + 1B_1 + 4E \end{aligned}$$

ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ ФАЗА,

где F_{2u} - ИК, КР неактивное, B_1 - ИК неактивное, остальные ИК, КР активные оптические колебания, расщепленные на поперечные ω_{20} и продольные ω_{10} колебания.

Основываясь на имеющихся в настоящее время экспериментальных данных изучения фононных спектров титанатов бария и свинца /17,20/, можно составить таблицу I, отражающую соответствующее распределение частот оптических колебаний тетрагональной перовскитовой ячейки. Последняя может служить основой для интерпретации получаемых ИК спектров СЭП. Спектры

кубической фазы гораздо проще - имеем три колебания типа F_{1u} с парными частотами ω_{T0} и ω_{L0} , примерно теми же, что частоты $\omega^{(1)}$, $\omega^{(2)}$, $\omega^{(4)}$ в тетрагональной фазе (E колебания).

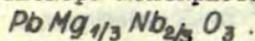
На основании данных таблицы I, дающих информацию о спектрах "чистых" компонентов СЭТР со структурой перовскита, можно заключить, что для всех исследованных в настоящей работе СЭТР обнаружены две высокочастотные моды колебаний типа E ($\omega_{T0}^{(4)}$, $\omega_{L0}^{(4)}$, $\omega_{T0}^{(2)}$, $\omega_{L0}^{(2)}$) в тетрагональной фазе или же соответствующие им колебания F_{1u} в кубической фазе. Указанным колебаниям соответствуют полосы в ИК спектре отражения 800-400 см^{-1} и 200-150 см^{-1} (см. приведенные на рис. 2, 3, 4 и 5 спектры).

Интерпретация минимума вблизи 100 см^{-1} в ИК спектрах отражения исследованных СЭТР может быть, по-видимому, связана с наличием колебания типа A_1 с частотами $\omega^{(1)} \sim 125-180 \text{ см}^{-1}$, которое наиболее отчетливо обнаруживается у титаната свинца [5]. Характерно, что колебания типа A_1 в ИК спектрах вообще выявляются очень слабо: практически индифицируется лишь одно колебание в области частот 170-180 см^{-1} (титанат бария) или 125-150 см^{-1} (титанат свинца). Сказанное особенно относится к изучению ИК спектров при помощи неполяризованного света в случае поликристаллов, так как при этом в наблюдаемом спектре ИК отражения (пропускания) интерферируют вклады колебаний обоих A_1 и E типов, и слабо выраженный вклад A_1 колебаний "исчезает" при сильном вкладе E колебаний. Это легко представить, если учесть, что оптические колебания типа A_1 являются ответственными за статическую диэлектрическую проницаемость ϵ_c (диэлектрическая проницаемость вдоль полярной оси), в то время как колебания типа E обеспечивают то же в перпендикулярном направлении, т.е. значение ϵ_a . Поскольку $\epsilon_a \gg \epsilon_c$, то большой вклад в спектры отражения (пропускания) дает колебания типа E.

Далее, следует отметить, что особый интерес представляет наблюдение низкочастотного колебания типа A_1 для СЭТР $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ с малой концентрацией титаната свинца, так как при этом ожидается спектр кубической структуры. То же наблюдаем в случае СЭТР титанатов стронция - висмута, которые

обладают сильно дефектным строением подрешетки стронция - висмута.

СЭТР сложного состава на основе $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ обладает наиболее характерным для кубической структуры спектром ИК отражения. Однако при этом наблюдается сильное расширение соответствующих полос, свидетельствующее о значительном возмущении колебаний решетки в случае сильно дефектных кристаллических систем. Однако бесспорно обнаруживается общий характер фонового спектра перовскитовой структуры. Полученные результаты находятся в качественном согласии с данными работы [21], сообщающей о результатах исследования фонового спектра монокристаллического магнониобата свинца



Таким образом, полученные результаты подтверждают, что, несмотря на весьма сильное разупорядочение в расположении структурных элементов кристаллической решетки СЭТР, сохраняется качественно такой же фононный спектр, характерный для идеальных перовскитовых соединений. В то же время, однако, обнаруживаются особенности фононных спектров СЭТР, в первую очередь, своеобразная форма соответствующих спектральных линий как в случае ИК, так и КР спектроскопии. Поэтому более детальная интерпретация и обсуждение фононных процессов в СЭТР (особенно при наличии размытых СЭП) требует дальнейшего экспериментального и теоретического изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Last J.T. Infrared Absorption Studies on Barium Titanate and Related Materials. - Phys.Rev., 1957, vol.105, No.6, p.1740-1750.
2. Яценко А.Ф. Исследование $BaTiO_3$ методом инфракрасной спектроскопии. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1958, т22, №.6, с.1456-1462.
3. Barker A.S., Jr., Tinkham M. Far Infrared Ferroelectric Vibration Mode in $SrTiO_3$. - Phys.Rev., 1962, vol.125, No.5, p.1527-1530.
4. Spitzer W.G., Miller R.C., Kleinman D.A., Howart L.E. Far Infrared Dielectric Dispersion in $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, and TiO_3 . - Phys.Rev., 1962, vol.126, No.5, p.1710-1721.

5. Perry C.H., Khanna B.W., Rupprecht G. Infrared Studies of Perovskite Titanates. - Phys.Rev., 1964, vol.I35, No.2A, p.A408-A412.
6. Ballantyne J.M. Frequency and Temperature Response of the Polarization of Barium Titanate. - Phys.Rev., 1964, vol.I36, No.2A, p.A429-A436.
7. Мурзин В.Н., Дегешина А.И. Температурные исследования диэлектрической дисперсии поликристаллических $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$ в широком спектральном диапазоне. - Изв.АН СССР. Сер. Физ., 1964, т.28, №4, с.695-702.
8. Мурзин В.Н., Дегешина А.И., Богданов С.В. Колебательные спектры $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $CaTiO_3$. - Изв.АН СССР. Сер. Физ., 1965, т.29, №6, с.920-924.
9. Barker A.S., Jr. Temperature Dependence of the Transverse and Longitudinal Optic Mode Frequencies and Charges in $SrTiO_3$ and $BaTiO_3$. - Phys.Rev., 1966, vol.I45, No.2, p.391-399.
10. Parsons J.L., Rimai L. Raman Spectrum of $BaTiO_3$. - Solid State Communications, 1967, vol.5, p.423-427.
11. Pinczuk A., Taylor W., Burstein E., Lefkowitz I. The Raman Spectrum of $BaTiO_3$. - Solid State Communications, 1967, vol.5, p.429-433.
12. Di Domenico M., Jr., Porto S.P.S., Wemple S.H. Evidence from Raman scattering for overdamped Soft Optic mode in $BaTiO_3$. - Phys.Rev.Lett., 1967, vol.I9, No.I5, p.855-857.
13. Rimai L., Parsons J.L., Hickmott J.T., Nakamura T. Raman spectrum of long-wavelength phonons in tetragonal Barium Titanate. - Phys.Rev. 1968, vol.I68, No.2, p.623-630.
14. Pinczuk A., Burstein E., Ushioda S. Raman Scattering by Polaritons in Tetragonal $BaTiO_3$. - Solid State Communications, 1969, vol.7, p.I39-I42.
15. Burns G., Scott B.A. Raman Studies of underdamped soft modes in $PbTiO_3$. - Phys.Rev.Lett., 1970, vol.25, No.3, p.I67-I70.
16. Burns G., Scott B.A. Raman Spectra of Polycrystalline Solids; Application to the $PbTi_{1-x}Zr_xO_3$ System. - Phys. Rev.Lett., 1970, vol.25, No.I7, p.II9I-II54.
17. Burns G., Scott B.A. Raman scattering in the ferroelectric system $Pb_{1-x}Ba_xTiO_3$. - Solid State Communications, 1971, vol.9, p.8I3-8I7.
18. Davis T.G. Dielectric properties and Soft Modes in the Ferroelectric Mixed Crystals $K_{1-x}Na_xTaO_3$. - Phys.Rev., 1972, vol.B5, No.7, p.2530-2537.
19. Pinczuk A. Soft optical phonons and the morphotropic phase transition of the $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ system. - Solid State Communications, 1973, vol.I2, p.I035-I038.

20. Burns G. Lattice Modes in Ferroelectric Perovskites.
II. $Pb_{1-x}Ba_xTiO_3$ including $BaTiO_3$. - Phys.Rev., 1974, vol. B10,
No. 5, p. 1951-1959.

21. Каратын А.А., Крайник Н.Н. Колебательный спектр кристалла $Pb_{1-x}Mg_x/2Nb_{x/2}O_3$. - ФТТ, 1973, т. 15, № 8, с. 2534-2537.

Таблица I
 СХЕМА РАСШИФРОВКИ ОПТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ
 ПЕРОВСКитОВОЙ СТРУКТУРЫ

Значения частот для $PbTiO_3$ (см ⁻¹)	Моды колеб. типа A_1	Моды колеб. типа E	Значения частот для $BaTiO_3$ (см ⁻¹)
778	$\left\{ \begin{array}{l} \omega_{LO}^{(3)} \\ \omega_{TO}^{(3)} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \omega_{LO}^{(4)} \\ \omega_{TO}^{(4)} \end{array} \right\}$	725
778			725
640			520
508			500
445	$\left\{ \begin{array}{l} \omega_{LO}^{(2)} \\ \omega_{TO}^{(2)} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \omega_{LO}^{(3)} \end{array} \right\}$	465
445			465
357			271
220	Мода B_1 и мода E		307
220	$\left\{ \begin{array}{l} \omega_{LO}^{(1)} \\ \omega_{TO}^{(1)} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \omega_{TO}^{(3)} \end{array} \right\}$	174
150			180
127			170
89		$\left. \begin{array}{l} \omega_{LO}^{(1)} \\ \omega_{TO}^{(1)} \end{array} \right\}$	170
			30

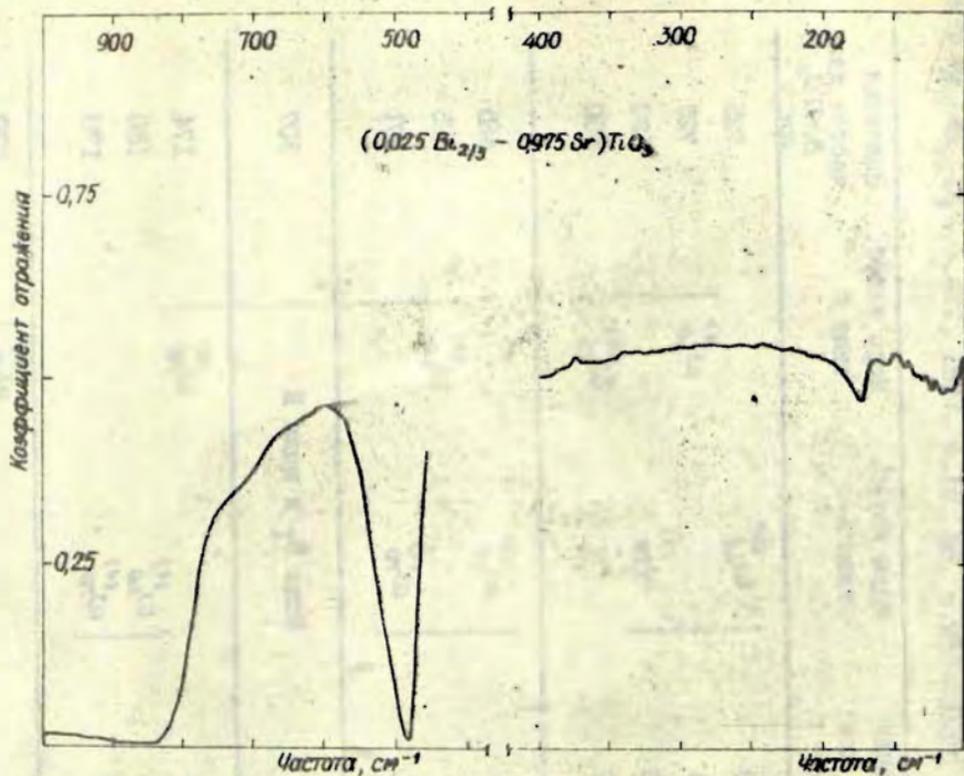


Рис.2. ИК спектр отражения для СЭТР $(0,025 \text{Bi}_{2/3} - 0,975 \text{Sr})\text{TiO}_3$

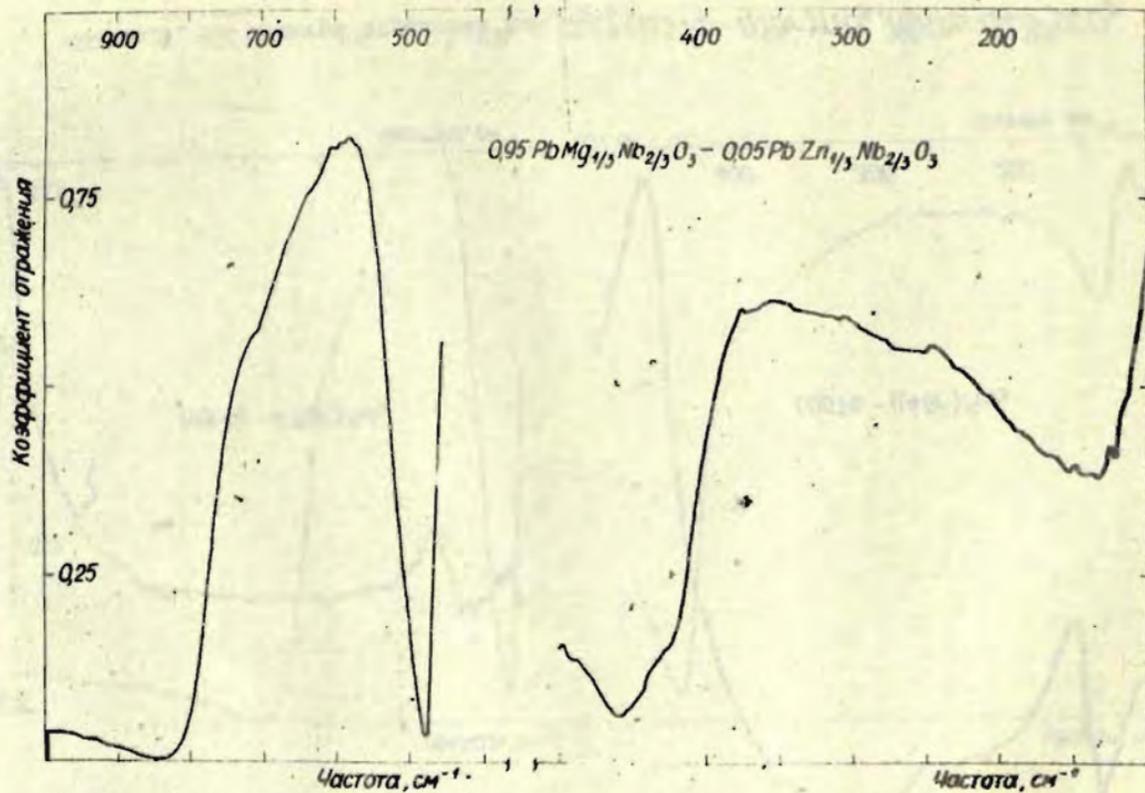


Рис.3. ИК спектр отражения для СЭТР $0,95\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0,05\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$

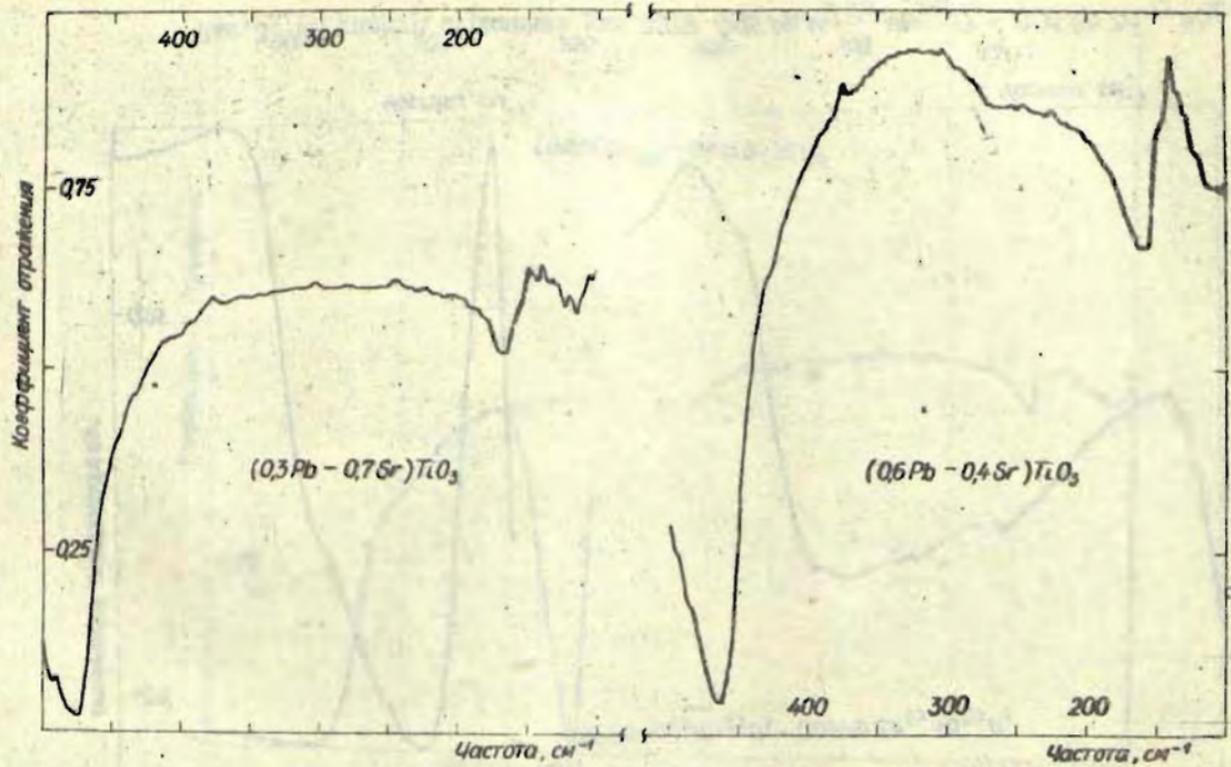


Рис.5. ИК спектры отражения для СЭТР $(0,3Pb - 0,7Sr)TiO_3$, $(0,6Pb - 0,4Sr)TiO_3$

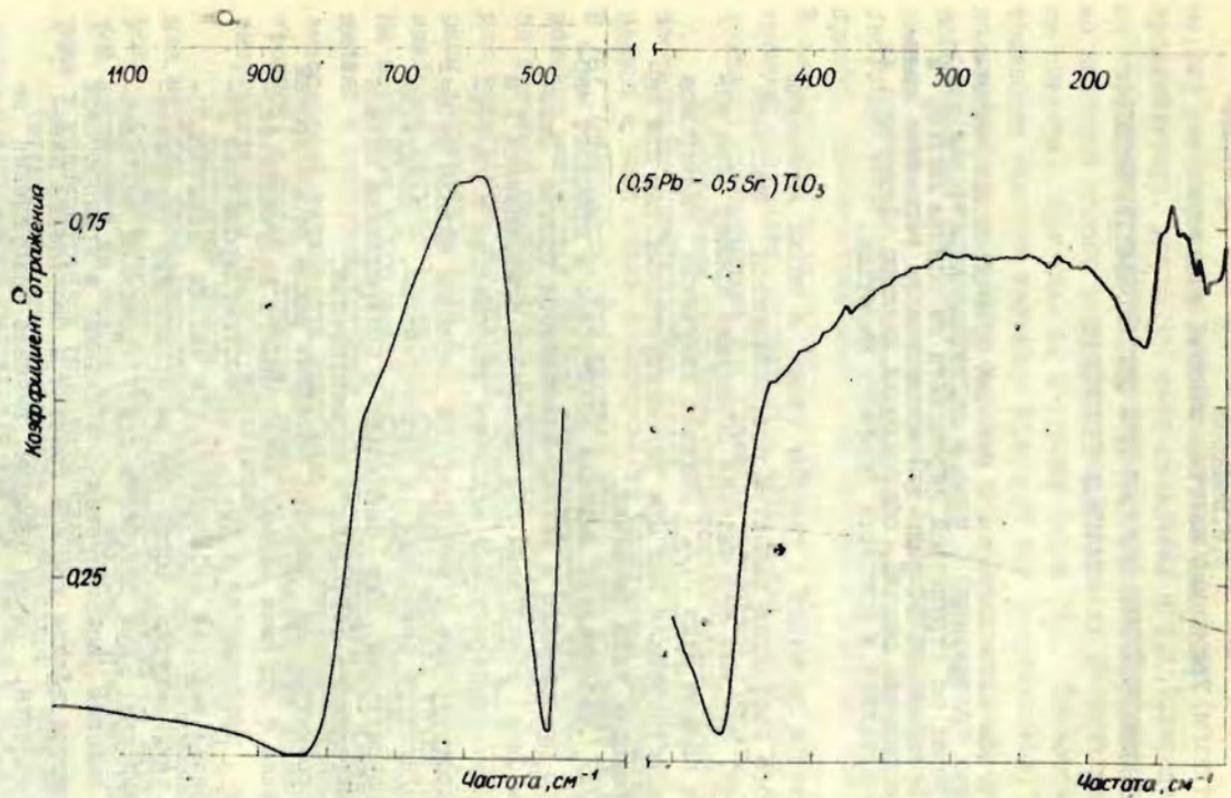


Рис.4. ИК спектр отражения для СЭТР (0,5Pb - 0,5Sr)TiO₃

Е.И.Бойкова
Уральский лесотехнический институт

ЭКЗОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ПРИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

Методом экзoeлектронной эмиссии проведены исследования фазовых превращений I рода в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита на основе $BaTiO_3$ и фазовых превращений II рода в монокристаллах германата свинца. Предоставлена модель, объясняющая эжекцию электронов из сегнетокристаллов в процессе фазового перехода.

Фазовые переходы в твердых телах, а также изменение агрегатного состояния вещества сопровождается эмиссией электронов. Впервые это явление обнаружил Крамер при затверждении сплава Вуда /1/. Позднее излучение электронов было зарегистрировано как при реконструктивных, так при фазовых переходах типа смещения.

В /2/ наблюдалась эмиссия электронов в процессе мартенситного превращения в никель-алюминиевой бронзе. Экзоэлектроны были обнаружены при магнитных превращениях I и II рода. Низкотемпературный максимум экзoэмиссии в /3/ ставится в соответствие с температурой перехода никеля из антиферромагнитного состояния в парамагнитное, а следующий высокотемпературный пик совпадает с превращением никеля из ферромагнитного состояния в парамагнитное.

Экзоэлектронная эмиссия обладает рядом особенностей по сравнению с другими видами электронного излучения (термо-, фото-, автоэмиссия и др.). Термостимулированная экзoeлектронная эмиссия наблюдается при низких "доришардсовских" температурах, когда еще не происходит термоэлектронная эмиссия; при оптически стимулированной экзoeлектронной эмиссии используется возбуждение в припороговой области частот вблизи красной границы, в отсутствие внешнего фотоэффекта. Таким образом, внешнее возбуждение не является физической основой экзoeлектронной эмиссии. В /4/ предполагается, что энергия возбуждения эмиттируемых элект-

тронов обусловлена внутренними превращениями в кристалле.

Анализ фазовых переходов в твердых телах указывает на то, что изменение ряда макроскопических свойств (магнитной проницаемости, удельного сопротивления и т.д.), определяется перестройкой зонной структуры кристалла. При этом обычно наиболее сильно искажается верхняя часть энергетического спектра, примыкающая к уровню Ферми /5/. Сегнетоэлектрические фазовые переходы обладают той особенностью, что вблизи температуры Кюри сильное влияние на механизм фазового перехода оказывает электронная подсистема /6/. Наблюдается аномалия в температурной зависимости концентрации свободных носителей, которая может быть обусловлена, например, изменениями плотности состояния донорных центров. В запрещенной зоне сегнетокристалла образуются новые электронные состояния, связанные с зародышами новой фазы и дефектами, возникающими при движении межфазной границы.

Неотъемлемым свойством сегнетоэлектриков является существование поверхностных слоев, межфазных границ и связанных с ними полей экранирования спонтанной поляризации. В /6/ отмечается, что наличие этого поля приводит к образованию участков с большой напряженностью, что может явиться причиной нагиба зон и изменения потенциального барьера для электронов. И, наконец, следует отметить аномалию ширины запрещенной зоны в области фазовых переходов, причем, наиболее сильное изменение имеет место вблизи точки Кюри. На основании этого можно ожидать, что при фазовых превращениях в сегнетоэлектриках будет наблюдаться изменение эмиссионной активности кристалла и исследование экзоэлектронной эмиссии позволит оценить динамические изменения энергетического спектра электронов.

В настоящей работе описываются результаты исследования методом экзоэлектронной эмиссии фазовых превращений I рода в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита на основе $BaTiO_3$ и фазовых превращений II рода в монокристаллах германата свинца.

Регистрация экзоэлектронов проводилась с помощью вторично-электронного умножителя ВЭУ-1А, сигнал с выхода которого последовательно поступал на предусилитель, широко-

полосный усилитель, дискриминатор и интенсиметр. Запись тока экзoeлектронной эмиссии производилась на двухкоординатном самописце как функция температуры. Эксперименты производились в вакууме 10^{-6} торр. Температура образца контролировалась медь-константановой термопарой. Оптическая стимуляция экзoeмиссии осуществлялась ртутной лампой ПРК-2 через фокусирующую кварцевую систему. Излучение, которое могло бы вызвать фотоемиссию с образцов отсекалось с помощью фильтров с Г-образной характеристикой. Методика и установка подробно описаны в /7/.

Эмиссионные явления могут быть связаны также с различными физико-химическими процессами, происходящими на поверхности кристалла и задача исследования экзoeмиссии при фазовых переходах может быть решена, если производить одновременную регистрацию эмиссионного тока и других параметров, чувствительных к фазовым переходам. Таким параметром для сегнетoeлектриков является спонтанная поляризация. В описываемой установке сигнал, пропорциональный поляризации сегнетoeлектрика, поступал либо на осциллограф для визуального наблюдения, либо на двухкоординатный самописец для записи поляризации или пьезoeлектрического эффекта.

На рис.1 представлена температурная зависимость тока экзoeлектронной эмиссии для керамики $(Sr_{10}Ba_{90})TiO_3$, которая была предварительно поляризована полем 3,6 кВ/см. Кривая имеет четко выраженный максимум в области $90^{\circ}C$, что соответствует температуре сегнетoeлектрического фазового перехода в этом образце.

Известно, /8/, что в монокристаллах германата свинца существует сегнетoeлектрический фазовый переход при $175^{\circ}C$, а также обнаружены аномалии в температурной зависимости диэлектрической проницаемости при $220^{\circ}C$ /9/ и $320^{\circ}C$ /10/. На рис.2 представлена температурная зависимость эмиссионного тока I (Т) для образцов $Pb_3Ge_3O_{11}$ при стимуляции светом с $\lambda = 296$ нм. Длина волны фотозвуждения выбиралась таким образом, чтобы начальный фон фотоемиссии был минимальным. Нагрев образца приводит к быстрому увеличению эмиссии уже с температуры, равной $50-60^{\circ}C$. При дальнейшем нагреве эмиссия достигает наибольшего значения при $T_1=175^{\circ}C$,

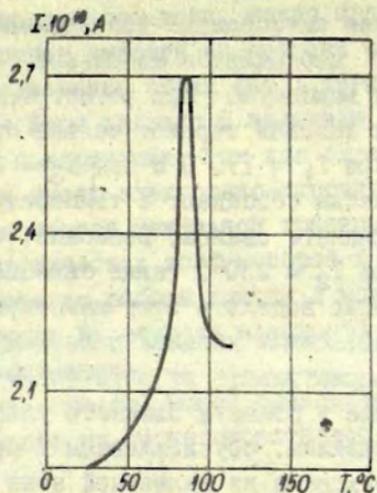


Рис.1. Температурная зависимость тока эквэлектронной эмиссии для керамики $(\text{Sr}_{10}\text{Ba}_{90})\text{PO}_3$

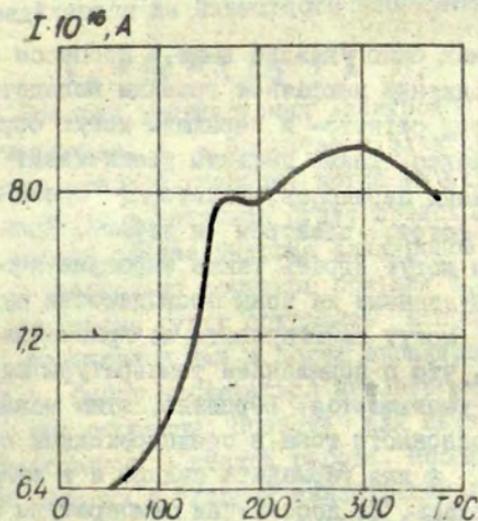


Рис.2. Температурная зависимость тока эквэлектронной эмиссии для монокристаллов германата свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$

Впоследствии уменьшается и сохраняет свое постоянное значение до $T=200^{\circ}\text{C}$. Далее эмиссионный ток начинает вновь возрастать, при $T_2=230^{\circ}\text{C}$ наблюдается небольшой излом, а при $T_3=300^{\circ}\text{C}$ зафиксирован максимум. При регистрации спонтанной поляризации обнаружен фазовый переход только при $T_1=175^{\circ}\text{C}$.

Два максимума при $T_1 = 175^{\circ}\text{C}$ и при $T_3 = 300^{\circ}\text{C}$ в зависимости $I(T)$ практически совпадают с температурами фазовых превращений в германате свинца. Возможно, что некоторая немонотонность при $T_2 = 230^{\circ}\text{C}$ также связана с фазовым переходом, однако четко выделить этот максимум не удалось.

При анализе эмиссионных явлений в исследуемых кристаллах необходимо рассматривать их оптические свойства. Известно, что облучение в области ближнего ультрафиолета характеризуется поглощением, обусловленным в основном прямыми электронными переходами из валентной зоны в зону проводимости, а также, возможно, с локальных уровней, находящихся в запрещенной зоне. Следует отметить, что прямые наблюдаются для кристалла при температурах, далеких от точки Кюри.

Однако, как было указано выше, в процессе фазового превращения при движении межфазной границы вследствие некогерентности решеток сегнето- и парафазы могут образовываться структурные дефекты. Такие дефекты увеличивают вероятность не прямых межзонных переходов, в которых принимают участие три частицы: фотон, электрон и дефект. Кроме того, роль третьей частицы могут играть также зародыши новой фазы /6/. Электроны, возбужденные из зоны проводимости путем не прямых переходов, могут эмиттировать из кристалла в вакуум.

Известно, что с повышением температуры ширина запрещенной зоны E_g уменьшается. Вероятно, этим можно объяснить увеличение эмиссионного тока в предпереходной области для обоих образцов, а для германата свинца и в области между фазовыми переходами. По достижении температуры Кюри E_g изменяется скачком /11/. Однако, если бы в процессе фазового превращения электронная эмиссия определялась изменением ширины зоны, то значение регистрируемого эмиссионного тока претерпевало бы скачок от I_1 до I_2 соответственно изменению E_g от E_{g1} до E_{g2} . Из графиков же видно, что каждый

раз фазовому переходу соответствует пик интенсивности эмиссии. Следовательно, исходя из кинетических особенностей поведения эмиссионного тока, можно предположить, что наблюдаемая электронная эмиссия не связана с изменением E_g .

Существование обеих фаз в сегнетоэлектриках вблизи температуры Кюри связано с наличием полей экранирования спонтанной поляризации. Так как экранирование спонтанной поляризации имеет электронно-дырочную природу, то заряд, находящийся вблизи межфазной границы приводит к искривлению энергетических зон, которое в свою очередь обуславливает изменение работы выхода и может стимулировать эмиссию электронов из области межфазной границы в вакуум, аналогично автоэмиссии.

Таким образом, можно предположить два механизма эжекции электронов из сегнетокристаллов в процессе фазового перехода:

- 1) за счет не прямых междузонных переходов,
- 2) при релаксации и перестройке полей экранирования.

В первом случае энергия эмиттируемых экзоэлектронов будет определяться из известного соотношения

$$E_e = h\nu - (E_g + \chi),$$

где E_e - энергия эмиттируемых электронов, $h\nu$ - энергия кванта стимуляции, χ - сродство к электрону. При возбуждении вблизи красной границы, когда $h\nu \geq E_g + \chi$ будет не большой, а вылет электронов будет происходить изотропно.

Во втором случае энергия электронов может достигать значений на несколько порядков больших и, возможно, эмиттируемые электроны будут сохранять направление вектора скорости, полученное ими в полях экранирования сегнетокристаллов, т.е. будет наблюдаться анизотропия вылета для монокристаллических образцов. Поэтому для интерпретации результатов, приведенных в данной работе, необходимо произвести измерения энергии и угловой анизотропии электронов.

В заключение следует отметить, что несмотря на то, что в настоящее время трудно однозначно определить механизм экзоэлектронной эмиссии, она является перспективным методом исследования фазовых превращений в сегнетоэлектриках.

Автор выражает искреннюю благодарность В.Я. Фрицбергу за предоставление образцов и полезное обсуждение статьи и Г.И. Розенману за предложение темы и интерес к работе.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Крамер И. Применение остриевого счетчика и счетной трубки при поверхностных металлографических исследованиях. - В кн.: Экзоэлектронная эмиссия. М., ИЛ, 1962, с.9-33.
2. Мицц, Р.И., Мелехин В.П., Бухаленков В.В., Иевлев И.Ю. Экзоэлектронная эмиссия при термоупругой мартенситной реакции. - Физика металлов и металловедение, 1973, т.36, вып.5, с.1098-1100.
3. Biernacki L., Gorecki T., Sujak B. Photostimulated Exoelectronic Emission out of Ni and NiO Thin Films during the second Order Phase Transitions. - Acta Phys.Polon., 1967, vol. 32, No.1, p.193-195.
4. Мицц Р.И., Мелехин В.П., Партенский М.Б., Иевлев И.Ю. Экзоэлектронная эмиссия в условиях рекристаллизации в процессе пластической деформации. - Доклады АН СССР, 1973, т.208, № 4, с.814-816.
5. Nagy V., Petö G. Study of Phase Transformations by Photoemission Technique. - Acta Techn.Acad.Sci.Hung., 1975, vol.80, No. 1-2, p.21-26.
6. Фридман В.М. Сегнетоэлектрики - полупроводники. М., Наука, 1976, с.306.
7. Иевлев И.Ю., Мелехин В.П. Установка для комплексного исследования электрофизических свойств металлов. - Техника и методика измерения экзоэлектронной и акустической эмиссии. Свердловск, Труды УПИ, 1973, т.215, с.58-61.
8. Габриелян В.Т., Ионов П.В., Михайлина К.А., Араkelов О.А. Выращивание и некоторые физические свойства монокристаллов $5\text{PbO} \cdot 3\text{GeO}_2$. - Кристаллография, 1974, т.19, № 1, с.176-178.
9. Демьянов В.В., Сальников В.Д. Дивалентный спектр кристаллов германата свинца. - Физика твердого тела, 1974, т.16, № 12, с.3623-3627.
10. Сальников В.Д., Стефанович С.Ю., Чечкин В.В., Томашпольский Ю.Я., Веневцев Ю.И. Свойства монокристаллов сегнетоэлектрика $\text{Pb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. - Физика твердого тела, 1974, т.16, № 1, с.196-199.

З.А. Такере

Латвийский государственный университет им. П.Стучки

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Ba, Ca)TiO_3$

Проведена проверка выполнения обобщенного закона Кюри-Вейсса $\epsilon(T) = \epsilon_1 + C_M / (T - T_0)$ и определены его параметры ϵ_1 , C_M , T_0 для сегнетоэлектрических твердых растворов $(Ba, Ca)TiO_3$ в концентрационном диапазоне от 1 до 8 молярных процентов ионов Ca. Проводя измерения в широком интервале температур (от 200 до 600 °C) путем определения $\epsilon(T)$ на СВЧ, установлено, что для всех исследованных составов выполняется обобщенный закон Кюри-Вейсса, а его параметры - ϵ_1 , C_M , T_0 - в данном концентрационном интервале являются практически постоянными и равняются: $\epsilon_1 = 29$; $C_M = 1,15 \cdot 10$ град; $T_0 = 135,4$ °C. Полученные результаты интерпретируются на основе модели ангармонических осцилляторов.

Настоящая работа является продолжением работ /1,2/ и посвящена исследованию системы сегнетоэлектрических твердых растворов $(Ba, Ca)TiO_3$. Определены некоторые характеристики качества керамических образцов, сняты низкочастотные кривые температурной зависимости диэлектрической проницаемости образцов, однако главное внимание обращено на определение параметров "обобщенного" закона Кюри-Вейсса /2/, используя измерения диэлектрической проницаемости на СВЧ. Такая методика дает возможность исключить побочные явления, характерные для области высоких температур (электропроводность и др.), и тем самым обеспечивает определение интересующих нас параметров в широком интервале температур (от 200 до 600 °C).

В литературе имеются данные о структуре $BaTiO_3$.

CaTiO_3 , (например, /3,4,5/), а также системы $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ /6/. Известным считается изменение вида кривой температурной зависимости диэлектрической проницаемости, а также поведение температур фазовых переходов в зависимости от концентрации ионов Ca в системе $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ (например, /3, 4,6/). Но в литературе отсутствуют данные о величинах параметров обобщенного закона Кюри-Вейсса для системы $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$, кроме чистых BaTiO_3 и CaTiO_3 /7/. Исходя из этого и поставлена задача настоящей работы: определить параметры обобщенного закона Кюри-Вейсса для сегнетоэлектрических твердых растворов $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ с учетом некоторого несовершенства реальных образцов.

МЕТОДИКА, ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

I. Характеристика качества использованных образцов.

Как известно, система $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ со стороны BaTiO_3 образует ряд сегнетоэлектрических твердых растворов, ограниченный концентрацией ионов Ca приблизительно 25 + 30 % /3,4/. В нашем распоряжении были керамические образцы титаната кальция и твердых растворов $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ с концентрациями ионов Ca от I до 8 % (всего 33 образца). По техническим причинам образцы с более высокими концентрациями ионов Ca получить не удалось. Далее в таблицах приведены и в расчетах использованы значения параметров образцов, имеющих минимальную пористость, и параметры, наиболее близкие к средним значениям.

Известно, что диэлектрические свойства керамических образцов сильно зависят от конкретной технологии изготовления керамики; а поэтому, чтобы сделать выводы о фундаментальных характеристиках данных составов, необходимо провести коррекцию на плотность. С этой целью экспериментально определена плотность образцов ρ_p , и сравнена с теоретически подсчитанной ρ_T , откуда определена пористость Π , чтобы далее ввести соответствующие поправки (см. таблицу I). Теоретические плотности BaTiO_3 и CaTiO_3 определены, используя соответствующие параметры решетки, указанные в работе /5/.

Теоретические плотности соответствующих твердых растворов найдены методом линейной экстраполяции с учетом теоретических плотностей $VaTiO_3$ и $CaTiO_3$, при небольших концентрациях ионов Ca в растворе такая экстраполяция допустима. Экспериментально плотность определена методом гидростатического взвешивания. Пористость подсчитана по формуле

$$\Pi = \frac{\rho_T - \rho_3}{\rho_T} \cdot 100\% \quad (1)$$

2. Низкочастотные кривые температурной зависимости диэлектрической проницаемости

Согласно литературным данным замещение ионов Va ионами Ca в твердом растворе $(Va, Ca)TiO_3$ ослабляет сегнетоэлектрические свойства раствора: с увеличением концентрации ионов Ca в растворе уменьшается величина диэлектрической проницаемости ϵ (особенно ее максимальная величина ϵ_M), и максимумы температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ размываются. Что касается температуры T_M , при которой наблюдается максимальная величина диэлектрической проницаемости ϵ_M , то в большинстве литературных источников указывается на то, что с повышением концентрации ионов Ca T_M меняется незначительно или немного уменьшается, но в работе /6/ показано, что до концентрации ионов Ca 8% T_M немного увеличивается, а далее - при увеличении концентрации ионов Ca - уменьшается. Остальные два фазовых перехода с увеличением концентрации ионов Ca сдвигаются в сторону более низких температур.

В настоящей работе общая тенденция изменения вида кривой $\epsilon(T)$ (измерения проведены на частоте $f = 1$ кГц) при изменении концентрации ионов Ca соответствует литературным данным (см. рис. 1, где представлены кривые $\epsilon(T)$ для отдельных образцов с разными концентрациями ионов Ca), но в значениях

Таблица I

Характеристики качества образцов, параметры низкочастотных измерений и параметры обобщенного закона Кюри-Вейсса для CaTiO_3 и сегнетоэлектрических твердых растворов ($\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ (x - концентрация ионов Ca в растворе)).

x	$\rho_T, \text{г/см}^3$	$\rho_\theta, \text{г/см}^3$	$\Pi, \%$	$T_M, ^\circ\text{C}$	ϵ_M	ϵ_M^K	$T_0, ^\circ\text{C}$	ϵ_L	$C_w \cdot 10^{-5}, \text{град}$	$C_w^K \cdot 10^{-5}, \text{град}$
0,01	6,020	5,697	5,37	I33	7510	8160	I38,1	28,5	I,04	I,13
		5,691	5,47	I32,5	7760	8460	I34,9	27,3	I,07	I,17
		5,692	5,45	I30,5	7810	8510	I37,4	27,3	I,09	I,19
0,02	6,000	5,845	2,58	I27,5	6770	7040	I33,0	25,4	I,07	I,12
		5,695	5,08	I32	7610	8240	I35,2	25,5	I,10	I,19
		5,699	5,02	I32	7680	8300	I36,7	27,0	I,09	I,18
		5,662	5,63	I32,5	7240	7910	I43,9	35,3	I,03	I,12
0,04	5,960	5,749	3,53	I31,5	6420	6780	I28,6	24,0	I,10	I,17
		5,600	6,03	I34	7970	8760	I39,4	27,0	I,05	I,15
		5,610	5,87	I34	8140	8930	I38,4	29,8	I,04	I,14
0,05	5,940	5,757	3,07	I26,5	7430	7790	I31,0	29,8	I,13	I,18
		5,586	5,97	I33,5	7970	8760	I47,9	32,6	I,00	I,09
		5,588	5,93	I33,5	8140	8930	I37,0	28,2	I,04	I,14
0,06	5,920	5,746	2,94	I27,5	8400	8790	I34,0	29,2	I,10	I,15
		5,739	3,06	I26	6210	6510	I28,2	30,2	I,10	I,15
0,08	5,880	5,705	2,98	I30	6790	7110	I36,4	31,0	I,05	I,10
		5,746	2,28	I27	8710	9010	I34,3	28,1	I,10	I,13
		5,749	2,22	I27,5	8610	8910	I33,6	27,1	I,11	I,15
		5,746	2,28	I27,5	8770	9080	I34,5	28,2	I,11	I,15
		5,743	2,33	I24	6930	7180	I27,9	27,6	I,09	I,13
		5,750	2,20	I24,5	6910	7150	I30,8	29,6	I,09	I,13
		5,750	2,21	I25	7080	7320	I32,6	31,8	I,09	I,13
1,00	4,035	3,946	2,20	-	-	-	-401,6	51,8	0,47	0,49
		3,942	2,30	-	-	-	-354,4	58,1	0,40	0,42

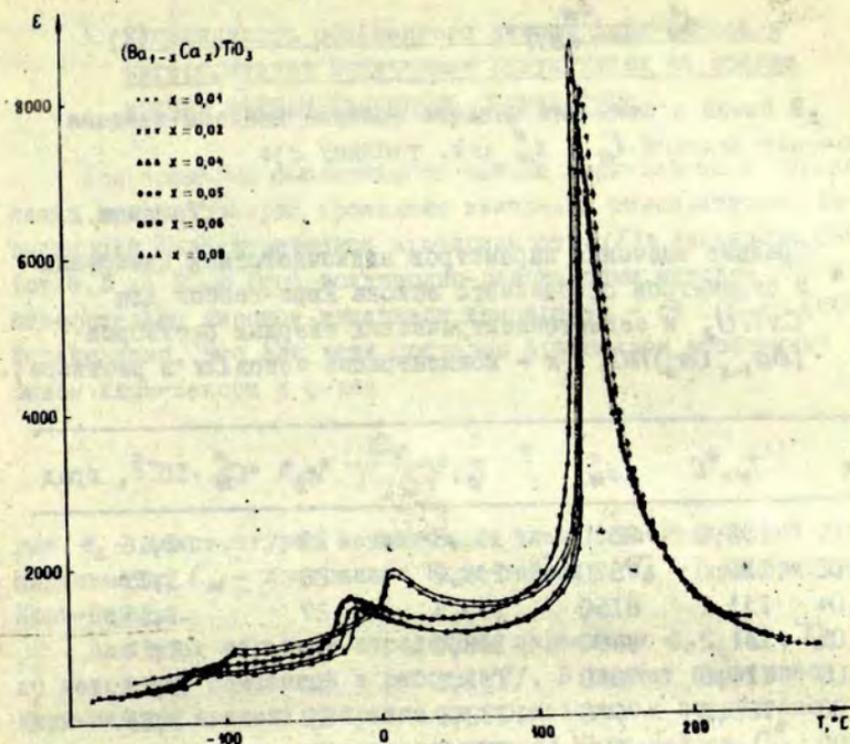


Рис. 1. Низкочастотные кривые температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ сегнетоэлектрических твердых растворов $(Ba,Ca)TiO_3$ ($f = 1$ кГц).

величин T_M , ϵ_M для разных образцов одного и того же состава наблюдается довольно большой разброс, превышающий экспериментальную ошибку отдельного измерения (для отдельного измерения ошибка ΔT_M порядка градуса, а ошибка $\Delta \epsilon_M$ порядка десяти единиц). Разброс, превышающий экспериментальную ошибку отдельного измерения для величины ϵ_M , сохраняется и в том случае, если ввести поправку на пористость и подсчитать скорректированное значение максимальной диэлектрической проницаемости ϵ_M^k (см. таблицу I).

$$\epsilon_M^K = \frac{\epsilon_M}{1 - 1,5\pi} \quad (2)$$

В связи с этим для каждого состава найдены средние значения величин T_M и ϵ_M^K (см. таблицу 2):

Таблица 2.

Средние значения параметров низкочастотных измерений и параметров обобщенного закона Кюри-Вейсса для CaTiO_3 и сегнетоэлектрических твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ (x - концентрация ионов Ca в растворе).

x	$T_M, ^\circ\text{C}$	ϵ_M^K	$T_0, ^\circ\text{C}$	ϵ_L	$C_M^K \cdot 10^{-5}$, град
0,01	132,0	8380	136,8	28	1,16
0,02	131,0	7870	137,2	28	1,15
0,04	133,2	8150	135,5	27	1,15
0,05	131,2	8490	138,6	30	1,14
0,06	126,8	7650	131,1	30	1,15
0,08	126,5	7970	132,9	29	1,13
1,00	-	-	-368,0	55	0,45

Видно, что величина T_M имеет тенденцию возрастать и достигать максимума при концентрации ионов Ca 4 %, а потом уменьшаться, хотя абсолютное изменение температуры T_M в рассмотренном концентрационном диапазоне невелико. Средние значения величины ϵ_M^K , зависящей, видимо, от технологических факторов, никакой строгой закономерности не подчиняются.

3. Выполнимость обобщенного закона Кюри-Вейсса и интерпретация полученных результатов на основе модели ангармонического осциллятора.

Для проверки выполнимости закона Кюри-Вейсса и определения его параметров проведены измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ в диапазоне СВЧ (от 8,3 до 10,2 ГГц) волноводно-резонансным методом /8/ в относительно широком интервале температур - от 200 до 600°С. Установлено, что для всех составов правомерен обобщенный закон Кюри-Вейсса в форме

$$\epsilon = \epsilon_L + \frac{C_W}{T - T_0}, \quad (3)$$

где ϵ_L - температурно независимый член диэлектрической проницаемости; C_W - постоянная Кюри-Вейсса; T_0 - температура Кюри-Вейсса.

Для всех образцов определены параметры ϵ_L , C_W , T_0 по методике, описанной в работе /2/. В расчет постоянной Кюри-Вейсса введена поправка на пористость и подсчитано скорректированное значение постоянной Кюри-Вейсса C_W^k :

$$C_W^k = \frac{C_W}{1 - 1,5\pi} \quad (4)$$

О выполнимости обобщенного закона Кюри-Вейсса свидетельствуют полученные прямые в зависимостях $\epsilon - \epsilon_L(T)$, изображенные на рис. 2, для некоторых отдельных образцов разных составов.

Результаты расчета параметров T_0 , ϵ_L , C_W , C_W^k представлены в таблице I. Здесь также виден разброс в значениях этих параметров для разных образцов одного и того же состава, поэтому аналогично T_M , ϵ_M^k и для параметров T_0 , ϵ_L , C_W^k каждого состава найдены средние значения (см. таблицу 2).

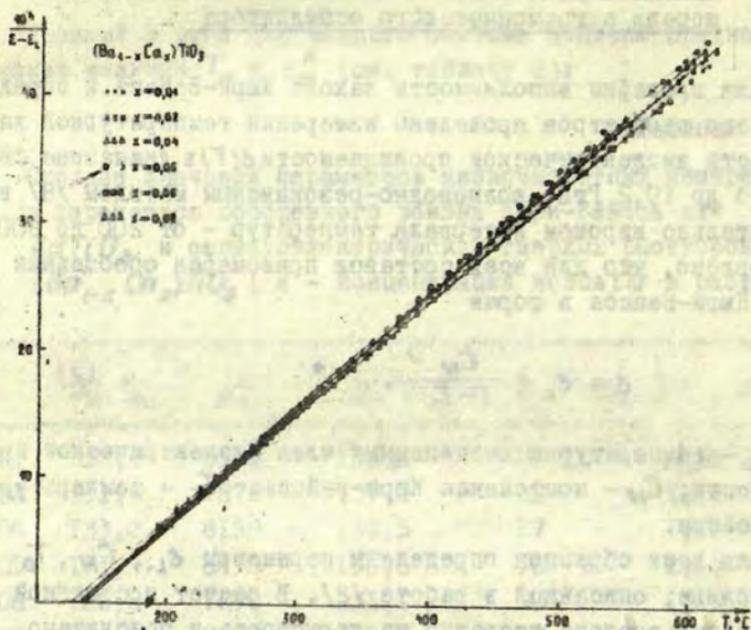


Рис. 2. Зависимости $\frac{1}{\epsilon'' - \epsilon_L}(T)$, полученные на основании экспериментальных зависимостей $\chi_{\epsilon}(T)$, для сегнетоэлектрических твердых растворов $(Ba,Ca)TiO_3$.

Видно, что средние значения величин T_0 , ϵ_L , C_N^N для всех исследованных составов (кроме, естественно, чистого $CaTiO_3$) флуктуирует около некоторой средней величины, но никаких строгих закономерностей в изменении этих параметров в зависимости от концентрации ионов Ca в растворе не наблюдается. Поэтому в нашем случае можно сделать вывод лишь о приблизительном постоянстве параметров обобщенного закона Кюри-Вейсса в данном концентрационном интервале для системы

$(Ba,Ca)TiO_3$. В связи с этим в исследованном концентрационном диапазоне для каждого из параметров T_0 , ϵ_L , C_M^N подсчитано среднее значение, используя соответствующие средние значения этих параметров, определенные для каждого состава.

Таким образом, в настоящей работе установлено, что для системы сегнетоэлектрических твердых растворов $(Ba,Ca)TiO_3$ в концентрационном диапазоне от I до 8 молярных процентов ионов Ca параметры обобщенного закона Кюри-Вейсса являются приблизительно постоянными и равняются: $\epsilon_L = 29$; $C_M^N = 1,15 \cdot 10^5$ град; $T_0 = 135,4$ °C.

Следует отметить, что и в нашей работе подтвердилось, что температурная зависимость диэлектрической проницаемости титаната кальция $CaTiO_3$ следует закону Кюри-Вейсса, но только с отрицательной температурой Кюри-Вейсса. Определенные в нашей работе параметры закона Кюри-Вейсса для $CaTiO_3$ весьма хорошо согласуются с данными Руппрехта и Белла [7], по которым $\epsilon_L = 58$; $T_0 = -84$ °K; $C_M^N = 4,2 \cdot 10^4$ °K. По нашим данным: $\epsilon_L = 55$; $T_0 = -95$ °K; $C_M^N = 4,4 \cdot 10^4$ °K; $C_M^N = 4,5 \cdot 10^4$ °K.

В заключение кратко рассмотрим возможную интерпретацию полученных результатов на основе модели ангармонического осциллятора для твердых растворов [9]. Согласно модели ангармонического осциллятора в "микроскопическом" представлении температура Кюри-Вейсса

$$T_0 = \frac{\beta n \alpha^* - 1}{3k \frac{b}{a^2}} \quad (5)$$

и постоянная Кюри-Вейсса

$$C_M^N = \frac{4\pi n \alpha^*}{3k \frac{b}{a^2}} \quad (6)$$

Здесь $\beta = \frac{4\pi}{3}$ - фактор Лорентца; k - постоянная Больцмана

n - число ангармонических осцилляторов в единице объема, т.е. концентрация элементарных ячеек: $n = \frac{1}{V}$, где V - объем элементарной ячейки; α^* - эффективная поляризуемость (в неполярной фазе) совокупности структурных элементов, образующих элементарную ячейку; a, b - коэффициенты, входящие в разложение энергии ангармонического осциллятора:

$$U = \frac{a}{2} x^2 + \frac{b}{4} x^4 - q E' x, \quad (7)$$

где x - смещение эффективного заряда q под действием поля E' (усредненного по отношению к отдельному элементарному осциллятору).

Рассматривая выражения (5) и (6) как систему уравнений и решая ее относительно неизвестных $n\alpha^*$ и b/a^2 , получаем:

$$n\alpha^* = \frac{C_W}{\beta(C_W - 3T_0)} \quad \text{и} \quad (8)$$

$$\frac{b}{a^2} = \frac{1}{k(C_W - 3T_0)} \quad (9)$$

Подставляя наши экспериментальные результаты $C_W^* = 1,15 \cdot 10^5$ град, $T_0 = 408,4$ °К в выражения (8) и (9), получаем, что для системы $(Ba, Ca)TiO_3$ в концентрационном диапазоне от 1 до 8 молярных процентов ионов

$$n\alpha^* = const = 0,241;$$

$$b/a^2 = const = 6,4 \cdot 10^{10} \text{ cose}.$$

Экспериментальный факт постоянства параметров C_W (т.е. C_W^*) и T_0 можно объяснить тем, что очевидно происходит компенсация параметров n и α^* , а отношение b/a^2 меняется мало. С изменением концентрации ионов Ca в твердом растворе $(Ba, Ca)TiO_3$ меняются параметры решетки, значит меняется и

объем элементарной ячейки V , а следовательно - n . Очевидно соответственно меняется и эффективная поляризуемость α^* - таким образом, что сохраняется $n\alpha^* = const$. Поскольку с увеличением концентрации ионов Ca в твердом растворе $(Ba,Ca)TiO_3$ объем элементарной ячейки V уменьшается (следовательно, n растет), то эффективная поляризуемость α^* уменьшается. Такое поведение поляризуемости α^* вполне естественно, поскольку электронная поляризуемость иона Ca меньше электронной поляризуемости иона Ba : $\alpha_{Ca} = 0,47 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, $\alpha_{Ba} = 1,55 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 / 10$. В таблице 3 представлены рассчитанные значения эффективной поляризуемости α^* в зависимости от концентрации ионов Ca в твердом растворе $(Ba,Ca)TiO_3$. Объем элементарной ячейки V для разных составов найден методом линейной экстраполяции параметров решетки при известных параметрах решетки чистого $BaTiO_3$ и $CaTiO_3$ /5/.

Таблица 3.

Зависимость эффективной поляризуемости α^* и объема элементарной ячейки V от концентрации ионов Ca в сегнетоэлектрическом твердом растворе $(Ba_{1-x}Ca_x)TiO_3$ (x - концентрация ионов Ca в растворе).

x	$\alpha^* \cdot 10^{23}, \text{ см}^3$	$V \cdot 10^{23}, \text{ см}^3$
0,01	1,545	6,403
0,02	1,543	6,394
0,04	1,539	6,377
0,05	1,537	6,369
0,06	1,535	6,360
0,08	1,531	6,343

Рассмотренные в работе /II/ корреляции, существующие между основными параметрами, характерными для тетрагонально-кубического фазового перехода, позволяют ожидать, что с неизменностью параметров C_{11} и T_0 должно быть связано постоянство скачка спонтанной поляризации P_{sc} в ряду исследованных нами твердых растворов*.

В заключение выражаю глубокую благодарность В.Я.Фрицбергу за постоянный интерес к работе и ценные советы.

* См. работу К.Я.Бормана в настоящем сборнике научных трудов, с. 162 - 174.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брок А.Я., Вециле З.А. Концентрационная зависимость постоянной Кюри-Вейсса в поликристаллических твердых растворах системы $(Ba, Sr)TiO_3$, - в кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках, Р., Зинатне, 1971, с. 109-115.
2. Брок А.Я., Фрицберг В.Я., Такере З.А., Олехнович Р.Я., Тункун З.А. Экспериментальные результаты исследования обобщенного закона Кюри-Вейсса в системах твердых растворов со структурой перовскита. - Учен. зап. Латв. ун-та, 1974, т. 189, с. 5-46.
3. Иона Ф., Ширане д. Сегнетоэлектрические кристаллы, М., Мир, 1965.

4. Справочник по электротехническим материалам. Под. общ. ред. К.А. Андрианова и др. М.-Л., Госэнергоиздат, т. II, 1960.
5. Фесенко В.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество, М., Атомиздат, 1972.
6. Mitsui G., Westphal W.B. Dielectric and X-Ray Studies of $(Ca_x Ba_{1-x})TiO_3$ and $(Ca_x Sr_{1-x})TiO_3$, - Phys. Rev., 1961, vol. 124, p. 1354.
7. Rupprecht G., Bell R.O. Dielectric Constant in Paraelectric Perovskites, - Phys. Rev., 1964, vol. 135, No. 3A, p. 748-752.
8. Брок А.Я. Метод резонанса короткозамкнутого отрезка линии передачи для СВЧ исследований сегнетоэлектриков. - Р., ЛГУ им.П.Стучки, 1972.
9. Фрицберг В.Я. Исследование нелинейности поляризации вблизи фазового перехода у перовскитовых сегнетоэлектриков на модели ангармонического осциллятора. - Р., Зинатне, 1971, с. 7-21.
10. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. Киев, Киевский политехн. институт, 1972.
11. Фрицберг В.Я. Физические явления в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита. - Изв. АН ЛатвССР, 1977, № 2 (355), с. 6-27.

К.Я.Борман

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ В ОБЛАСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$

Исследовано тепловое расширение образцов твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$, где $0 \leq x \leq 0,08$. На основе полученных данных уточнена фазовая диаграмма и подтверждено, что в пределах исследованного ряда растворов температура тетрагонально-кубического фазового перехода практически не зависит от состава. Полученный результат объясняется на основе модели ангармонического осциллятора с учетом взаимной компенсации величин, из которых первая определяет число ангармонических осцилляторов в единице объема, а вторая их эффективную поляризуемость. На основе теории размытых фазовых переходов из полученных экспериментальных данных рассчитаны следующие характерные параметры (и определены их концентрационные зависимости): степень размытия фазового перехода, приведенный скачок спонтанной деформации и поляризации, энергия и энтропия перехода, средний объем элементарной области перехода. Характер аномалий, связанных с фазовым переходом, несколько меняется в пределах исследуемых твердых растворов, что указывает на изменение характера микроскопического взаимодействия.

Известно, что титанат бария и титанат кальция образуют непрерывный ряд твердых растворов (ТР) со стороны BaTiO_3 до 25 мол.% содержания CaTiO_3 /1,2,3/. Твердые растворы $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ характеризуются незначительной концентрационной зависимостью температур тетрагонально-кубических сегнетоэлектрических фазовых переходов (ФП), определяемых по максимуму диэлектрической проницаемости /1,2/. В работе /3/ наблюдался максимум температуры ФП 136°C при 8 мол.% CaTiO_3 .

Учитывая разницу в радиусах ионов Ba^{2+} и Ca^{2+} , которые в структуре перовскита окружены 12 ионами кислорода, на основе /3,4/ можно сделать вывод, что ион Ca^{2+} расположен более свободно в твердом растворе $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$, чем в чистом CaTiO_3 . Характерно также, что за счет этой аномальной "свободы" Ca^{2+} в твердых растворах $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ наблюдается некоторое отклонение от закона Vegарда /3/.

На этом основании в работе /3/ сделан вывод об увеличении атомарной поляризуемости ионов Ca^{2+} , что должно приводить к повышению температуры сегнетоэлектрического ФП. Сомнительно, однако, что поляризуемость ионов Ca^{2+} может принять значения большие, чем соответствующие величины для ионов Ba^{2+} . Не выдерживает критики утверждение, что уменьшение объема элементарных ячеек должно сопровождаться понижением температуры ФП, так как известно, что диполь-дипольное взаимодействие при этом увеличивается.

Наши исследования фазовых переходов $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ основываются на изучении теплового расширения этих веществ, так как тепловые свойства более просто позволяют интерпретировать явления, происходящие в области ФП. Температурные зависимости расширения определялись механическим кварцевым dilatометром с использованием оптического приспособления, позволяющего повысить точность отсчета до $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ см. Измерения проводились исключительно в режиме нагрева /5/. В результате dilatометрических измерений получаем температурную зависимость теплового расширения $\Delta l/l(T)$, первичная математическая обработка которой заключается в дифференцировании $\Delta l/l(T)$ по температуре при помощи ЭВМ и определении коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) $\alpha^l(T)$. Плавный характер зависимости $\Delta l/l(T)$ вне области ФП позволяет при выполнении определенных условий провести нелинейную экстраполяцию $\Delta l/l(T)$ к температуре T_0 (как со стороны полярной, так и неполярной фаз). При этом область ФП как бы стягивается в точку, и мы имеем "приведенный" к температуре T_0 скачок спонтанной деформации $\Delta l_{sc}/l$ /5/.

В результате проведенных измерений теплового расширения получены температурные зависимости $\alpha^l(T)$ для исследуемого ряда твердых растворов в широком интервале температур (от -190°C до $+500^\circ\text{C}$).

При тетрагонально-кубическом ФП в BaTiO_3 имеет место четко выраженный минимум на зависимости $\alpha^l(T)$ (см. рис. I). По мере увеличения концентрации CaTiO_3 глубина соответствующих пиков уменьшается, а их полуширина немного увеличивается. Как следует из рис. I, концентрационная зависимость глубины

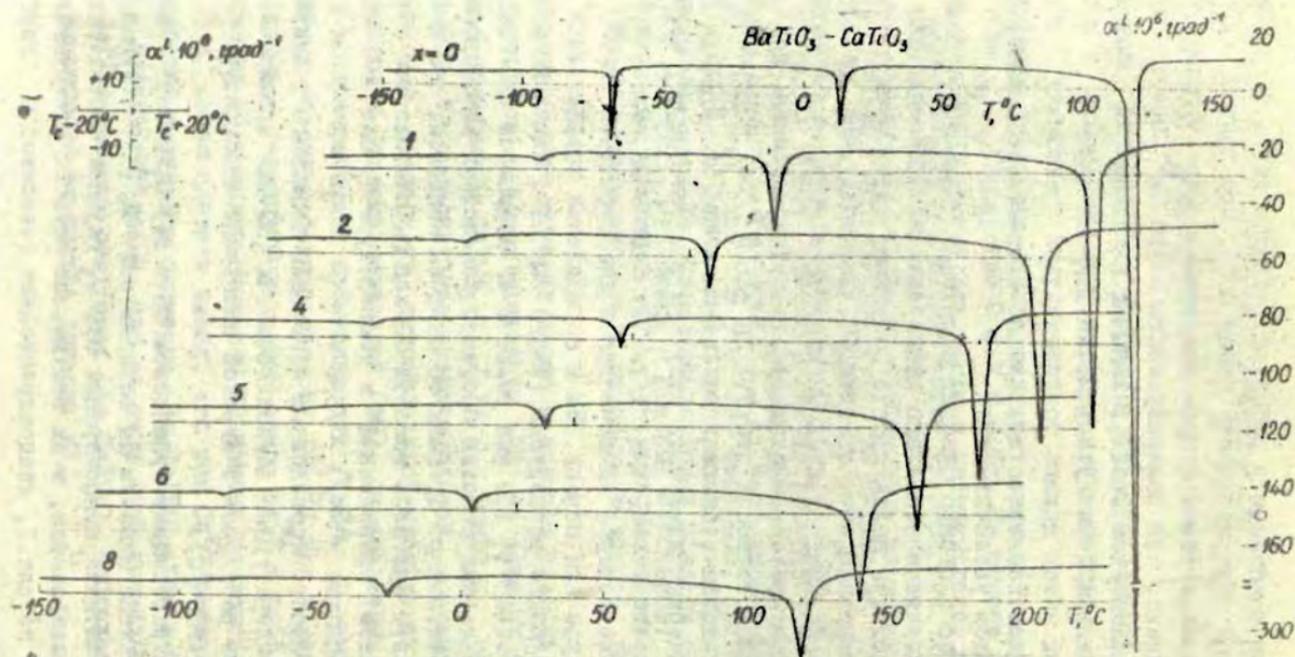


Рис. 1. Температурные зависимости КЛТР системы твердых растворов $(Ba, Ca)TiO_3$:
 x - концентрация $CaTiO_3$ в мол. %.

пиков $\alpha'_{ан}(T_c)$ имеет экспоненциально убывающий характер (см. также рис.3). Низкотемпературные ФП от ромбоэдрической к ромбической фазе и от ромбической к тетрагональной фазе, которые сопровождаются изменением направления полярных осей в кристаллах, но не связаны с возникновением или исчезновением спонтанной поляризации, в поликристаллическом титанате бария на зависимостях $\alpha'(T)$ имеют неглубокие, но достаточно четко выраженные минимумы. В растворах $(Ba,Ca)TiO_3$ с увеличением доли второго компонента ромбически-тетрагональный ФП становится все менее выраженным на зависимостях $\alpha'(T)$, однако до 8 мол.% $CaTiO_3$ существенного увеличения размытия ФП не наблюдается. Ромбоэдрически-ромбические ФП в исследуемых ТР также являются четкими, но слабо выраженными, и при концентрации 8 мол.% $CaTiO_3$ становятся незаметными на кривых $\alpha'(T)$. Аналогичный характер изменений наблюдается на концентрационных зависимостях спонтанной деформации при низкотемпературных ФП. Однако при ромбически-тетрагональном ФП имеет место максимум на концентрационной зависимости скачка спонтанной деформации при 1 мол.% $CaTiO_3$.

Зависимости $\alpha'(T)$, приведенные на рис.1, позволяют определить температуры ФП и тем самым установить фазовую диаграмму растворов $(Ba,Ca)TiO_3$. На полученной фазовой диаграмме $(Ba,Ca)TiO_3$ небольшие изменения температур в целях наглядности приводятся в прерывистом масштабе по оси температур (рис.2). Отсюда видно, что температуры тетрагонально-кубических ФП, начиная от титаната бария, незначительно повышаются, достигая максимума в области концентраций 1-2 мол.% $CaTiO_3$; при дальнейшем повышении доли титаната кальция T_c понижаются, однако до 8 мол.% $CaTiO_3$ T_c все же остается выше температуры ФП чистого $BaTiO_3$.

Полученная в настоящей работе концентрационная зависимость температуры T_c тетрагонально-кубического ФП дает возможность сделать вывод о практическом постоянстве этой величины до 8 мол.% $CaTiO_3$ в исследуемом ряде твердых растворов и определить среднюю величину T_c , которая в нашем случае равна $122^\circ C$.

На основе модели ангармонического осциллятора температуру ФП в "микроскопическом" представлении можно записать в виде /6/

$$T_c \approx \frac{\beta n \alpha^* - 1}{3 \frac{b}{a^2} k}, \quad (I)$$

где $\beta = \frac{4\pi}{3}$ - фактор Лорентца, n - число ангармонических осцилляторов, равное числу элементарных ячеек в единице объема ($n = \frac{1}{V_{яч}}$, где $V_{яч}$ - объем элементарной ячейки), α^* - эффективная поляризуемость изолированной ячейки, a, b - коэффициенты, входящие в разложение энергии ангармонического осциллятора.

Анализ выражения (I) показывает, что температура ФП определяется, во-первых, весьма тонким балансом сил близко- и дальнего действия (числитель), который сильно зависит даже от небольших изменений n и α^* по причине малой разности $\beta n \alpha^* - 1$ (обычно порядка $10^{-2} + 10^{-3}$), и, во-вторых, мерой ангармоничности колебаний ангармонического осциллятора, характеризуемой отношением b/a^2 (знаменатель). В работе /7/ показано, что для ряда твердых растворов $(Ba, Ca)TiO_3$ величины $n \alpha^*$ и b/a^2 меняются мало и их можно принять за постоянные. Постоянство температуры тетрагонально-кубических ФП, полученное в рамках настоящей работы, указывает на то, что $n \alpha^* \approx const$, и показывает, что в твердых растворах $(Ba, Ca)TiO_3$ очевидно происходит взаимная компенсация параметров n и α^* . По мере увеличения концентрации $CaTiO_3$ объем элементарной ячейки уменьшается, следовательно, величина n должна немного возрастать с увеличением доли $CaTiO_3$. Электронная поляризуемость ионов Ba^{2+} превосходит поляризуемость ионов Ca^{2+} более чем в 3 раза и, очевидно, по мере возрастания доли $CaTiO_3$ в ТР следует ожидать, что эффективная поляризуемость элементарной ячейки α^* будет уменьшаться. Этот вывод находится в противоречии с работой /3/, где утверждается, что увеличение поляризуемости ионов Ca^{2+} в условиях твердого раствора $(Ba, Ca)TiO_3$ якобы приводит к возрастанию температуры ФП. Как видно, постоянство и даже небольшое возрастание T_c может быть объяснено компенсацией величин n и α^* при некотором уменьшении последней. *

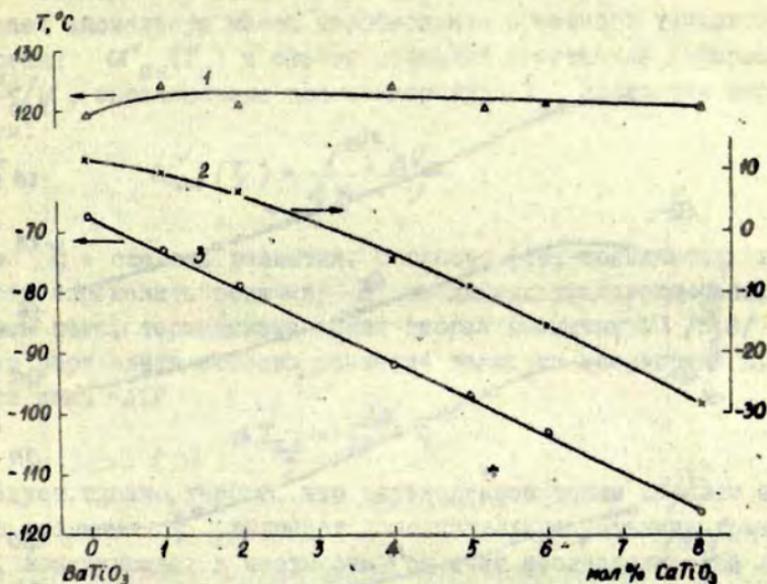


Рис.2. Фазовая диаграмма твердых растворов $(Ba,Ca)TiO_3$: температуры тетрагонально-кубического ФП (1), ромбически-тетрагонального ФП (2), ромбоэдрически-ромбического ФП (3).

Низкотемпературные ФП (ромбоэдрическая-ромбическая и ромбическая-тетрагональная фаза) имеют плавные и монотонные концентрационные зависимости температуры $T_{ФП}$ (рис.2). Хотя увеличение концентрации второго компонента и расширяет область существования тетрагональной фазы, но в меньшей мере, чем это следует из данных работы [2], так как убывание температуры ромбически-тетрагонального ФП по нашим данным происходит более медленно.

В исследованных твердых растворах величина скачка приведенной относительной спонтанной деформации при тетрагонально-кубическом ФП $\Delta l_{sc}/l$ уменьшается по мере возрастания концентрации $CaTiO_3$ (рис.3). Наиболее крутое уменьшение наблюдается в интервале концентраций $CaTiO_3$ от 1 до 4 мол.%

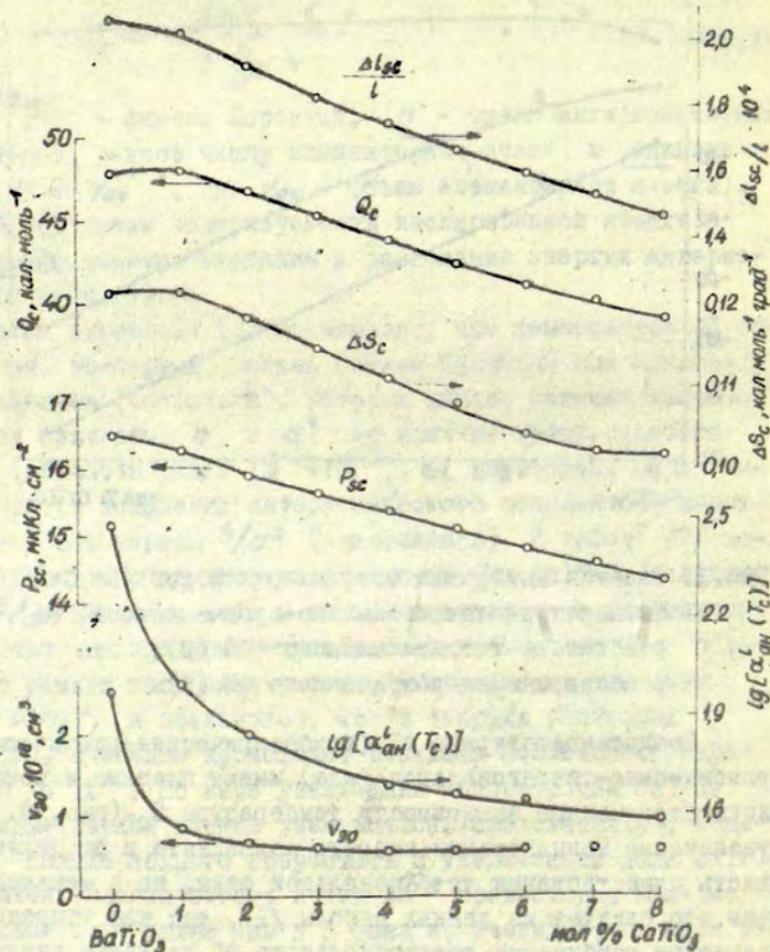


Рис. 3. Концентрационные зависимости параметров ФП в растворах $(Ba,Ca)TiO_3$: $\Delta l_{sc}/l$ - скачок спонтанной деформации, Q_c - теплота перехода, ΔS_c - скачок энтропии, P_{sc} - скачок спонтанной поляризации, $\alpha'_{ан}(T_c)$ - глубина экстремума КЛТР, V_{80} - средний объем элементарной области перехода.

Термодинамическое описание теплового расширения /5/ связывает аномальную часть коэффициента объемного теплового расширения $\alpha_{ан}^v(T_c)$ и скачок объемной спонтанной деформации $\Delta V_{sc}/V$, определенные для температуры T_c следующим выражением:

$$\alpha_{ан}^v(T_c) = \frac{1}{4\xi} \frac{\Delta V_{sc}}{V}, \quad (2)$$

где ξ - степень размытия. Согласно (2), появляется возможность определить величину ξ из данных теплового расширения. Кроме того, термодинамическая теория размытых ФП /5,8/ позволяет определить степень размытия также по полуширине аномального пика КЛТР

$$\Delta T_{ан} = 1,76 \xi^0. \quad (3)$$

Следует, однако, учесть, что определенное таким образом значение размытия ξ^0 включает дополнительные механизмы размытия ФП, возникающие, в частности, за счет неоднородностей химического состава и физического состояния в микрообластях образца. Наличие таких дополнительных механизмов увеличивает размытие, вследствие чего можно ожидать, что $\xi^0 > \xi$.

Полученные концентрационные зависимости $\xi(x)$ и $\xi^0(x)$ представлены на рис.4. Здесь при малых концентрациях CaTiO_3 наблюдается совпадение величин: $\xi(x) \approx \xi^0(x)$. При средних концентрациях изучаемого ряда ТР (2+6 мол.% CaTiO_3) кривые становятся более пологими, т.е. размытие возрастает незначительно. При концентрации 8 мол.% CaTiO_3 ξ начинает возрастать, а ξ^0 возрастает значительно. Учитывая, что размытие в среднем не велико (имеет порядок меньше 1 град), твердые растворы $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ в исследуемом интервале относятся к сегнетоэлектрикам с четким ФП.

Известная формула Клапейрона-Клаузиуса, записанная в виде

$$Q_c = T_c \frac{\Delta V_{sc}}{V} \left(\frac{dT_c}{dp} \right)^{-1}, \quad (4)$$

дает возможность определить теплоту ФП Q_c на основе измерения теплового расширения и сдвига температуры ФП под действием ξ гидростатического давления dT_c/dp .

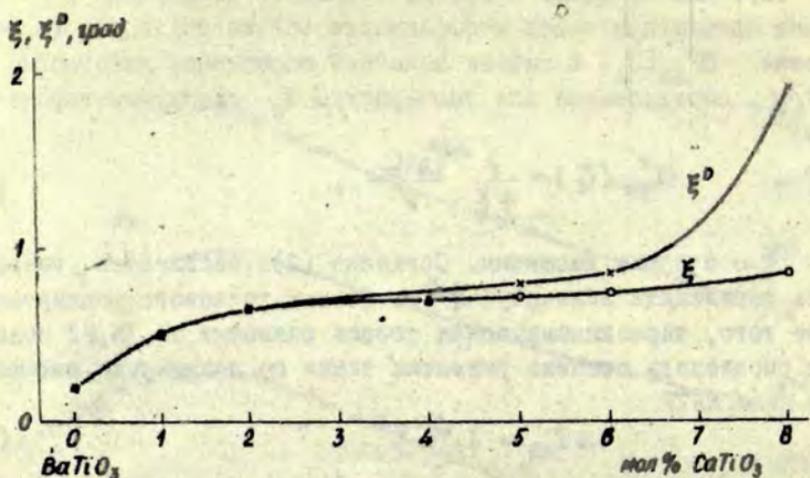


Рис. 4. Концентрационные зависимости размытия ФП в растворах $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$: ξ определено по формуле (2), ξ^0 - по формуле (3).

Следует отметить, что обычно Q_c определяется по результатам исследования теплоемкости, однако, как известно, калориметрические измерения являются очень трудоемкими, и поэтому для последовательностей сегнетоэлектрических ТР Q_c определено только в отдельных случаях. В частности, в литературе нет сведений об измерении теплоемкости твердых растворов $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$, поэтому попытка определить энергию ФП косвенным путем на основе выражения (4) вполне оправдана. Полученные результаты теплоты перехода Q_c , а также скачка энтропии при ФП ΔS_c , определенного по выражению $\Delta S_c = Q_c T_c^{-1}$, для растворов $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ отражены на рис. 3.

Сдвиг температуры ФП под действием гидростатического давления определялся по результатам измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости под давлением. Для твердых растворов $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ получены следующие значения: при $x = 0$ мол.% CaTiO_3 $dt_c/dp = 4,70$ град·кбар⁻¹; при $x = 2$, соответственно, $4,60$ град·кбар⁻¹, при $x = 5 - 4,50$ град·кбар⁻¹, при

$x = 6 - 4,44 \text{ град} \cdot \text{кбар}^{-1}$; при $x = 8 - 4,43 \text{ град} \cdot \text{кбар}^{-1}$.

Температура T_c является практически постоянной. Сдвиг dT_c/dp , как видно, меняется мало, и поэтому, согласно (4), изменения на концентрационной зависимости $Q_c(x)$, а также на $\Delta S_c(x)$, определяются $\Delta V_{sc}/V(x)$. Следовательно, энергия перехода мало зависит от x и остается почти на уровне теплоты перехода титаната бария.

Использование данных о сдвиге температуры ФП под действием гидростатического давления dT_c/dp позволяет определить скачок спонтанной поляризации P_{sc} при тетрагонально-кубическом ФП на основе измерений теплового расширения /5/. На основании (4) получаем формулу для расчета P_{sc}

$$P_{sc}^2 = \frac{C_N}{2\pi} \frac{\Delta V_{sc}}{V} \left(\frac{dT_c}{dp} \right)^{-1} \quad (5)$$

Полученные результаты определения скачка спонтанной поляризации при тетрагонально-кубическом ФП в растворах $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ представлены на рис.3, откуда видно, что $P_{sc}(x)$ остается высоким для всех исследованных ТР. По мере увеличения доли CaTiO_3 , P_{sc} немного уменьшается. Следует отметить, что P_{sc} снижается почти линейно в зависимости от количества CaTiO_3 (при этом уменьшение не превышает 13% по всем интервалам концентраций).

Теория размытых ФП /5,8/ предоставляет возможность определить объем элементарной области $V_{э0}$, в которой происходит "идеальное" скачкообразное осуществление ФП I рода. Методика определения размеров среднего объема элементарных областей описана в работе /5/, и полученные результаты расчетов $V_{э0}$ для растворов $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ приведены на рис.3. Увеличение концентрации CaTiO_3 в начале вызывает резкое уменьшение объемов элементарных областей перехода. При дальнейшем возрастании x ($x \geq 2 \text{ мол.} \% \text{ CaTiO}_3$) $V_{э0}$ остается постоянным, равным $0,56 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$.

Резюмируя основные результаты проведенных исследований теплового расширения образцов твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$, отметим следующее: 1. Уточнена фазовая диаграмма исследованных растворов. 2. Подтверждено, что до $x^* = 8 \text{ мол.} \% \text{ CaTiO}_3$ температура тетрагонально-кубического ФП является практически

постоянной величиной. 3. Установлены высокие значения скачка спонтанной поляризации для всех исследованных ТР, однако наблюдается некоторое уменьшение $P_{sc}(x)$ по мере увеличения доли CaTiO_3 . 4. По результатам измерения теплового расширения и на основе термодинамического описания ФП вычислена теплота перехода и скачок энтропии при ФП. 5. Выявлены небольшие значения степени размытия в исследованных твердых растворах, свидетельствующие о наличии четких ФП. Характер аномалий, связанных с ФП, несколько меняется в пределах исследованных ТР, что указывает на изменение характера микроскопического взаимодействия.

Автор выражает благодарность З.А.Такере и П.А.Фрицбергу за предоставление экспериментальных данных о постоянной Кюри-Вейсса и сдвиге температуры ФП под давлением, М.И.Земмере за помощь в проведении экспериментов и В.Я.Фрицбергу за ценные замечания при подготовке рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. McQuarrie M.G., Behnke F.W. Structural and dielectric studies in the system $(\text{Be,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$. - Journal of American Ceramic Society, 1954, vol.37, No.11, pp.539-543.
2. Berlincourt D.A., Kulcsar F. Electromechanical properties of BeTiO_3 compositions showing substantial shifts in phase transition points. - Journal of Acoustic Society of America, 1952, vol.24, No.6, pp.709-713.
3. Mitani T., Westphal W.B. Dielectric and X-Ray Studies of $\text{Ca}_x\text{Be}_{1-x}\text{TiO}_3$ and $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. - Physical Review, 1961, vol.124, No.5, pp.1354-1359.
4. Durst G., Grotenhuis M., Berkov A.G. Solid solubility study of barium, strontium and calcium titanates. - Journal of American Ceramic Society, 1950, vol.33, No.4, pp.133-139.
5. 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, с. 99-149.

6. Фрицберг В.Я. Исследование нелинейности поляризации вблизи фазового перехода у перовскитовых сегнетоэлектриков на модели ангармонического осциллятора. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Р., Зинатне, 1971, с. 7-21.
7. Такере З.А. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов $(Ba, Ca) TiO_3$. - Настоящий сборник, с. 149-161.
8. Фрицберг В.Я. Особенности явлений в области сегнетоэлектрического фазового перехода у кристаллов со структурой перовскита. - Учен. зап. Латв. ун-та, т. 235, с. 5-43.

В.И.Москалев, А.Н.Мочалова, Л.П.Ткаченко, В.А.Исупов
Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе

ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ
ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ДЕЙСТВИИ ПОСТОЯННОГО И ПЕРЕМЕННОГО
ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

Выяснено влияние совместного воздействия постоянного поля и переменного поля нерезонансной частоты на поляризацию сегнетокерамики. Показано, что поляризация этой керамики определяется максимальной величиной суммарного пульсирующего поля.

Вопрос об особенностях диэлектрической поляризации сегнетокерамики при одновременном действии постоянного и переменного электрических полей представляет интерес не только с научной, но и с практической точки зрения в связи с тем, что такое воздействие в ряде случаев применяется в производстве пьезокерамики при технологической операции "поляризация" /1,2/.

Как показали Фоусек и Бржезина /3-7/, приложение переменного поля к кристаллу BaTiO_3 , содержащему 90° -ные доменные стенки, приводит к колебаниям этих стенок возле нулевой точки, непрерывно смещающейся в сторону домена, у которого спонтанная поляризация перпендикулярна полю. При этом разрастаются домены со спонтанной поляризацией, параллельной переменному полю.

Очевидно, что при приложении переменного поля к сегнетокерамике в ее зернах также будут разрастаться домены, в которых направления спонтанной поляризации наиболее близки к направлению, в котором приложено переменное поле. Естественно, что остаточной поляризация при этом не возникает, так как моменты различных зерен будут компенсировать друг друга.

При этом возникает вопрос: какое постоянное поле нужно дополнительно приложить к образцу для того, чтобы движения нулевых точек, возле которых колеблются стенки, во всех зернах приводило к появлению ориентационной диэлектрической поляризации образца.

Для решения этого вопроса были исследованы образцы пьезокерамики ЦТС-19. Из-за высокого коэрцитивного поля E_c эксперименты проводились при повышенной температуре, где E_c уменьшается. Влияние полей оценивалось по остаточной поляризации, которая в свою очередь оценивалась по величине пьезоэффекта.

Образцы в виде бруска 5x6x65 мм серебрились по поверхности 5x85 мм так, чтобы по середине длины оставалась непосеребренная полоска шириной 5 мм. К одной части образца при 150° С прикладывалось переменное поле $E_{\sim} = 600$ в/см с частотой 1 кГц, лежащей значительно ниже частоты механического резонанса образца, и постоянное поле E_{\pm} , к другой только E_{\pm} . После трехминутной выдержки образец быстро охлаждался в постоянном поле до комнатной температуры. Затем образец разрезался, и для обеих его частей обычным динамическим методом определялся пьезомодуль d_{31} . Изучая части одного и того же образца, прошедшие через одинаковые термические режимы, удавалось избавиться от неизбежного для пьезокерамики разброса свойства от образца к образцу и от влияния случайных отклонений в режиме опытов.

Результаты эксперимента показаны на рис. I. Из-за того, что в слабо поляризованной пьезокерамике возбудить пьезорезонанс трудно, надежные результаты удалось получить только при поле $E_{\pm} \geq 2,5$ кв/см.

Из экстраполяции кривой 2 до оси абсцисс можно оценить величину E_{\pm} , приводящего к появлению остаточной поляризации как ~ 1300 в/см, т.е. значительно выше $E_{\sim} = 600$ в/см. Из экстраполяции кривой I видно, что в отсутствие E_{\sim} остаточная поляризация появляется только при $E_{\pm} \geq 2100$ в/см.

Обращает на себя внимание то, что последняя величина близка к сумме E_{\pm} и амплитудной величины E_{\sim} : $1300 + 600 \cdot \sqrt{2} \approx 2150$ в/см. Отсюда можно сделать вывод, что при одновременном приложении E_{\pm} и E_{\sim} величины остаточной поляризации

и пьезомодуля определяются максимальным значением пульсующего поля.

Этот вывод подтверждается следующим экспериментом: в одном случае образцы поляризовались постоянным полем E_0 с наложением на него переменным полем с частотой 1 кГц, амплитуда которого была равна E_0 , в другом случае - только постоянным полем $E = 2E_0$. В обоих случаях была получена одинаковая величина пьезомодуля.

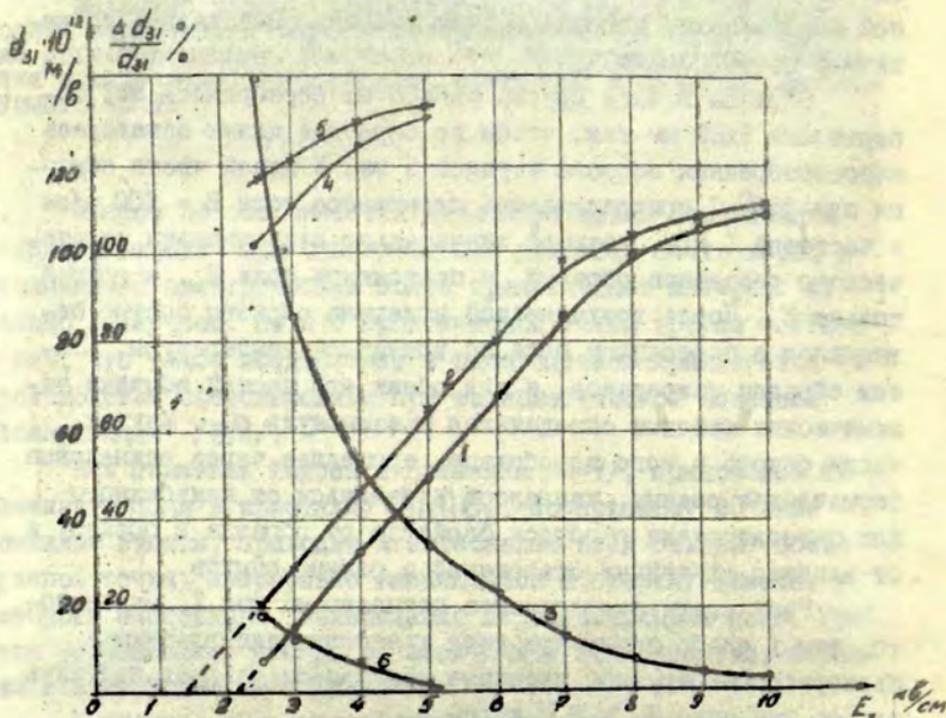


Рис. I. Пьезоэффект сегнетокерамики ЦТС-19 в зависимости от постоянного электрического поля при отсутствии и наличии переменного тока.

- 1 - d_{31} ($T = 150^\circ C, E_0 = 0$); 2 - d_{31} ($T = 150^\circ C, E_0 = 600$ в/см); 3 - $\frac{\Delta d_{31}}{d_{31}}$ ($T = 150^\circ C$); 4 - d_{31} ($T = 250^\circ C, E_0 = 0$); 5 - d_{31} ($T = 250^\circ C, E_0 = 600$ в/см); 6 - $\frac{\Delta d_{31}}{d_{31}}$ ($T = 250^\circ C$).

Из кривых 1 и 2, а также кривой 3, описывающей $\Delta d_{31}/d_{31}$ где Δd_{31} - разность между кривыми 2 и 1, а d_{31} соответствует кривой 1, видно, что влияние E_{\perp} на поляризацию образцов уменьшается при больших E_{\perp} . Это связано с тем, что большие E_{\perp} сами по себе обеспечивают высокую остаточную поляризацию образцов. На рисунке представлены также результаты экспериментов, выполненных при 250°C. Они имеют аналогичный характер, но также и существенные отличия из-за значительно меньшего при этой температуре коэрцитивного поля.

Разумеется вывод о влиянии на остаточную поляризацию только максимальной величины $E_{\perp} + E_{\parallel}$ справедлив только до тех пор пока частота переменного поля значительно ниже, чем частота механического резонанса образца. В противном случае, как например в /1,2/, будет сказываться также влияние механических колебаний, вызываемых переменным полем.

Отсюда следует, что поляризация пьезокерамички при одновременном воздействии постоянного и переменного полей обладает практическими преимуществами лишь в том случае, когда частота переменного поля соответствует частоте механического резонанса образца.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Москалев В.И., Исупов В.А., Боровикова Л.Н., Куприянов Н.А., Ткаченко Л.П. Электронная техника, сер. 5. Радиодетали и радиокомпоненты, 1974, вып.4,

2. Москалев В.И., Исупов В.А., Боровикова Л.Н., Куприянов Н.А., Ткаченко Л.П. Способ поляризации пьезоэлементов из сегнетокерамики. Авт.свидетельство № 320917-"БИ", 1971, № 34,.

3. Fousek J, Brezina B. Irreversible motions of a 90° domain in BaTiO₃.- Czechosl. J. Phys., 1959, vol. 2, p. 265-266.

4. Fousek J, Brezina B. The movement of single 90° domain walls of BaTiO₃ in an alternating electric field.- Czechosl. J. Phys, 1960, vol.10, No. 7, p. 511-528.

5. Бржезина Б., Фоусек Я. О взаимодействии 90-градусных и 180-градусных доменов в BaTiO_3 . - ФТТ, 1962, № 6, с. 1400-1411.

6. Фоусек Я., Бржезина Б. Частотные зависимости движения 90°-ных доменных стенок в титанате бария. - Изв. АН СССР, Сер. Физ, 1964, т. 28, № 4, с. 717-721.

7. Fousek J., Brezina B. Relaxation of 90° domain walls of BaTiO_3 and their equation of motion. - J. Phys. Soc. Japan, 1964, No. 6, p. 830-838.

Предисловие	3
1. Тункун Э.А. Феноменологическое описание размытия сегнето- электрического фазового перехода в модели эле- ментарных областей и определение степени раз- мытия по кривым $\epsilon(T)$	5
2. Фрицберг В.Я., Тункун Э.А. О квадратичной зависимости обратной диэлектри- ческой проницаемости в области размытого сег- нетоэлектрического фазового перехода	23
3. Перро И.Т. Механические резонансные спектры образцов сег- нетоэлектрических твердых растворов в области фазового перехода.....	30
4. Фрицберг В.Я., Штернберг А.Р. О возможности описания особенностей фазовых пе- реходов в сегнетокерамике типа ЦТСЛ на основе модели ангармонического осциллятора.....	43
5. Борман К.Я., Земмере М.И. Определение параметров сегнетоэлектрических фазовых переходов в твердых растворах ЦТСЛ X/65/35 на основе измерения теплового расши- рения.....	65
6. Шебанов Л.А. Особенности образования дефектной структуры прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ.....	73
7. Фрицберг П.А., Фрицберг В.Я. Закон типа Кюри-Вейсса для гидростатического давления в твердых растворах системы $(Ba, Sr)TiO_3$..	94
8. Фрейманис В.А., Кручан Я.Я. Рентгеноструктурные исследования двумерных фаз в твердых растворах $Pb(Tl, Zr)O_3$	115

9. Брокс А.Я.
Инфракрасная Фурье-спектроскопия перовскитных сегнетоэлектрических твердых растворов.....127
10. Бойкова Е.И.
Экзоэлектронная эмиссия при сегнетоэлектрических фазовых переходах.....14
11. Такере З.А.
Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов (Ba, Ca) TiO_3149
12. Борман К.Я.
Особенности теплового расширения в области фазовых переходов в твердых растворах (Ba, Ca) TiO_3162
13. Москалев В.И., Мочалова А.Н., Ткаченко Л.П., Исупов В.А.
Особенности диэлектрической поляризации сегнетокерамики при одновременном действии постоянного и переменного электрических полей.....174
-

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
Межведомственный сборник научных трудов

Редакторы: А.Рубулис, Т.Фадеева
Технический редактор А.Рожинский
Корректор А.Рожинский

Подписано к печати 11. 12. 1978 ЯТ12381 Ф/б 60x84/16.
Бумага №1. 11,5 физ.печ.л. 8,6 уч.-изд.л.Тираж 500 экз.
Зак. № 1572 Цена 86 к.

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 226098, б. Райниса, 19
Отпечатано на роталпринте, Рига 226050, ул.Вейденбаума, 5
Латвийский государственный университет им. П.Стучки