

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ**

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки

Научно-исследовательский институт физики твердого тела

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Межвузовский сборник научных трудов

Под общей редакцией В.Я.Фрицберга

Латвийский государственный университет им.П.Стучки

Рига 1981

Физические свойства сегнетоэлектрических материалов.
Межвуз. сб. научн. трудов. - Рига: Латв. ун-т им. Петра Стучки,
1981. - 160 с. с ил.

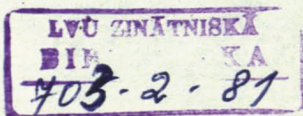
В сборник включены статьи, отражающие главным образом оригинальные экспериментальные работы, выполненные в отделе физики сегнетоэлектриков НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки. Рассмотрены особенности фазовых переходов, электрооптические свойства и фотоиндуцированные эффекты в прозрачной сегнетокерамике типа ЦТСЛ. Три статьи посвящены проблемам морфотропного фазового перехода в системах твердых растворов $Pb(Ti, Zr)O_3$ и $(Pb, Ba)Nb_2O_6$. Приводятся результаты исследований диэлектрической релаксации в области фазового перехода у монокристалла $BaTiO_3$, а также эффектов упорядочения в параэлектрической фазе у сегнетоэлектриков со структурой перовскита, выявляемой методом генерации второй оптической гармоники. В одной из обзорных статей проводится анализ совокупности упругих свойств сегнетокерамических материалов, в другой - рассмотрены поляризационные свойства сегнетоэлектрических твердых растворов с структурой перовскита в условиях высокого гидростатического давления.

Сборник предназначен для специалистов, работающих в области физических исследований и использования сегнетоэлектриков, аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся в области физики твердого тела.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
ЛГУ им. П. Стучки от 30 января 1981 года

Ф 20403-03IV 42.81.1704060000
М 812(ИФ)-81

© Латвийский
государственный
университет
им. П. Стучки, 1981



ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ЦТСЛ

В.Я.Фрицберг, А.Р.Штернберг
 НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

Приводятся результаты комплексных исследований физических свойств сегнетокерамических твердых растворов ЦТСЛ. Делается вывод, что в указанных материалах имеет место один, но сильно размытый фазовый переход, который начинается значительно выше температуры максимума диэлектрической проницаемости T_m и кончается при $T = T_c$ (температура разрушения индуцированного полем макроскопического поляризованного состояния). В этих условиях оказываются существенно смещенными относительно друг друга два этапа, которые в сегнетоэлектриках с четким фазовым переходом непосредственно следуют один за другим: изменение симметрии решетки, связанное с фазовым переходом, и образование (при нагревании распад) доменной структуры.

Оптическая прозрачность и наличие сильно размытого фазового перехода (ФП), простирающегося до области комнатных температур, делает твердые растворы си темы ЦТСЛ (цирконат-титанат свинца, модифицированный лантаном) уникальными моделями физического исследования, а сильно выраженный электрооптический эффект обуславливает перспективность их практического использования [1,2].

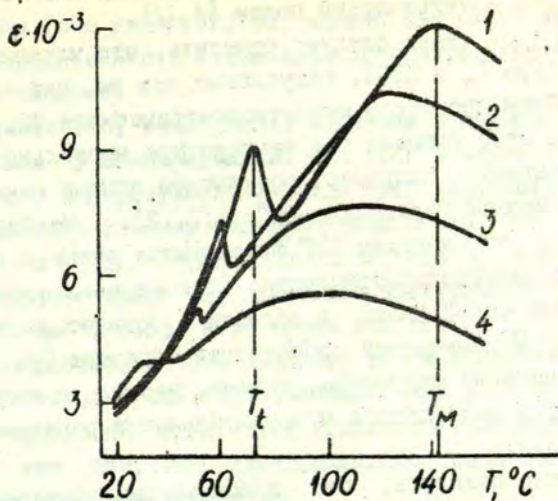
Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию ЦТСЛ (см., например, обзор [1]), до последнего времени оставалось довольно много неясностей, связанных главным образом с некоторыми особенностями процесса ФП в растворах, содержащих определенную концентрацию лантана [3]. Наибольшее внимание было обращено на ряд растворов X/65/35 (последние две цифры дают отношение концентрации циркония к титану), где концентрация лантана $X = 8-10$ ат. % обеспечивает максимальную чувствительность материала к внешним

воздействиям (электрическому полю, давлению) [1,4,5]. Далее будут рассмотрены именно эти составы. Отметим, что температура максимума диэлектрической проницаемости, обозначаемая T_m , в указанных растворах ЦТСЛ лежит выше комнатной.

Существенно, что рентгеноструктурный анализ при охлаждении не фиксирует изменения структуры кристаллической решетки: у этих веществ в температурной области, где наблюдается диэлектрическая аномалия, характерная для размытого ФП. Данные говорят о том, что симметрия остается кубической, а при дальнейшем охлаждении становится нечеткой. [5].

Положение меняется, если взять материал, электрически поляризованный при температуре значительно ниже T_m . Тогда после снятия электрического поля рентгеноструктурный анализ показывает стабильное искажение структуры. По данным работы [4] искажение имеет орторомбическую (по данным [5] - моноклинную) симметрию, однако она может быть также ромбоэдрической [5]. Характерно, что при нагревании - по достижении некоторой температуры $T_t = T_m$ - структура вновь становится рентгенографически кубической, а распад низкотемпературного состояния сопровождается появлением дополнительного максимума диэлектрической проницаемости (рис.1) и эндотермической аномалией на кривой термографического анализа [4].

Для объяснения такого необычного на первый взгляд поведения растворов ЦТСЛ были предложены различные, в том числе весьма сложные, модели (см., например, [6]). В то же время комплексные исследования, проведенные с участием авторов настоящей работы [5], достаточно убедительно показали, что в растворах ЦТСЛ имеет место размытый ФП, наиболее характерные свойства которого детально описаны уже в первых работах, посвященных исследованию магнониобата свинца (PMN) [7,8]. В этих работах было показано, что PMN является сегнетоэлектриком, у которого ФП охватывает широкую область температур, при этом ФП в поляризованное состояние происходит путем возникновения спонтанной поляризации в



Р и с. 1. Зависимость $\epsilon(T)$ для предварительно поляризованной керамики ЦТСЛ X/65/35 при разных гидростатических давлениях:

$f = 10$ кГц; 1 - 10^{-3} кбар; 2 - 3,6 кбар; 3 - 5,6 кбар; 4 - 8,9 кбар. Отмечены T_t и T_M при $p = 10^{-3}$ кбар.

отдельных микрообластях кристалла. Последнее приводит к образованию очень мелких доменов, которые объединяются в более крупных только под действием внешнего электрического поля. Характерно, что наведенное этим полем, хорошо наблюдаемое под микроскопом двупреломление практически исчезает при температуре на несколько десятков градусов ниже T_M , т.е. когда макроскопическая доменная структура распадается.

В литературе нередко высказывается мнение, что в ЦТСЛ температура T_M вообще не связана с ФП из параэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние или что T_M связана с ФП из одной кубической фазы в другую [9]. "Истинный" ФП связывается с температурой T_t , однако подчеркивается, что низкотемпературная фаза β , в которой четко наблюдается ис-

кажение симметрии высокотемпературной кубической фазы α , не может появиться спонтанно, а может быть индуцирована только внешним электрическим полем [4,10].

В этой связи следует отметить, что максимум $\varepsilon(T)$ при температуре T_M в ЦТСЛ, безусловно, так же как и в PMN, связан с общим процессом сегнетоэлектрического ФП, причем начинается этот процесс при температуре несколько выше T_M , на что указывают, например, результаты опытов генерации второй оптической гармоники (ГВГ) [11,12]. Необходимо подчеркнуть, что методом ГВГ фиксируются очень слабые отклонения от centrosymmetrichности. Об изменении структуры ЦТСЛ (появление новой фазы) в области T_M свидетельствуют также измерения механической добротности образцов [13]. Происходящие изменения структуры, однако, настолько малы, что они оказываются ниже порога чувствительности рентгеноструктурных методов.

Можно полагать, что в исследуемых материалах имеет место один, но сильно размытый ФП, который начинается при $T > T_M$ и кончается значительно ниже T_f . В этих условиях оказываются существенно смещенными относительно друг друга два этапа, которые в сегнетоэлектриках с четким ФП непосредственно следуют один за другим: изменение симметрии решетки, связанное с ФП, и образование (соответственно распад при нагревании) доменной структуры. Последнее тесно связано с дальним упорядочением структуры кристаллической решетки после искажений, вызванных ФП. Внешнее поле в значительной степени стимулирует это явление, возникающее в процессе охлаждения при $T > T_f$, и выражающееся в появлении четких дифракционных рефлексов на рентгенограммах, свидетельствующих о консолидации низкотемпературной фазы под действием поля [5]. Особенность растворов ЦТСЛ заключается в том, что исчезновение дальнего порядка при нагревании происходит довольно резко: наблюдается сравнительно острый дополнительный пик $\varepsilon(T)$ (рис.1) и быстрый спад предварительно наведенной остаточной поляризации и двупреломления.

Совокупность этих данных создает впечатление о наличии четкого ФП на фоне размытого ФП, однако связывать аномалию при T_4 непосредственно с каким-либо дополнительным ФП, нам кажется, не следует.

Действительно, аналогичная аномалия в последнее время наблюдалась в монокристаллах PMN [14] и может быть интерпретирована как результат распада макродоменного состояния, наведенного внешним электрическим полем, как это было показано в [7,8]. Характерно также, что T_4 необычно сильно сдвигается вверх под действием электрического поля (≈ 4 град/кВ·см⁻¹) [15], в то время как сдвиги T_M и T_f под действием гидростатического давления почти одинаковы (рис.1) и составляют $\approx 4,5$ град/кбар. Очевидно, под действием давления вся картина ФП сдвигается приблизительно как целое, в то время как действие электрического поля сводится к стабилизации доменной структуры.

Заметим также, что для образования низкотемпературной фазы с четко определяемыми признаками более низкой симметрии наложение внешнего электрического поля не обязательно. В рамках комплекса работ [5] был проведен опыт, в котором рентгеноструктурным методом исследовалось изменение симметрии при существенном охлаждении образца без наложения электрического поля. В образце 9/65/35 в процессе охлаждения от +20 до -170° С четко наблюдалось появление моноклинной модификации при -50° С [5] (см.табл.). При дальнейшем охлаждении наблюдался постепенный рост параметров моноклинности, т.е. поведение, характерное для веществ с размытым ФП.

Фазовую диаграмму для рассматриваемых веществ можно построить лишь условно (рис.2). Как уже отмечено ранее, рентгеноструктурный анализ показывает широкую область, в которой не удается четко установить симметрию кристаллической решетки. Выше этой области структура кубическая, ниже - наблюдаются области ромбоэдрического и моноклинного искажения. Четкие линии на диаграмме можно провести, фиксируя зависимости $T_M(x)$ и $T_f(x)$, где первая характеризует

Т а б л и ц а

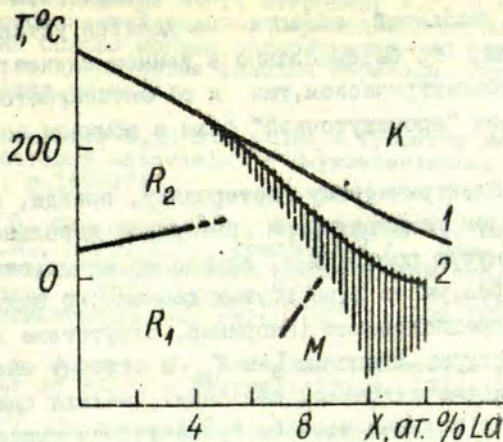
Параметры моноклинной ячейки для образца горячепрессованной керамики состава ЦТСЛ 9/65/35 в зависимости от температуры

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

положение главного максимума диэлектрической проницаемости, измеренного при частоте 1 кГц, вторая - дополнительного максимума, возникающего при нагреве предварительно поляризованного образца, измеренного в тех же условиях. В наших опытах [5] было установлено, что кривая $T_f(x)$ может быть получена также с помощью метода возбуждения механического резонанса дискообразных предварительно поляризованных образцов фиксированием (при T_f) минимума резонансной частоты.

Итак, в керамике ЦТСЛ X/65/35, характеризующейся "областью нечетко" симметрии" (рис.2) ввиду разупорядоченности и дефектности структуры имеет место весьма сложный механизм возникновения сильно размытого ФП, выявляющийся в ряде экспериментально определяемых особенностей физических параметров. Фазовый переход условно осуществляется на протяжении 3 этапов, которые, в частности, характеризуются размерами образующихся полярных областей, при этом отдельные этапы смещены относительно друг друга по температурной оси [3]:

1) размягчение сегнетоактивной моды колебаний, характеризующееся возрастанием диэлектрической проницаемости; возможно появление полярных кластеров, о чем свидетельствует дисперсия [10];



Р и с. 2. Фазовая диаграмма для образцов керамики ЦТСЛ X/65/35.

1 - $T_M(x)$; 2 - $T_K(x)$; R_2, R_1, M, K - ромбоэдрическая высокотемпературная, ромбоэдрическая низкотемпературная, моноклинная и кубическая фазы, соответственно. В заштрихованной области симметрия структуры является нечеткой.

2) искажение исходной симметрии решетки с образованием субмикродоменов [3], невидимых под микроскопом (искажение, однако уверенно обнаруживается экспериментами по ГВГ); в конце этого этапа рентгеноанализ показывает появление нечеткой симметрии, образуются микродомены [3], характеризующиеся величиной порядка несколько десятков микрона, приводящие к рассеянию света;

3) рост микродоменов и объединение их в макродомены с отчетливыми признаками структуры новой фазы. Наложение внешнего поля в конце второго этапа способствует возникновению макродоменного состояния.

В последнее время активно обсуждается [16] предположение об антисегнетоэлектрической природе "промежуточной" фазы [10, 17], температурный интервал существования которой практически совпадает с рассмотренной нами выше областью

нечеткой симметрии (рис.2). В этой связи следует заметить, что поскольку в указанной области не удается установить характер симметрии, то бессмысленно в данном случае говорить как о сегнетоэлектрическом, так и об антисегнетоэлектрическом состоянии "промежуточной" фазы в обычном понимании этих слов.

Опыты по диэлектрическому гистерезису, правда, обнаруживают в указанном температурном интервале довольно узкую петлю, перетянутую посередине, однако из этого, отдельно взятого факта без учета ряда других данных, не подтверждающих исходного предположения (например, отсутствие характерной сверхструктуры, смещение T_c и T_m в сторону низких температур при гидростатическом давлении), нельзя сделать уверенного вывода о наличии хотя бы промежуточно существующего антисегнетоэлектрического состояния в ЦТСЛ состава X/65/35. Действительно, перетяжка на петле гистерезиса говорит всего лишь о наличии порогового поля при переключении ориентационной поляризации, что, например, характерно для доменной структуры, где доменные стенки в некоторой степени фиксированы (что это - при наличии дефектов). Можно полагать, что в нашем случае такая фиксация осуществляется в своеобразной структуре, основа которой - невидимые в микроскоп субмикродомены, образующие микроскопические области с замкнутым потоком поляризации. Вещество в этом состоянии макроскопически изотропно и становится анизотропным только в достаточно сильном электрическом поле, когда удается разомкнуть микроскопические контуры потока поляризации.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Land C.E. Optical Information Storage and Spatial Light Modulation in PLZT Ceramics. - Optical Engineering, 1978, vol.17, N 4, p.317-326.

2. Штернберг А.Р. Современное состояние в технологии получения, в исследовании и применении электрооптической сегнетокерамики. - В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика. Рига, 1977, с.5-104. (Изд. Латв.ун-та.)

3. Фрицберг В.Я., Штернберг А.Р. О возможности описания особенностей фазовых переходов в сегнетокерамике типа ЦТСЛ на основе модели ангармонического осциллятора. - В кн.: Сегнетоэлектрические фазовые переходы. Рига, 1978, с.43-64. (Изд. Латв.ун-та.)

4. Keve E.T. Structure - Property Relationships in PLZT Ceramic Materials. - *Ferroelectrics*, 1976, vol.10, N 1-4, p.169-174.

5. Штернберг А.Р., Фрицберг В.Я., Борман К.Я., Шебанов Л.А., Перро И.Т., Фрицберг П.А., Бирк.Э.Х., Зирните А.В. Комплексное исследование особенностей структуры и фазовых переходов в ЦТСЛ состава X/65/35. - В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика. Рига, 1977, с.138-167. (Изд. Латв.ун-та.)

6. Simpson G., Keve E.T. Anomalous Ferroelectric Behaviour in PLZT. - *Ferroelectrics*, 1976, vol.12, N 1-4, p.229-231.

7. Смоленский Г.А., Аграновская А.И. Диэлектрическая поляризация и потери некоторых соединений сложного состава. - *Техн.физ.*, 1958, т.28, № 7, с.1491-1493.

8. Боков В.А., Мильникова И.Е. Электрические и оптические свойства монокристаллов сегнетоэлектриков. - *Физ. твердого тела*, 1961, т.3, № 3, с.841-855.

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

10. Carl K., Geisen K. Dielectric and Optical Properties of a Quasiferroelectric PLZT Ceramics. - *Proc. IJKE*, 1973, vol.61, N 7, p.967-974.

II. Либертс Г.В., Стефанович С.Д. Генерация второй гармоники в керамике цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном. - В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика. Рига, 1977, с.199-207. (Изд. Латв.ун-та.)

12. Betzler K., Bäuerle D. Second-Harmonic Generation in "Cubic" PLZT Ceramics. - *Appl. Phys.*, 1979, vol.18, p.270-274.

13. Schmidt G., Beige H., Borchhardt G., Ciesinski J.V., Rossbach R. Some Special Properties of PLZT Ceramics. - *Ferroelectrics*, 1978, vol.22, p.683-684.

14. Smolensky G.A., Krainik N.N., Trepakov V.A., Kitorov S.A., Kamzina L.S., Mylnikova I.E., Zhdanova V.V., Sergeev V.P., Kuznetsova L.A. Critical Electron - Phonon Phenomena and Some Experimental Studies of the Ferroelectrics with the Diffuse Phase Transition. - *Ferroelectrics*, vol.21, N 1-4, p.521-524.

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

16. Ишук В.М., Морозов Е.М. Фазовые превращения в цирконате-титанате свинца, легированном лантаном. - Физ. твердого тела, 1979, т.21, № 7, с.1937-1942.

17. Meitzler A.H., O'Bryan H.M. Polymorphism and Pseudoferroelectricity in PLZT Ceramics. - Proc. IEEE, 1973, vol.61, N 7, p.959-966.

Статья поступила 2 июля 1980 года.

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КЕРАМИКЕ ЦТСЛ В ИНФРАКРАСНОМ ДИАПАЗОНЕ ИЗЛУЧЕНИЯ *

А.Р.Штернберг, П.Хлидек ^{ЖЖ}, М.Звара ^{ЖЖ}
НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки
^{ЖЖ} Институт физики Карлова университета (ЧССР)

Приводятся результаты исследования электрооптического эффекта в керамике ЦТСЛ 9/65/35 в диапазоне длин волн излучения от 0,6 до 7,0 мкм. Полуволновое напряжение примерно линейно растет с увеличением длины волны λ ; модуляция увеличивается в инфракрасном диапазоне. На кривых $R(\lambda)$ и $M(\lambda)$ после участка коротковолновой дисперсии обнаруживается относительное плато с последующим спадом значений эффективных квадратичных электрооптических коэффициентов R и M при $\lambda \geq 4$ мкм. Для описания электрооптических свойств керамики применена двухосцилляторная модель Дидоменико - Уэмпла; вычислены некоторые параметры этой модели, в том числе эффективный поляризационный потенциал \bar{V} и постоянная дисперсии двупреломления K .

В в е д е н и е

Прозрачная сегнетокерамика цирконата-титана свинца, модифицированного лантаном (ЦТСЛ), представляет значительный интерес как для физики сегнетоэлектриков [1,2,3,4], так и для применения в оптоэлектронных устройствах [5], в том числе и для модуляции инфракрасного излучения [6]. Хотя ЦТСЛ характеризуется высокой прозрачностью до 6-7 мкм [1] (пропускание уменьшается до нуля при 12-14 мкм), в более широком диапазоне излучения (до 2,6 мкм) изучена лишь дисперсия показателя преломления n [7]. Спектральные зависимости эффективного двупреломления Δn [1,8], полуволнового

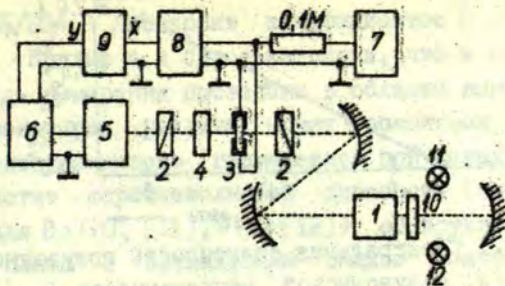
* Основная часть экспериментальной работы проведена в Институте физики Карлова университета во время научной командировки А.Р.Штернберга. (Прим. ред.)

напряжения $U_{\lambda/2}$ [8,9], линейного электрооптического (ЭО) коэффициента $\bar{\Gamma}$ [9], как правило, приводятся лишь в видимом диапазоне излучения (до 0,7 мкм). Данные о характере дисперсии ЭО-эффекта в керамике ЦТСЛ в инфракрасной области полностью отсутствуют. Такие зависимости, насколько нам известно, не изучены и для сегнетоэлектрических кристаллов в целом. Попытка в некотором отношении восполнить этот пробел и ставилась основной целью настоящей работы.

Экспериментальная часть

Для исследования были выбраны образцы состава $Pb_{0,91}La_{0,09}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O_3$ (ЦТСЛ 9/65/35), изготовленные из химически соосажденного сырья методом двухступенчатого горячего прессования в вакууме с последующей обработкой на воздухе. Керамика ЦТСЛ 9/65/35 характеризуется высокой чувствительностью к внешним воздействиям (в том числе и к электрическому полю E), не обладает остаточными значениями поляризации P и двупреломления Δn , а также рассеянием и деполяризацией света при $E = 0$ при комнатной температуре [3,4].

Для изучения поперечного квадратичного ЭО-эффекта брались отшлифованные и отполированные до толщины 200-300 мкм квадратические пластинки, отжигались при $700^\circ C$, чтобы снять механические напряжения, после чего методом напыления в вакууме на них наносились планарные совмещенные с обеих сторон $Cu-Ag$ -электроды (ширина зазора 200-500 мкм). Эффективное двупреломление определялось обычным поляризационно-оптическим методом (рис. I). Использовались лампы накаливания (II) и глобар (I2) - источники света, монохроматор SPM-2, Carl Zeiss (I) с призмами LiF и KBr , поляризатор Гюэна (2) из Mg_2Cl_2 (Pramet, Šumperk), анализатор (2') из кальцита и решетчатый анализатор 1G P 225 (2''), детекторы (5) - фотосопротивление PbS (Mullard) и оптико-акустический (Pye Unicam) для спектральных диапазонов 0,6-3 мкм и 3-7 мкм, соответственно. В области 1-7 мкм применялся компенсатор Солейла - Бабиня (4) из MgF_2 (B. Halle, Berlin - W).



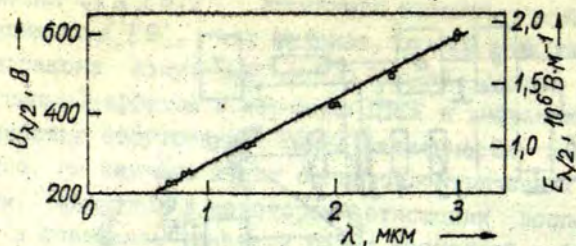
Р и с. 1. Принципиальная схема исследования электрооптического эффекта в инфракрасной области излучения.

1 - монохроматор, 2 - поляризатор, 2' - анализатор, 3 - образец, 4 - компенсатор, 5 - детектор, 6 синхродетектор, 7 - источник напряжения, 8 - вольтметр, 9 - двухкоординатный самописец, 10 - механический модулятор излучения, 11 - лампа накаливания, 12 - глобар (SiC).

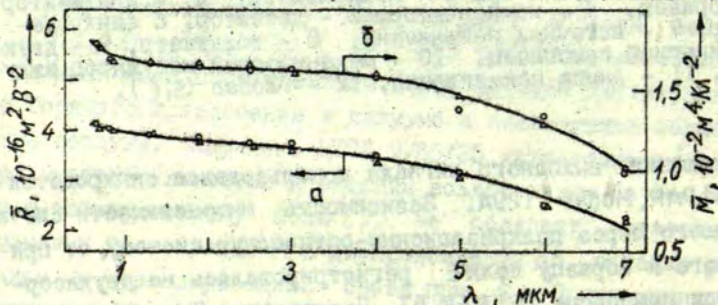
Для усиления выходного сигнала использовался синхродетектор (6) PAR, Model I29A. Зависимость интенсивности света, прошедшего через поляризационно-оптическую систему, от приложенного к образцу поля E регистрировалась на двухкоординатном самописце (9) ВАК-5Т. Поляризация P определялась по методу Сойера - Тауэра. Измерения во всем спектральном диапазоне исследования, как правило, были проведены при одном $E \approx \text{const}$ из области, где линейная лог-лог зависимость $\Delta n(E)$ свидетельствует о выполнении квадратичной связи между ними (здесь линейной является и зависимость $P(E)$).

Результаты и дискуссия

Спектральная зависимость полуволнового напряжения $U_{\lambda/2}$ (также полуволновой напряженности $E_{\lambda/2}$) для двух образцов ЦТСЛ 9/65/35 из разных партий изготовления (для тех же образцов будут приведены и последующие результаты) дается на рис.2. $U_{\lambda/2}$, как и в области видимого излучения [8], примерно линейно растет с увеличением длины волны λ . Модуляция (в области $E \approx E_{\lambda/2}$) увеличивается в инфракрасном диа-



Р и с. 2. Спектральная зависимость полуволнового напряжения $U_{\lambda/2}$ и полуволновой напряженности $E_{\lambda/2}$ для двух образцов ЦТСЛ 9/65/35. Толщина пластинок - 210 мкм; ширина зазора между электродами - 220 мкм; $T = 20^\circ \text{C}$.



Р и с. 3. Зависимость эффективных квадратичных ЭО-коэффициентов $\bar{R}(\alpha)$ и $\bar{M}(\delta)$ от длины волны излучения λ для ЦТСЛ 9/65/35 при комнатной температуре.

пазоне, так как появляющиеся в образце под действием E рассеяние и деполаризация излучения уменьшаются с ростом λ . Пользуясь соотношениями

$$\Delta n = -1/2 n^3 \bar{R} E^2, \quad (1)$$

$$\Delta n = -1/2 n^3 \bar{M} P^2 \quad (2)$$

рассчитаны эффективные квадратичные ЭО-коэффициенты \bar{R} и \bar{M} для ЦТСЛ 9/65/35. Данные $n(\lambda)$ до 2,6 мкм позаимствованы (при $\lambda \geq 2,6$ мкм - экстраполированы) из работы Течера [7] для ЦТСЛ 10/65/35 (так как, следуя [7, 8, 10], не ожидается сильных отличий в зависимостях $n(\lambda)$ для ЦТСЛ 9/65/35 и

ЦТСЛ 10/65/35). Дисперсия коэффициентов \bar{R} и \bar{M} приводится на рис.3. Кривые а и б весьма схожи, что и следовало ожидать, ведь измерения проведены в области выполнения $P \sim E$, однако некоторое различие может появиться из-за изгиба петли диэлектрического гистерезиса при малых значениях E . После участка коротковолновой дисперсии (см. аналогичные данные для $BaTiO_3$ [11], PMN [12]) обнаруживается относительное плато с последующим спадом значений \bar{R} и \bar{M} при $\lambda \geq 4$ мкм.

Для описания оптических и электрооптических свойств сегнетоэлектриков, содержащих кислородный октаэдр, часто пользуются формулами Зельмейера [13]. Показатель преломления задается выражением

$$n^2 - 1 = \frac{s_\epsilon \lambda_\epsilon^2}{1 - \lambda_\epsilon^2 / \lambda^2} + \frac{s_\gamma \lambda_\gamma^2}{1 - \lambda_\gamma^2 / \lambda^2} = \frac{s_0 \lambda_0^2}{1 - \lambda_0^2 / \lambda^2}, \quad (3)$$

где $s_\epsilon, s_\gamma, s_0$ - сила, $\lambda_\epsilon, \lambda_\gamma, \lambda_0$ - положение осцилляторов $d\epsilon, d\gamma$ - зон и среднего осциллятора, соответственно. При этом предполагается независимость ϵ и γ -осцилляторов, а также сдвиг $\Delta\lambda_\epsilon \sim P^2$ только одного из них, т.е. ϵ - осциллятора (осциллятора с низшей частотой). Дифференцируя (3) и подставляя (2) для случая керамики, получаем

$$\frac{\bar{M}}{(1 - 1/n^2)^2} = \frac{2}{\mathcal{E}_d} \bar{\beta} [(1 + 2N)/(1 + N)^{1/2}] [1 + K(1 - \lambda_0^2/\lambda^2)]. \quad (4)$$

Здесь $\mathcal{E}_d = (hc/e)^2 s_0 / \mathcal{E}_0$ - энергия дисперсии, $\mathcal{E}_0 = hc/e\lambda_0$ - энергия среднего осциллятора, $\bar{\beta}$ - эффективный поляризационный потенциал, $K = 1/2[(\Delta s_0/s_0)/(\Delta\lambda_0/\lambda_0)]$ - постоянная дисперсии дупреломления и $N \approx -K/2(K+1)$, где h - постоянная Планка, c - скорость света, e - заряд электрона. Пользуясь значениями λ_0, s_0 (табл.) и зависимостью $n(\lambda)$ из [7] и $\bar{M}(\lambda)$ (рис.3,б), построена графическая зависимость $\bar{M}/(1 - 1/n^2)^2$ от $1/\lambda^2$ (рис.4,а), откуда определены величины K и $\bar{\beta}$ (табл.). Постоянная K находится в пределах $0,0 - (-1,0)$, что свойственно для сегнетоэлектриков, содержащих кислородный октаэдр [13], однако она по абсолютному значению меньше, чем постоянная K для монокристаллов $BaTiO_3, PbTiO_3, PMN$ (табл.). Возможно, что это связано с наличием ориента-

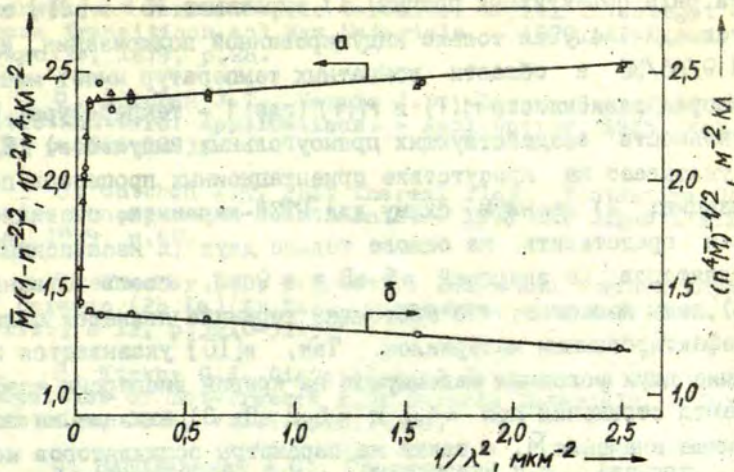
Т а б л и ц а

Параметры модели Зельмейера

Материал Параметр	Керамика ЦТСЛ X/65/35		Монокристаллы			
	X=9 ат.%	X=10 ат.%	PMN	PZN	BaTiO ₃	PbTiO ₃
λ_0 (10^{-7} м)		2,01 ^а	2,17 ^в	2,11 ^г	2,11 ^д	2,31 ^г 2,5 ^ж
s_0 (10^{14} м ⁻²)		1,16 ^а	0,97 ^в	1,09 ^г	0,91 ^д	0,99 ^г 0,89 ^ж
ϵ_0 (эВ)	6,14 ^а		5,41 ^в	5,88 ^г	5,88 ^д	5,37 ^г 4,95 ^ж
ϵ_0/s_0 (10^{-14} эВ·м ²)	5,31 ^а		5,89 ^в	5,39 ^г	5,46 ^д	5,42 ^г 5,56 ^ж
K	-0,44 ^б		-0,87 ^в		-0,8 ^д	-1,0 ^ж
$\bar{\beta}$ (эВ·м ⁴ ·Кл ⁻²)	0,4 ^б		0,375 ^в	0,54 ^г	3,9 ^е	1,0 ^ж
λ_ϵ (10^{-7} м)	2,34 ^б			2,5 ^г	2,79 ^е	
ϵ_ϵ (эВ)	5,29 ^б			4,96 ^г	4,44 ^е	
s_ϵ (10^{14} м ⁻²)	0,63 ^б			0,37 ^г	0,22 ^е	

^а Лит. [7], ^б настоящая работа, ^в Лит. [12], ^г Лит. [14], ^д Лит. [13], ^е Лит. [11], ^ж Лит. [15].

ционных процессов поляризации, появляющихся под действием поля при комнатной температуре в изучаемой керамике [3,4]. Действительно, проведенные нами предварительные исследования состава ЦТСЛ 10/65/35 выявили значения $K < -0,5$. Величина $\bar{\beta}$ близка к значениям, оцененным в [10], а также значениям для монокристаллов PMN и PZN (табл.), являющихся характерными представителями кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков, содержащих свинец. На рис.4,а обнаруживается выраженный излом кривой в области $\lambda \geq 4$ мкм, что все-таки, по нашему мнению, нельзя формально связывать с выявлением "другого" среднего осциллятора Зельмейера, как это делается, например, для описания оптических свойств PbTiO₃ в коротковолновой области спектра в [15]. В то же время Тече-



Р и с. 4. Зависимости $\bar{M}/(1-1/n^2)^2$ от $1/\lambda^2$ (а) и $(\bar{M}n^4)^{-1/2}$ от $1/\lambda^2$ (б) для ЦТСЛ 9/65/35. $T = 20^\circ \text{ C}$.

ром [7] обнаружено положительное отклонение на кривой $(n^2-1)^{-1}$ от $1/\lambda^2$ для ЦТСЛ 10/65/35 при $\lambda \geq 1,5 \text{ мкм}$; оно имеет место и для ряда других материалов и может быть связано с отрицательным "вкладом" колебаний решетки в показатель преломления в инфракрасной области спектра [16]. Этим вкладом, возможно, определяется и спад значений \bar{R} и \bar{M} , на что уже указывалось выше (рис.3).

Следуя двухосцилляторной модели [14] и ее развитию в [11] для квадратичного ЭО-эффекта можно получить

$$(\bar{M}n^4)^{-1/2} = \left[\frac{(hc/e)}{2s_\epsilon \lambda_\epsilon^3 \beta} \right]^{1/2} (1 - \lambda_\epsilon^2 / \lambda^2) \quad (5)$$

и, построив графическую зависимость $(\bar{M}n^4)^{-1/2}$ от $1/\lambda^2$ (рис.4,б), определить параметры $\lambda_\epsilon, \beta, s_\epsilon$ (табл.). Однако постановка значений $\lambda_\epsilon, s_\epsilon$ в (3) с целью описания зависимости $n(\lambda)$ [7] не дает удовлетворительного результата по

всей области дисперсии. Это может быть следствием совокупности ряда объективных причин: 1) выражение (5) в [II] задается для случая только индуцированной поляризации, а в ЦТСЛ 9/65/35 в области комнатных температур имеет место некоторая зависимость $M(T)$ и $M(t)$ (где T - температура, t - длительность воздействующих прямоугольных импульсов) [3,4], что указывает на присутствие ориентационных процессов поляризации; 2) зонную схему для ЦТСЛ-керамики, очевидно, нельзя представить на основе только двух (и независимых) осцилляторов (с энергией ≈ 5 эВ и ≈ 9 эВ, соответственно [13]), ведь известно, что настоящая керамика является сильно дефектированным материалом. Так, в [10] указывается на наличие двух условных максимумов на кривой дисперсии коэффициента отражения при $\approx 4,1$ и $\approx 5,2$ эВ; 3) влияние на полученные значения \bar{M} , а также на параметры осцилляторов может быть оказано и керамической структурой исследуемого объекта и особенностями фазового перехода в этом материале [3,4]

Авторы благодарны сотрудникам отдела синтеза сегнетоэлектрических материалов Научно-исследовательского института физики твердого тела Латвийского госуниверситета за предоставление образцов для исследований и М.Озолиньшу за полезную дискуссию при обсуждении рукописи настоящей статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Land C.E., Thacher P.D., Haertling G.H. *Electrooptic Ceramics*. - *Appl. Solid State Science*, 1974, vol.4, p.137-233.

2. Keve E.T. *Structure-Property Relationships in PLZT Ceramic Materials*. - *Ferroelectrics*, 1976, vol.10, N 1-4, p.169-174.

3. Штернберг А.Р., Фрицберг В.Я., Борман К.Я., Шебанов Л.А., Перро И.Т., Фрицберг П.А., Бирк Э.Х., Зирните А.В. Комплексное исследование особенностей структуры и фазовых переходов в ЦТСЛ состава X/65/35. - В кн.: *Электрооптическая сегнетокерамика*. Рига, 1977, с.138-167. (Изд. Латв.ун-та.)

4. Sternberg A.R., Fritsberg V.Y., Shebanov L.A., Dobie A.Y. Transparent Ferroelectric Ceramics: Complex Investigation, Phase Transitions and New Materials. - 1979 SAF Digest. Minneapolis, 1979, p.28.

5. Cutchen J.T., Harris J.O., Laguna G.R. PLZT Electro-optic Shutters: Applications. - Appl. Optics, 1975, vol.14, N 8, p.1866-1873.

6. Cutchen J.T. PLZT Thermal Flash Protective Goggles Device Concepts and Constraints. - 1979 SAF Digest. Minneapolis, 1979, p.60.

7. Thacher P.D. Refractive Index and Surface Layers of Ceramic (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Compounds. - Appl. Optics, 1977, vol.16, N 12, p.3210-3213.³

8. Kirkby G.J. Dispersion of Optical and Electrooptic Properties of Hot-Pressed PLZT Ceramic Materials. - Ferroelectrics, 1974, vol.7, p.157-159.

9. Василевская А.С., Гродненский И.М., Левичев А.С., Слепков И.А., Смоля А.В., Сохин А.С., Фельдман Ч.Б. Электрооптические свойства поляризованной керамики на основе цирконата-титаната Pb-La. - Изв.АН СССР. Сер.неорган.материалы, 1976, т.12, № 8, с.1504-1506.

10. Спрогис А.А., Круминьш А.Э., Штернберг А.Р., Скуя Л.Н. Оптические спектры и люминесценция прозрачной сегнетокерамики цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1977, т.41, № 3, с.631-636.

11. Johnston A.R. Dispersion of Electro-Optic Effect in BaTiO₃. - J.Appl.Phys., 1971, vol.42, N.9, p.3501-3507.

12. Камзина Л.С., Крайник Н.Н., Бережной А.А. Дисперсия электрооптического эффекта магнониобата свинца в видимой области спектра. - Физ. твердого тела, 1973, т.15, № 10, с.3011-3013.

13. DiDomenico M., Wemple S.H. Oxygen - Octahedra Ferroelectrics. I. Theory of Electro-Optical and Nonlinear-Optical Effects. - J.Appl.Phys., 1969, vol.40, N 2, p.720-734.

14. Kojima F., Kuwata J., Nomura S. Electrooptic Effect in Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃. - Proc.1st Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications. Kyoto, 1977, p.155-160.

15. Nomura S., Arima H., Kojima F. Quadratic Electro-Optic Effect in the System $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$. - Jap.J.Appl.Phys., 1973, vol.12, N 4, p.3312-3335.

16. Wemple S.H., DiDomenico M., Behavior of the Electronic Dielectric Constant in Covalent and Ionic Material. - Phys.Rev., B, 1971, vol.3, N 4, p.1338-1350.

Статья поступила 11 августа 1980 года.

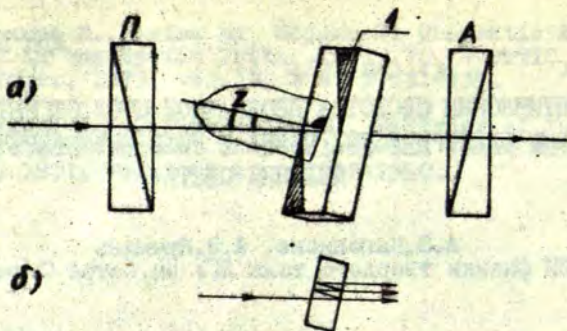
ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНОЙ ЦТСЛ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ В СЛАБЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ И РОЛЬ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ СВЕТА

А.Э.Капениекс, А.Э.Круминь
НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование светопропускания поляризационно-оптической системы с наклонной пластинкой из прозрачной сегнетокерамики в монохроматическом световом пучке. Показано, что наклон пластинки влияет на величину контрастности системы и изменяет зависимость светопропускания от внешнего электрического поля, что обусловлено, главным образом, интерференционными явлениями света.

К настоящему времени известно значительное число публикаций, в которых приводятся сведения о применении прозрачной сегнетокерамики (СК) в качестве рабочей среды для создания устройств оптической обработки информации, а также отдельных элементов и узлов этих устройств - модуляторов, управляемых транспарантов и т.д. [1-3]. Основным эффектом, используемым в этих устройствах, является квадратичный электрооптический (ЭО) эффект в СК типа ЦТСЛ 9/65/35 (цирконат титанат свинца, модифицированный лантаном: 9 - содержание лантана, 65/35 - соотношение циркония и титана в атомарных процентах) в поперечном по отношению к направлению распространения света электрическом поле E . Данный эффект, в частности, находит применение во всех выпускаемых в настоящее время промышленностью устройствах, в которых используется СК [4,5].

В большинстве случаев устройства такого типа представляют собой простую поляризационно-оптическую систему (ПОС), состоящую из тонкой пластинки прозрачной СК, помещенной между скрепленными поляроидами (рис.1). На пластинки



Р и с. 1. Схема экспериментальной установки (а) и интерференция света в наклонной пластинке (б):

i - угол падения, z - плоскость падения, П - поляризатор, А - анализатор.

нанесены совмещенные с обеих сторон электроды, образующие зазор. При приложении напряжения к электродам из-за квадратичного ЭО-эффекта изменяется светопропускание ПОС. Одной из основных характеристик таких устройств является контрастность, определяемая величиной $k = I_{\parallel} / I_{\perp}$, где I_{\parallel} и I_{\perp} - светопропускание ПОС при параллельном и скрещенном положении полароидов. Для различных применений важно, чтобы величина k была максимальной, так как она характеризует максимальную контрастность устройств, получаемую во внешнем электрическом поле E , равном полуволновому полю $E_{\lambda/2}$ (если $E = E_{\lambda/2}$, то светопропускание ПОС $I \approx I_{\parallel}$). В дальнейшем нам более удобно пользоваться обратной величиной контрастности- k^{-1} , которая пропорциональна I_{\perp} .

Цель настоящей работы экспериментально и теоретически исследовать поведение величины k^{-1} в слабых электрических полях в прозрачной сегнетокерамике ЦГСЛ 9/65/35 и определить пути оптимизации этих характеристик. Результаты данной работы важны также в методическом плане, поскольку ПОС используется для определения электрооптических коэффициентов в различных материалах [6].

Исследовалась прозрачная сегнетокерамика типа ЦГСЛ 9/65/35, приготовленная методом горячего прессования из

химически соосажденного сырья. Толщина исследуемых образцов 250 мкм. На обе стороны СК-пластинки наносились совмещенные алюминиевые электроды, образующие зазор шириной 500 мкм (рис.1). Исследования проведены в когерентном пучке света He-Ne лазера. Образец помещался на гониометрический столик, позволяющий плавно изменять угол падения света i .

Определение величины обратной контрастности k^{-1} по непосредственно измеренным значениям I_{\perp} и I_{\parallel} затруднительно из-за необходимости проведения измерений в широком динамическом диапазоне (6 порядков), что снижает точность полученных результатов. Поэтому нами предложен новый метод для более точного определения k^{-1} . Измеряется светопропускание ПОС как в скрещенном состоянии (минимальная интенсивность I_{\perp}), так и при двух других мало отличающихся углах поворота анализатора (соответственно I_1 и I_2), угол между которыми равен $\Delta\varphi$. Используя формализм Мюллера - Стокса [7], получаем следующую формулу для определения обратной контрастности *:

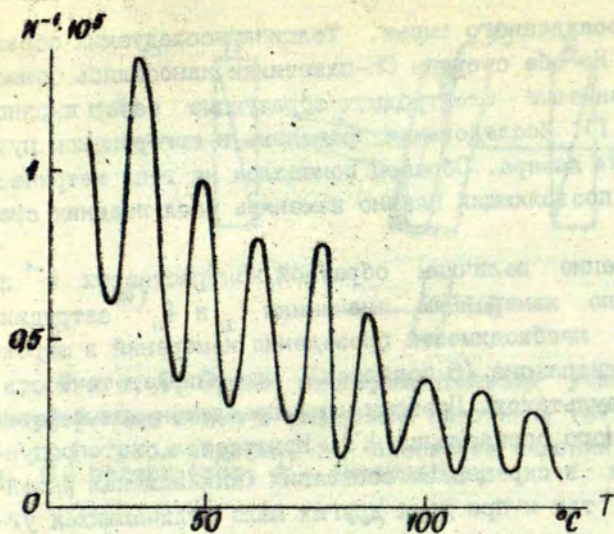
$$k^{-1} \approx \frac{1}{2} \left(1 - \frac{I_1/I_{\perp} - 1}{I_1/I_{\perp} - 1 + 2\varphi_0^2} \right), \quad (I)$$

где параметр

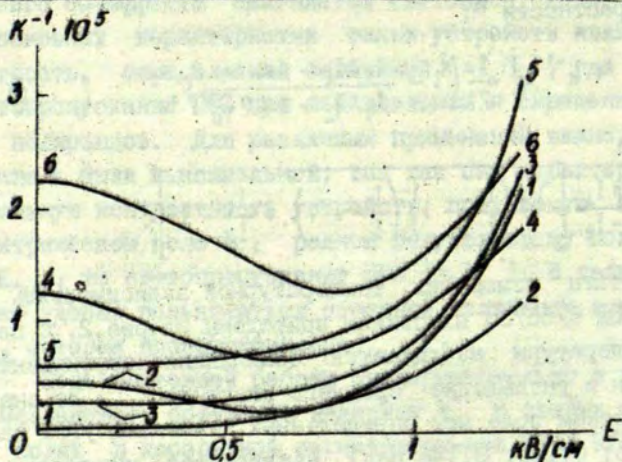
$$\varphi_0 = \frac{\Delta\varphi I_{\perp}}{I_1 - I_2} \left[\sqrt{\left(\frac{I_1}{I_{\perp}} - 1\right) \left(\frac{I_2}{I_{\perp}} - 1\right)} + \frac{I_1}{I_{\perp}} - 1 \right].$$

Результаты измерения температурной зависимости k^{-1} наклонной ЦТСЛ 9/65/35 пластинки приведены на рис.2. С повышением температуры наблюдается осцилляция коэффициента контрастности и уменьшение среднего значения k^{-1} . Во внешнем электрическом поле при определенных значениях угла падения (0,095; 0,125; 0,145 рад) наблюдаются минимумы на зависимостях $k^{-1}(E)$ (рис.3). Обнаружено также, что зависи-

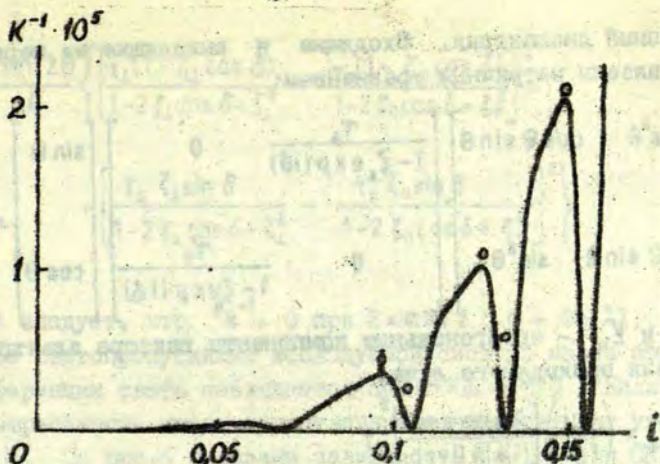
* Более подробно о методике определения см.: Капелюкс А.Э. Определение матрицы Мюллера прозрачной сегнетокерамики типа ЦТСЛ в поперечном электрическом поле, Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1980, №6, с.61-65.



Р и с. 2. Температурная зависимость обратной контрастности в ЦПСЛ 9/65/35; $\theta = \pi/4$, $l = 0,12$ рад, $E = 0$.



Р и с. 3. Зависимость обратной контрастности от электрического поля при различных углах падения l в радианах: 1 - 0 рад; 2 - 0,095; 3 - 0,105; 4 - 0,125; 5 - 0,130; 6 - 0,145. $\theta = \pi/4$.



Р и с. 4. Зависимость обратной контрастности от угла падения света (i) при $\theta = \pi/4$: непрерывная линия - теоретическая, точки - экспериментальная; $E = 0$.

мость $k^{-1}(i)$ при $E = 0$ является осциллирующей (рис.4). Насколько нам известно, о характеристиках такого типа в литературе до сих пор не сообщалось.

Нам представляется, что основные причины наблюдаемых явлений - это процессы интерференции света и внутренние напряжения образца.

Рассмотрим более подробно первое предположение. От граней СК-пластинки появляются многократно отраженные световые пучки, которые интерферируют между собой. Так как коэффициент преломления n для исследуемых материалов составляет 2,5, то отражается примерно 20% падающего света, поэтому процессы интерференции в СК выражены сильно. Интерференционная картина при $i \neq 0$ хорошо наблюдается визуально. Для теоретического описания наблюдаемых эффектов интерференции света использовался матричный метод Джонса [7], который был впервые применен Коллетом [8], при рассмотрении интерференции в плоскопараллельной пластинке. Сегнетокерамическая пластинка в данном случае рассматривается как

изотропный диэлектрик. Входящие и выходящие из керамики лучи связаны матричным уравнением:

$$\begin{bmatrix} E_{\perp} \\ E_{\parallel} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos^2 \theta & \cos \theta \sin \theta \\ \cos \theta \sin \theta & \sin^2 \theta \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{\tau_{\perp}}{1 - \zeta_{\perp} \exp(i\delta)} & 0 \\ 0 & \frac{\tau_{\parallel}}{1 - \zeta_{\parallel} \exp(i\delta)} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sin \theta \\ \cos \theta \end{bmatrix}, \quad (2)$$

где E_{\perp} и E_{\parallel} - ортогональные компоненты вектора электрического поля проходящего луча,

$$\tau_{\perp} = \left(\frac{\operatorname{tg} i}{\operatorname{tg} r} \right) \left[\frac{2 \sin r \cos i}{\sin(i+r)} \right]^2;$$

$$\tau_{\parallel} = \frac{\tau_{\perp}}{\cos^2(i-r)};$$

$$\zeta_{\perp} = \left[\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)} \right]^2;$$

$$\zeta_{\parallel} = \left[\frac{\operatorname{tg}(i-r)}{\operatorname{tg}(i+r)} \right]^2.$$

Разность хода интерферирующих лучей δ в выражении (2) определяется

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda} n d \cos^2 r, \quad (3)$$

где λ - длина волны света, d - толщина образца, r - угол преломления, θ - угол между плоскостями падения и поляризации падающего света.

После несложных преобразований, учитывая, что $I = |E_{\parallel}|^2 + |E_{\perp}|^2$ из (2), получаем выражение для обратной контрастности:

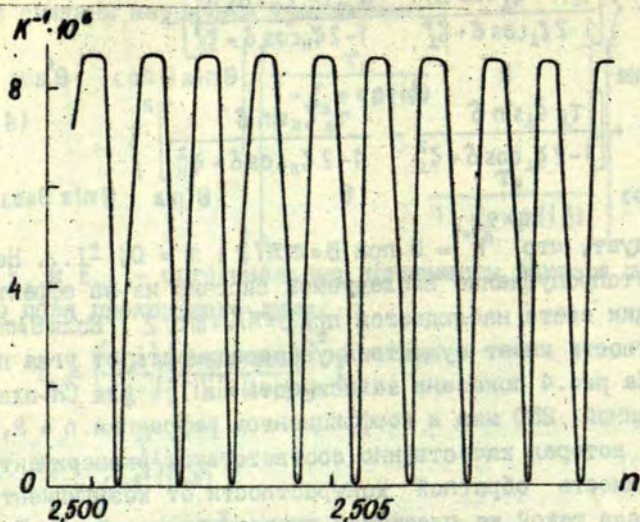
$$k^{-1} = \frac{\sin^2 2\theta}{4} \left\{ \left[\frac{\tau_{\perp}(1 - \zeta_{\perp} \cos \delta)}{1 - 2\zeta_{\perp} \cos \delta + \zeta_{\perp}^2} - \frac{\tau_{\parallel}(1 - \zeta_{\parallel} \cos \delta)}{1 - 2\zeta_{\parallel} \cos \delta + \zeta_{\parallel}^2} \right]^2 + \left[\frac{\tau_{\perp} \zeta_{\perp} \sin \delta}{1 - 2\zeta_{\perp} \cos \delta + \zeta_{\perp}^2} - \frac{\tau_{\parallel} \zeta_{\parallel} \sin \delta}{1 - 2\zeta_{\parallel} \cos \delta + \zeta_{\parallel}^2} \right]^2 \right\} \quad (4)$$

Из (4) следует, что $k^{-1} = 0$ при $\theta = m\pi/2$; $m = 0$; $\pm 1 \dots$ Наибольшее светопропускание исследуемой системы из-за эффектов интерференции света наблюдается при $\theta = \pi/4 + m\pi/2$. Если $\theta \neq m\pi/2$ то контрастность имеет существенную зависимость от угла падения i . На рис.4 показана зависимость $k^{-1}(i)$ для СК-пластинки толщиной 250 мкм и коэффициентом рефракции $n = 2,5$ при $\theta = \pi/4$, которая качественно соответствует эксперименту.

Зависимость обратной контрастности от коэффициента рефракции для такой же пластинки приводится на рис.5. Период изменения $k^{-1}(n)$ хорошо соответствует экспериментальным данным на рис.2, и, следовательно, сам эффект является следствием температурной зависимости $n(T)$ [9].

Таким образом, наблюдаемые в когерентном свете аномалии обратной контрастности в ЦТСЛ 9/65/35 (осциллирующие зависимости $k^{-1}(T)$ и $k^{-1}(i)$ - рис.2,4) действительно объясняются эффектами интерференции света. Некоторое несоответствие между теорией и экспериментом (ср.рис.2 и рис.5, а также рис.4), очевидно, обусловлено тем, что сегнетокерамику ЦТСЛ 9/65/35 при $E=0$ нельзя представить как изотропный диэлектрик (существуют остаточные механические и электрические напряжения).

Появление минимумов на кривых $k^{-1}(E)$ (рис.3) можно объяснить одновременным влиянием процессов интерференции света, а также наличием эффекта дупреломления. Если при наклоне сегнетокерамической пластинки угол между падающим лучом и направлением внешнего электрического поля равен $\pi/2$ то фазовые сдвиги, вызванные интерференцией и внешним электрическим полем, вычитаются и зависимость $k^{-1}(E)$ имеет ми-



Р и с. 5. Теоретическая зависимость обратной контрастности от показателя преломления при $i = 0,12$ и $\theta = \pi/4$.

нимум (рис.3). Если наклон осуществляется в перпендикулярной плоскости, то фазовые сдвиги суммируются и образец приобретает дополнительный фон $k^{-1}(E)$.

Величина k^{-1} в минимумах (рис.2) только при температурах $T > 100^\circ \text{C}$ достигает уровня пропускания скрещенных поляризаторов ($k^{-1} \approx 10^{-6}$). При более низких температурах экспериментально наблюдается значительное увеличение фона деполаризационного света. Мы предполагаем, что это связано с дефектами и критическими флуктуациями в области размытого фазового перехода [10].

При углах падения $i < 0,05$ рад интерференция света практически не влияет на электрооптические свойства плоскопараллельной СК-пластинки (рис.3,4). Из расчетов и резуль-

татов экспериментальных исследований следует, что для точного определения электрооптических коэффициентов и получения максимальных значений коэффициента контрастности необходимо использовать плоскопараллельные образцы и направлять световой пучок перпендикулярно плоскости образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Land C.E., Thacher S.D., Haertling G.H. Electrooptic Ceramics. - Appl. Solid State Sci., 1974, vol.4, p.137-233.

2. Штернберг А.Р. Современное состояние в технологии получения, в исследовании и применении электрооптической сегнетокерамики (обзор). - В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика. Рига, 1977, с.5-104. (Изд. Латв. ун-та.)

3. Компанец И.Н. Управляемые транспаранты. - Зарубежн. радиоэлектр., 1977, № 4, с.46-76.

4. Laguna G.R. PLZT Linear Array Page Composer. - Ferroelectrics, 1976, vol.10, N 1-4, p.35-39.

5. Cutchen J.T. PLZT Thermal Flash Protective Goggles: Device Concepts and Constraints. - Abstracts of the International IEEE Symposium on Applications of Ferroelectrics. Minneapolis, 1979, p.60.

6. Сонин А.С., Василевская А.С. Электрооптические кристаллы. М., 1971. 326 с.

7. Джерард А., Берг Дж.М. Введение в матричную оптику. М., 1978.

8. Collett E. Analysis of the Interaction of Partially Polarized Light with Dielectric Plates. - Appl. Opt., 1972, vol.11, N 5, p.1184-1193. #

9. Burns G., Scott B.A. Index of Refraction in "Dirty" Displacive Ferroelectrics. - Solid State Com., 1973, vol.13, N 3, p.423-426.

10. Леванюк А.П., Осипов В.В., Сигов А.С., Собянин А.А. Изменение структуры дефектов и обусловленные ими аномалии свойств веществ вблизи точек фазового перехода. - Ж.экспер. и теорет. физ., 1979, т.76, вып.1, с.345-368.

Статья поступила 23 июня 1980 года.

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ ЦТСЛ

В.И. Димза

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Описываются зависимости аномального фотовольтаического эффекта от интенсивности и длины волны освещения, а также от температуры в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ. Зависимости темновой и фотопроводимости от температуры, вольтамперные характеристики темнового тока свидетельствуют о том, что ЦТСЛ следует рассматривать как сильно легированный и компенсированный полупроводник. Предполагается, что аномальный фотовольтаический эффект в ЦТСЛ обусловлен крупномасштабными флуктуациями потенциала, которые имеются в сильно легированном и компенсированном полупроводнике. Показано, что фоторефракция в отсутствие внешнего электрического поля в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ обусловлена в основном аномальным фотовольтаическим эффектом.

В в е д е н и е

Известно, что при однородном освещении поляризованных сегнетоэлектрических материалов в них возникает стационарный фототок короткого замыкания — фотовольтаический ток J_{pv} или на разомкнутых электродах образца появляется аномально большое (больше ширины запрещенной зоны) фотонапряжение U_{pv} [1,2].

В однородных сегнетоэлектриках аномальный фотовольтаический эффект (АФЭ) объясняется с помощью различных моделей [1-4], наиболее известной из которых является модель Гласса [1]. В модели Гласса возникновение J_{pv} объясняется, исходя из предположения об асимметричном возбуждении или рекомбинации носителей заряда на примесях. В неоднородных сегнетоэлектриках АФЭ может возникнуть дополнительно вследствие суммирования элементарных фото-э.д.с. на отдельных неоднородностях. В частности, АФЭ в некоторых сег-

нетоэлектриках связывается с неоднородным распределением примесей [5,6] и с неоднородностями на границах кристаллитов в керамических образцах [7].

Имеющиеся в литературе данные об АФЭ в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ противоречивы. Так, в [8] для объяснения АФЭ использована модель Гласса, а в [9] - модель Шануссо - Гласса [4], т.е. модели для однородных сегнетоэлектриков. В [7] АФЭ связывается с неоднородностями на границах кристаллитов.

Мишероном в [10] высказано предположение, что в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ фоторефракция в отсутствие внешнего поля может быть обусловлена АФЭ, однако количественная проверка связи АФЭ и фоторефракции для поляризованной ЦТСЛ не проведена.

В настоящей работе приводятся новые экспериментальные результаты об АФЭ и электропроводности в ЦТСЛ, позволяющие высказать предположение о механизме этих явлений.

Объекты и методика исследований

Исследовалась мелкозернистая (размер зерна ≈ 2 мкм) сегнетокерамика ЦТСЛ X/65/35 (цирконат-титанат свинца, модифицированный лантаном, 65/35 - отношение концентрации циркония к титану, X - концентрация лантана в атомарных процентах, X = 2-13, ат.%), изготовленная методом горячего прессования [11].

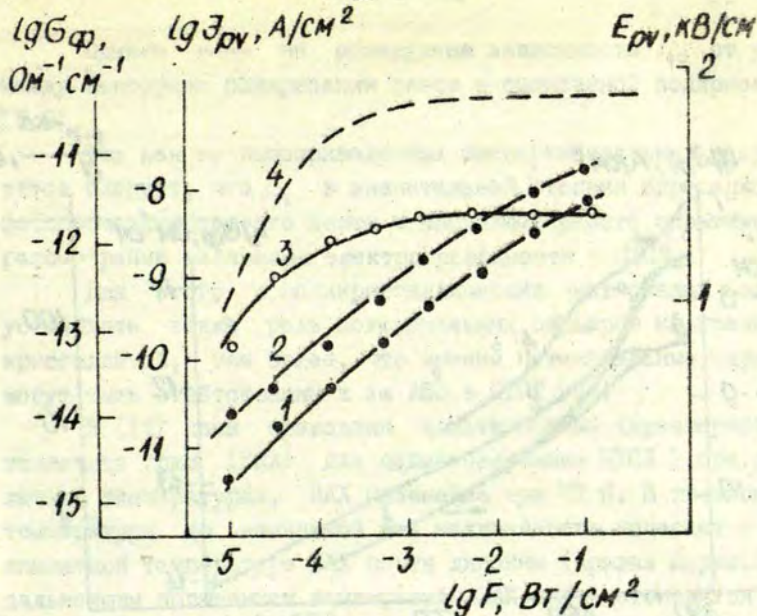
Определение темновой проводимости σ_T , фотопроводимости σ_{ϕ} , а также фотовольтаических токов J_{PV} и полей E_{PV} осуществлялось электрометром ЭДМ-05М или ВК2-16. Источником воздействующего излучения являлась ксеноновая лампа мощностью 3 кВт. Свет от лампы при помощи кинопроекционной аппаратуры КПП-1 фокусировался на входную щель монохроматора SPM-2. Пучок света от входной щели монохроматора при помощи кварцевых линз фокусировался на межэлектродную площадь образца (на керамический образец методом напыления в вакууме наносились с обеих сторон совмещенные планарные се-

ребряные электроды). При исследовании фотопроводимости и фотовольтаического эффекта освещалась вся межэлектродная площадь образца, а при исследовании фоторефракции освещалась ($\lambda = 400$ нм) только узкая полоса, перпендикулярная направлению поляризуемого поля. Изменения показателя преломления измерялись обычным поляризационно-оптическим методом при помощи сфокусированного (≈ 10 мкм) в центре освещенной полоски (ширина освещенной полоски 100 мкм, при ширине межэлектродного зазора 500 мкм) пучка He-Ne ($\lambda = 632$ нм) лазера ослабленной интенсивности F ($F \approx 10^{-5}$ Вт/см²). Мощность воздействующего излучения измерялась калориметрическим измерителем мощности КИМ-1. Интенсивность излучения регулировалась изменением ширины входной щели монохроматора и нейтральными светофильтрами. Измерения проводились в вакуумном криостате с терморегулятором, позволяющим изменять температуру от 77 до 700 К с точностью стабилизации 0,05 К.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

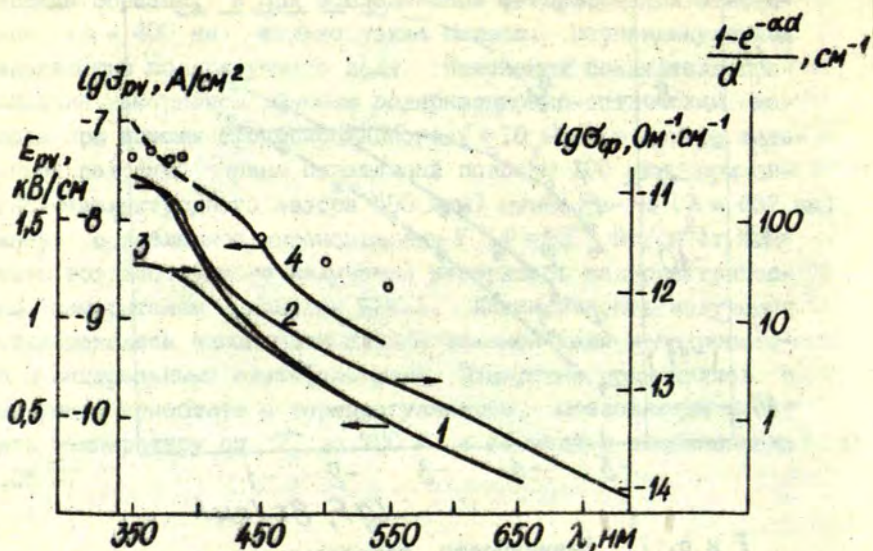
Люксамперные характеристики (ЛАХ) фотовольтаического тока и фотопроводимости являются нелинейными и хорошо коррелируют между собой (кривые 1 и 2 на рис.1). Показатели ЛАХ γ и β ($J_{pv} \sim F^\gamma$, $\sigma_\phi \sim F^\beta$) меньше единицы и с ростом F уменьшаются. Это не соответствует теоретическим представлениям об АФЭ, развитым в моделях Гласса [1], Шануссо - Гласса [4] и в модели фотоиндуцированных флуктуаций [2], где $J_{pv} \sim F$. Поле E_{pv} , возникающее при однородном освещении поляризованного образца в режиме разомкнутых электродов при $F < 10^{-3}$ Вт/см², пока $\sigma_T \geq \sigma_\phi$ с ростом F увеличивается, а при $F > 10^{-3}$ Вт/см², где $\sigma_T < \sigma_\phi$ зависимость $E_{pv}(F)$ насыщается (кривая 3 на рис.1). Такое поведение зависимости $E_{pv}(F)$ качественно хорошо согласуется с поведением зависимости, рассчитанной по выражению [1]:

$$E_{pv} = \frac{J_{pv}}{\sigma_T + \sigma_\phi} \quad (1)$$



Р и с. 1. Зависимости фотовольтаического тока J_{pv} (кривая 1), фотопроводимости σ_{ϕ} (кривая 2), фотовольтаического поля E_{pv} (кривая 3) и фотовольтаического поля, рассчитанного по выражению (1), (кривая 4), от интенсивности освещения для поляризованной сегнетокерамики ЦТСЛ 7. $T=20^{\circ}C$, $\lambda = 400$ нм.

Спектральные зависимости J_{pv} и σ_{ϕ} также аналогичны (кривые 1 и 2 на рис.2), при этом они обусловлены не только изменением коэффициента поглощения α . Действительно, с уменьшением длины волны величины J_{pv} и σ_{ϕ} увеличиваются несколько быстрее, чем величина $(1 - e^{-\alpha d})/d$, где d - толщина образца (кривая 3 на рис.2). E_{pv} с ростом λ уменьшается (показано кружочками на рис.2); такое поведение зависимости $E_{pv}(\lambda)$ в общем согласуется с поведением зависимости, рассчитанной по (1), (кривая 4 на рис.2).



Р и с. 2. Спектральные зависимости фотовольтаического тока J_{pv} (кривая 1), фотопроводимости σ_{ϕ} (кривая 2), величины $(1-e^{-\alpha d})/d$ (кривая 3), фотовольтаического поля E_{pv} (кружочки), фотовольтаического поля, рассчитанного по выражению (1), (кривая 4) для поляризованной сегнетокерамики ЦТСЛ 7. $T = 20^{\circ} C$. $F = 0,1 \text{ Вт/см}^2$.

Сходство ЛАХ и спектральных зависимостей J_{pv} и σ_{ϕ} указывает, очевидно, на то, что фотопроводимость и АФЭ в ЦТСЛ обусловлены одним и тем же механизмом, тогда как, согласно модели Гласса, они определяются различными причинами [1,2].

Кроме того, нами обнаружено, что температурные зависимости J_{pv} хорошо коррелируют с температурными зависимостями остаточной поляризации P . Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ от температуры $\sigma_{\phi}(T)$ слабее влияют на $J_{pv}(T)$.

Однако нами не обнаружена зависимость J_{py} от угла между векторами поляризации света и спонтанной поляризации [3,8].

Так как из вышеприведенных экспериментальных результатов следует, что J_{py} в значительной степени определяется фотопроводимостью, то далее в настоящей работе обратимся к рассмотрению механизма электропроводности в ЦТСЛ.

Для этого в поликристаллических материалах важно установить также роль потенциальных барьеров на границах кристаллитов, тем более, что именно потенциальные барьеры могут быть ответственны и за АФЭ в ЦТСЛ [7].

В [12] нами приведены вольтамперные характеристики темнового тока (ВАХ) для сегнетокерамики ЦТСЛ 7 при различных температурах. ВАХ нелинейна при 77 К. В повышении температуры до комнатной эта нелинейность исчезает и при комнатной температуре ВАХ почти линейны (кривая 2, рис.3). С дальнейшим повышением температуры ВАХ опять становятся нелинейными, причем чем выше температура, тем нелинейность становится более выраженной.

Согласно существующим представлениям о проводимости поликристаллических материалов, ВАХ можно разделить на три характерных отрезка [13]: 1) при условии $eU \ll \chi kT$ выполняется закон Ома (где χ - число потенциальных барьеров в образце в направлении приложенного поля, U - падение потенциала на образце); 2) при условии $\chi kT \leq eU \leq \chi \varphi$ закон Ома не выполняется (где φ - высота потенциального барьера); 3) при $\chi \varphi \ll eU$ опять выполняется закон Ома.

Если допустить, как это сделано в [7], что потенциальные барьеры существуют на границах кристаллитов, то для образцов толщиной 300 мкм и размерами кристаллитов 2 мкм - $\chi \approx 150$. ВАХ исследовались при температурах от 77 до 473 К, т.е. когда χkT меняется от 1,0 до 6,1 эВ, и в интервале напряжений от 4 до 10^3 В, т.е. когда eU находится в пределах от 4 до 10^3 эВ. Из этого можно заключить, что закон Ома выполняется в эксперименте вследствие выполнения неравенства $\chi \varphi \ll eU$, т.е. $\varphi \ll 0,026$ эВ. Следовательно,

влияние потенциальных барьеров на границах кристаллитов на процесс электропроводности пренебрежимо мало. Поэтому границы кристаллитов не могут обуславливать наблюдаемые большие фотовольтаические поля, и механизм, предложенный в [7] для объяснения АФЭ в ЦТСЛ, является маловероятным.

В [12] нами приведены также температурные зависимости темновой σ и фотопроводимости. На зависимости $\lg \sigma_T(1/T)$ можно выделить две характерные области: 1) высокотемпературную $T > 470$ К, где проводимость имеет постоянную энергию активации W , и 2) низкотемпературную $T < 250$ К, где температурная зависимость описывается законом Мотта [14].

Температурная зависимость фотопроводимости в ЦТСЛ при низких температурах почти аналогична $\lg \sigma_T(1/T)$, однако с повышением температуры рост фотопроводимости по сравнению с ростом темновой проводимости замедляется. Такое поведение темновой и фотопроводимости в рамках обычной зонной теории трудно объяснить. Мы считаем, что экспериментальные результаты по электропроводности можно интерпретировать в рамках теории сильно легированных и компенсированных (СЛК) полупроводников.

Основными дефектами в ЦТСЛ являются вакансии свинца и ионы лантана [15], которые выступают, соответственно, как акцепторы и доноры [16]. При концентрациях лантана $X_{\text{La}} = 2-13$ ат.%, и параметре элементарной ячейки примерно 4 \AA концентрация доноров достигает порядка 10^{21} см^{-3} . Почти того же порядка может достичь и концентрация вакансий свинца [15]. Столь большие концентрации дефектов обеспечивают выполнение условий, характерных для СЛК-полупроводников [17].

Особенности поведения носителей заряда в СЛК-полупроводнике рассматривают при помощи представления о "искривленных" зонах [17,18]. СЛК-полупроводник характеризуется "хвостами" плотности состояний $N(E)$, при этом $N(E) \neq 0$

* Темновая проводимость определяется в интервале напряжений, где выполняется закон Ома.

даже в середине запрещенной зоны [17]. Дискретные локальные уровни в "хвостах" могут быть обусловлены не только отдельными донорами или акцепторами, но также их скоплениями (кластерами) [17].

При достаточно низких температурах электропроводность в СЛК-полупроводнике обусловлена прыжками носителей заряда по дискретным уровням в интервале энергий kT около уровня Ферми [14,17]. Температурная зависимость прыжковой проводимости описывается законом Мотта [14], при этом закон Мотта выполняется также и в случае, когда прыжки совершаются поляронами [19,20]. В температурной области выполнения закона Мотта темновая проводимость в зависимости от электрического поля описывается выражением [21]:

$$\sigma(E) = \sigma_T \exp \left[\text{const} \left(\frac{eEl(T)}{kT} \right)^{1/2} \right], \quad (2)$$

где σ_T - омическая проводимость, $l(T)$ - длина прыжка. Мы считаем, что при $T < 250$ К в ЦТСЛ имеет место описанный выше механизм электропроводности.

При достаточно высоких температурах электропроводность проходит по уровню протекания. Температурная зависимость σ_T характеризуется постоянной энергией активации W , равной расстоянию от уровня Ферми до уровня протекания, т.е. $W = \varepsilon_1$. Однако если носителями заряда являются поляроны малого радиуса, то $W = \varepsilon_1 + E_n$, где E_n - энергия активации подвижности полярона. В этой области температур темновая проводимость в зависимости от электрического поля описывается выражением [22]:

$$\sigma(E) = \sigma_T \exp \left[\frac{(eEaV_0)^{1/2}}{kT} \right], \quad (3)$$

где σ_T - омическая проводимость, a и V_0 , соответственно, характерный масштаб и амплитуда потенциальных флуктуаций. Подобный механизм электропроводности, как мы считаем, реализуется и в ЦТСЛ. Для ЦТСЛ 7 при $T \geq 470$ К $\sigma_T(T)$ характеризуется постоянной энергией активации W , равной 1,5 эВ [12].

В СЛК-полупроводниках фотовозбужденные носители разделяются потенциальным рельефом [18] - электроны находятся в потенциальных ямах, а дырки - в потенциальных "горбах". Эффективность такого разделения определяется соотношением между временами жизни фотовозбужденных электронов и дырок τ_n и τ_p в однородном образце, с одной стороны, и характерным временем разделения τ_r , с другой стороны. Если τ_n и $\tau_p < \tau_r$, то доминирует обычная рекомбинация. Разделенные потенциальным рельефом электрон и дырка могут рекомбинировать только тогда, когда окажутся в одной точке пространства, т.е. преодолеют так называемый рекомбинационный барьер. Участвовать в процессе электропроводности могут лишь носители, которые возбуждены выше уровня протекания или просочились путем туннелирования через потенциальные барьеры. Подобный механизм фотопроводимости с учетом также эффектов экранирования неравновесными носителями потенциального рельефа рассмотрен в [18]. Предложенная этой теорией температурная зависимость фотопроводимости имеет вид, близкий к наблюдаемой в настоящей работе температурной зависимости для ЦТСЛ [12].

Следует отметить, что экспериментальные кривые (ВАХ, $\sigma_T(T)$, $\sigma_\Phi(T)$ для всех ЦТСЛ-составов $X = 2-13$ ат.%) существенно не меняются.

Таким образом, ЦТСЛ следует рассматривать как СЛК-полупроводник, который характеризуется наличием крупномасштабного потенциального рельефа. Последний, по-видимому, обуславливает АФЭ в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ. Такой механизм впервые был предложен в [6] для объяснения АФЭ в сегнетокерамике ЦТС.

Потенциальный рельеф можно представить в виде потенциала системы p-n- и n-p-переходов, на которых при освещении возникает фото-э.д.с. В обычных СЛК-полупроводниках благодаря эквивалентности противоположных направлений суммарная фото-э.д.с. по всему образцу при однородном освещении равна нулю. В сегнетоэлектрике-полупроводнике благодаря нелинейности p-p- и p-n-переходы становятся неэквива-

лентными, и появляется фото-э.д.с. Суммируя все n - p - и p - n -переходы по всему образцу, можно получить большие фото-напряжения.

Необходимо отметить также, что в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ X/65/35 в отсутствие внешнего электрического поля фоторефракция обусловлена АФЭ. Такое предположение было уже ранее высказано Мисероном [10], однако нами оно экспериментально доказано на сегнетокерамике ЦТСЛ 7/65/35. Используя выражение (1), по известным из эксперимента данным σ_T , σ_Φ и J_{PV} мы определили, что $E_{PV} = 1,42 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$. Кроме того, поле E_{sc} объемного заряда в освещенной полоске, обуславливающее величину фоторефракции (Δn) в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ 7/65/35 ($\Delta n = -1/2 n^3 r E_{sc}$, где r - линейный электрооптический коэффициент, n - коэффициент пропускания, Δn - дупреломление), по нашим данным, имеет величину $1,23 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$. Как видно, $E_{sc} \approx E_{PV}$, следовательно, фоторефракция в основном обусловлена АФЭ.

Выводы

1. Проведено параллельное исследование аномального фотовольтаического эффекта и фотопроводимости в зависимости от интенсивности и длины волны освещения в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ. Показано, что величина АФЭ определяется главным образом фотопроводимостью и остаточной поляризацией материала и не зависит от направления вектора поляризации света.

2. Полученные результаты об АФЭ для ЦТСЛ нельзя объяснить, исходя из положений известных теорий об АФЭ, разработанных для однородных сегнетоэлектриков.

3. Анализ вольтамперной характеристики темнового тока показывает, что границы кристаллитов существенно не влияют на процесс электропроводности и, следовательно, не могут обуславливать аномально большие фотонапряжения.

4. Экспериментальные результаты, полученные при исследовании совокупности явлений электропроводности (температурные зависимости темновой и фотопроводимости, люксамперные зависимости фотопроводимости, вольтамперные характеристики) дают основание рассматривать ЦТСЛ как сильно легированный и компенсированный полупроводник.

5. СЛК-полупроводник характеризуется крупномасштабными флуктуациями потенциала. Предполагается, что именно ими обусловлен АФЭ в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ.

6. Показано, что фоторефракция в отсутствие внешнего электрического поля в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ обусловлена аномальным фотовольтаическим эффектом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Glass A.M., Linde D.V., Auston D.H., Negrin T.J. Excited State Polarization, Bulk Photovoltaic Effect and the Photorefractive Effect in Electrically Polarized Media. - *Electronic Materials*, 1975, vol.4, N 5, p.915-943.
2. Фридкин В.М., Попов В.Н. Аномальный фотовольтаический эффект в сегнетоэлектриках. - *Успехи физ.наук*, 1978, т.126, вып.4, с.657-671.
3. Белиничер В.И., Стурман Б.И. Фононный механизм фогальванического эффекта в пьезоэлектриках. - *Физ.твердого тела*, 1978, т.20, вып.3, с.821-830.
4. Chanuzot G., Glass A.M. A Bulk Photovoltaic Effect Due to Electronphonon Coupling in Polar Crystals. - *Phys. Lett.*, 1976, vol.59A, N 5, p.405-407.
5. Guinzberg A.V., Kochev K.D., Kuzminov Yu.S., Volk T.I. Spectral Characteristics of the Photorefractive Effect in Barium-Strontium Niobate Crystals. - *Ferroelectrics*, 1978, vol.18, p.71-74.
6. Дожиков И.Н., Ждан А.Г., Ченский Е.В. Аномальный фотовольтаический эффект в сегнетоэлектрической керамике. - *Физ.твердого тела*, 1978, т.20, вып.4, с.1202-1206.
7. Brody P., Crowne F. Mechanism for the High Voltage Photovoltaic Effect in Ceramic. - *Ferroelectrics*. - *J.Electronic Materials*, 1975, vol.4, N 5, p.955-971.

8. Компанец И.Н., Соболев А.Г. Фотовольтаический эффект в ЦТСЛ-сегнетокерамике. - Физ. твердого тела, 1978, т.20, вып.12, с.3681-3683.

9. Micheron F. Dependence of the Photovoltaic Effect upon Polarization in Oxygen Octaetra Ferroelectrics. - Ferroelectrics, 1978, vol.21, p.607-609.

10. Rouchon J.U. Vergnolle M., Micheron F. Photoinduced Changes of Refractive Index in PLZT Ceramics. - Ferroelectrics, 1976, vol.11, p.389-392.

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

12. Димза В.И. Особенности точечных дефектов и механизма электропроводности в керамике ЦТСЛ. - В кн.: Физические явления в сегнетоэлектриках. Рига, 1979, с.107-130.

13. Гольдман Е.И., Гуляев И.В., Ждан А.Г., Сандомирский В.В. Полевые характеристики электропроводности полупроводниковых пленок, содержащих межгранульные барьеры. - Физ. и техн. полупроводников, 1976, т.10, вып.11, с.2089-2093.

14. Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1974. 472 с.

15. Holman R. The Defect Structure of 8/65/35 PLZT as Determined by Knudsen Effusion. - Ferroelectrics, 1976, vol.10, p.185-190.

16. Яфе В., Кук У., Яфе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М., 1974. 289 с.

17. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М., 1977. 872 с.

18. Трач Ю.Я. Фотопроводимость аморфного полупроводника в модели "искривленных зон". - Физ. и техн. полупроводников, 1975, т.9, вып.8, с.1071-1076.

19. Emin D. Phonon-Assisted Transition Rates. - Advances Phys., 1975, vol.24, N 3, p.307-347.

20. Koffyberg F.P. Semiconducting TiO-SiO Glasses (1): Electronic Conductivity. - J.Non-Cryst.Solids, 1977, vol.28, p.231-240.

21. Шкловский В.И. Неомическая прыжковая проводимость. - Физ. и техн. полупроводников, 1976, т.10, вып.8, с.1440-1448.

22. Шкловский В.И. Перколяционная электропроводность в сильных электрических полях. - Физ. и техн. полупроводников, 1979, т.13, вып.1, с.93-97.

Статья поступила 8 июля 1980 года.

О МЕХАНИЗМЕ МОРФОТРОПНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ С КИСЛОРОДНО-ОКТАЭДРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙВ.Я.Фридберг
НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

Появление морфотропной фазовой границы в некоторых системах сегнетоэлектрических твердых растворов связывается с нестабильностью кристаллической решетки этих растворов по отношению к "концентрационной" мягкой моде. Подчеркиваются наиболее существенные отличия морфотропного фазового перехода от обычного сегнетоэлектрического фазового перехода типа смещения. Используя модель ангармонического осциллятора теоретически обосновывается "концентрационный" закон Кюри - Вейсса и влияние температуры на концентрационную зависимость диэлектрической проницаемости. Показано, что теоретические выводы хорошо подтверждаются экспериментальными данными.

В имеющейся литературе нет четкого определения понятия морфотропного фазового перехода (МФП), хотя само явление морфотропии известно давно [1] и установлен так называемый "концентрационный" закон Кюри - Вейсса [2]. Поскольку МФП обычно исследуется при комнатных температурах, часто говорят о "морфотропной фазовой границе" (МФГ) - когда в определенном ряду соединений или твердых растворов при изовалентном замещении одного из ионов (компонентов) по мере изменения ионного радиуса нарушается наблюдаемый первоначально изоморфизм, т.е. когда дальнейшее изменение состава или соотношение концентраций компонентов приводит к изменению первоначальной симметрии кристаллической решетки. В то же время это явление, характерное для целого ряда твердых растворов, не имеет ничего общего с ограниченной взаимной растворимостью компонентов.

Изучение МФП в сегнетоэлектрических твердых растворах (СЭТР) имеет большое практическое значение хотя бы уже потому, что в концентрационной области МФП наблюдаются экстремальные значения ряда важных электрофизических характеристик [3]. В то же время наличие в некотором концентрационном ряду экстремума той или иной характеристики не определяет местоположения МФП. Как показали работы последнего времени, для этого необходимы тщательные структурные исследования [4].

Наиболее подробно изученной системой СЭТР, в которой наблюдается МФП, является $Pb(Zr,Ti)O_3$ (ЦТС). Здесь при всех температурах, ниже сегнетоэлектрического фазового перехода, вещество имеет структуру искаженного перовскита [3]. Определенные данные получены также о существовании МФП в системе $(Pb,Ba)Nb_2O_6$ (НЕС), в которой структура исходного состава $PbNb_2O_6$ принадлежит к типу тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы [5]. В последнее время МФП найдены в ряде более сложных систем с кислородно-октаэдрической структурой [6].

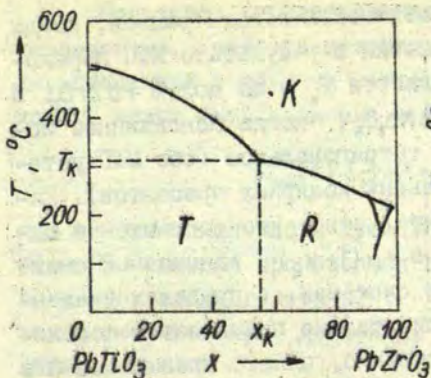
Характерно, что явление МФП в системе ЦТС получило довольно подробное описание в термодинамическом плане [7], однако трактовка проблемы с точки зрения микроскопического механизма практически отсутствует. Последнее обстоятельство оправдывает настоящую попытку провести анализ известных данных на "полумикроскопическом" уровне, основываясь на представлениях динамической теории стабильности кристаллической решетки [8], дополненной моделью ангармонического осциллятора [9,10], которая была нами развита для описания явлений, наблюдаемых в СЭТР со структурой типа перовскита [11]. В этих СЭТР фазовые переходы относятся к фазовым переходам типа смещения.

Подчеркивая наиболее существенное отличие МФП от обычного сегнетоэлектрического фазового перехода типа смещения, следует отметить, что первый из них - это такой фазовый переход, при котором температура в интервале нескольких сот градусов играет второстепенную роль, а реша-

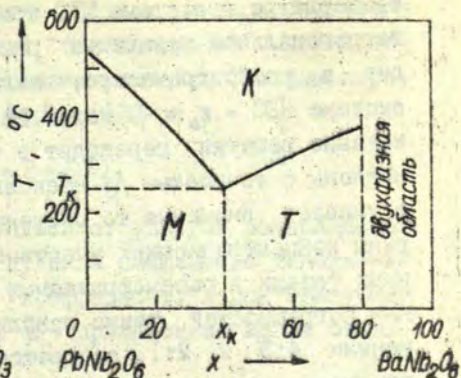
ищее значение имеет соотношение концентраций компонентов. С точки зрения динамической теории гелдушее взаимодействие в данном случае осуществляется между замещающим компонентом и остальными структурными элементами кристалла, в результате чего по мере изменения состава постепенно меняется баланс сил, определяющий частоту сегнетоактивной (мягкой) моды колебаний решетки. При определенном соотношении концентраций компонентов частота мягкой моды стремится к нулю и решетка приобретает другую симметрию. Эта "критическая" концентрация соответствует МЭГ, вблизи которой характер межатомных взаимодействий скачкообразно изменяется и поэтому существенно различны свойства фаз, лежащих по обе стороны фазовой границы. Межатомное взаимодействие при подходе к МЭГ столь интенсивно, что термическое движение вплоть до некоторой критической температуры T_k играет роль слабого фона.

Наличие МЭГ, которое характеризуется некоторым критическим соотношением концентраций компонентов $x_k : (1 - x_k)$, обнаруживается, в частности, в появлении особой точки (области) на концентрационной зависимости $T_c(x)$, где T_c - температура обычных сегнетоэлектрических фазовых переходов, в виде относительного минимума (для системы ЦТС - см.рис.1) или абсолютного минимума (для системы НЭС - см.рис.2). В работе [4]* установлено, что МЭП в рассматриваемых системах носит черты фазового перехода первого рода, а также показано, что температура в некоторой степени влияет на местоположение МЭГ и на ширину области сосуществования фаз при МЭП. Принципиально важно, что вблизи МЭГ при $T < T_k$ сосу-

* См. также наст. сб.: Фрейманис В.А. Связь диэлектрической проницаемости со структурой в области морфотропного фазового перехода в твердых растворах $Pb(Ti, Zr)O_3$ и $(Pb, Ba)Nb_2O_6$, с. 64; Кручан Я.Я., Фрейманис В.А. Рентгеноструктурные исследования морфотропного фазового перехода в $Pb(Ti, Zr)O_3$ при температурах выше комнатной, с. 56.



Р и с. 1. Фазовая диаграмма системы $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ по [12].



Р и с. 2. Фазовая диаграмма системы $(Pb_{1-x}Ba_x)Nb_2O_6$ по [5].

ществуют две, а при $T = T_K$ - три фазы. Указанное обстоятельство несколько усложняет определение МФГ, требуя, как уже было отмечено, тщательных структурных исследований.

В работе [4] предложен следующий, по нашему мнению, достаточно четкий критерий для определения МФГ. Граница отождествляется с соотношением концентраций компонентов, при котором объемы элементарных ячеек, соответствующие сосуществующим в области МФГ двум фазам, отличаются минимально или равны друг другу. Оказывается, что при этом соотношение объемных концентраций обеих фаз определяется соотношением чисел возможных равноправных направлений спонтанной поляризации, разрешенных симметрией фаз. В системе ЦТС соотношение объемов фаз на МФГ равно $V_{\text{ромбодр}} : V_{\text{тетр}} \approx 4:3$, а в системе НБС - $V_{\text{монокл}} : V_{\text{тетр}} \approx 2:1$. Как видно, преимущество в объеме имеет фаза с более низкой симметрией.

Существенно, что в явлениях МФГ концентрация одного из компонентов x или соотношение концентраций компонентов $x : (1-x)$ твердого раствора играет роль основного термодинамического параметра наравне с температурой T и давлением p . Как показывают экспериментальные данные, при комнатной

температуре в системе ЦТС критической концентрацией, когда тетрагональное искажение решетки в результате МЭП переходит в ромбоэдрическое, является $x_k \approx 55$ мол. % $PbZrO_3$. В системе НБС - $x_k \approx 40$ мол. % $BaNb_2O_6$, когда моноклиное искажение решетки переходит в тетрагональное (обе МЭГ установлены с точностью до нескольких молярных процентов). Заслуживает внимания то обстоятельство, что соотношение ширины концентрационных участков $x_k(1-x_k)$, занимаемых смежными фазами в рассматриваемых системах, в пределах указанных погрешностей также приблизительно подчиняется соотношениям 4:3 и 2:1, соответственно, однако преимущество в отношении ширины области в данном случае имеет фаза с более высокой симметрией.

Для теоретического анализа экспериментально установленных закономерностей в настоящей работе предлагается использовать модель ангармонического осциллятора, дополняющую хорошо известные представления о динамической неустойчивости кристаллической решетки [13]. Попытаемся применить эту модель для выяснения механизма МЭП, стараясь одновременно выявить различие между МЭП и обычным сегнетоэлектрическим фазовым переходом.

Подтверждение мысли о неустойчивости решеточных колебаний, наблюдаемых при МЭП, и плодотворности концепции мягкой моды мы находим в серии работ [14-16], в которых путем исследования комбинационных спектров рассеяния установлено "размягчение" низколежащей моды колебаний типа E (T0) в твердых растворах системы $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ с ростом x . В работе [15] показано, что, приближаясь к области МЭП, находящейся по данным этой работы при $x_k = 0,53 \pm 0,03$, квадрат частоты "концентрационной" мягкой моды стремится к нулю по линейному закону.

$$\omega_E^2(x) = \omega_E^2(0) (1 - x/x_k), \quad (I)$$

где $\omega_E^2(0) = 89 \text{ см}^{-1}$ - частота мягкой моды, соответствующая волновому вектору $\vec{q} \approx 0$, в $PbTiO_3$ при 23 °С.

Пользуясь представлениями модели ангармонического осциллятора, частота колебаний "температурной" мягкой моды, связанной с обычным сегнетоэлектрическим фазовым переходом, может быть записана в форме [10]

$$\omega_{\text{нм}}^2(T) = \frac{1}{m} (A - B + CT), \quad (2)$$

где A - линейная часть производной от упругой возвращающей силы, B - первая производная от силы смещающего диполь-дипольного взаимодействия, C - коэффициент, характеризующий вклад термического движения, m - приведенная масса осциллятора.

Из выражения (2) следует

$$\omega_{\text{нм}}^2(T) = \frac{C}{m} (T - T_0), \quad (3)$$

где

$$T_0 = \frac{B - A}{C}. \quad (4)$$

Выражение (2), в частности, говорит о том, что обычный фазовый переход, которому соответствует условие $\omega_{\text{нм}} \rightarrow 0$, наступает тогда, когда разность $A - B$ (для данного $x = \text{const}$ строго определена и в случае сегнетоэлектрического фазового перехода типа смещения всегда является отрицательной величиной) при понижении температуры компенсируется "ангармоническим" членом $CT > 0$, отражающим действие термического движения. Такое описание адекватно для всех сегнетоэлектрических фазовых переходов, отображенных на фазовых диаграммах рассматриваемых систем ЦТС (рис.1) и НЭС (рис.2) и происходящих при понижении температуры от $T > T_c$, с последующим фазовым переходом из парафазы в сегнетофазу. Изложенное относится ко всем $x = \text{const}$, кроме особой точки $x = x_k$, в которой, как отмечено, при $T = T_k$ сосуществуют три фазы.

Предпосылка существования морфотропного или концентрационного фазового перехода заключается в том, что каждая из рассматриваемых систем СЭТР при $T < T_c$ характеризу-

* Отметим, что T_0 - температура Кюри - Вейсса, которая на несколько градусов ниже T_c - температуры фазового перехода.

ется наличием "концентрационной" мягкой моды, частота которой определяется разностью $B-A$. Величина этой разности зависит от соотношения концентраций компонентов $x:(1-x)$ и, соответственно, $\omega_{\text{мм}}(x) \rightarrow 0$ при $x \rightarrow x_k$. Температура $T < T_c$ при любом $x = \text{const}$ практически не влияет на частоту "концентрационной" мягкой моды, так как $B-A > CT$. Согласно формуле (4), о характере изменения $B-A = f(x)$ можно судить по экспериментально фиксируемой зависимости $T_0(x)$ или $T_c(x)$, отраженной на диаграммах, учитывая, что коэффициент C в ряду СЭТФ обычно изменяется мало и монотонно [17]. Из диаграмм на рис.1 и рис.2 видно, что зависимость $T_c(x)$, а следовательно, также и $B-A = f(x)$ при $x \rightarrow x_k$ меняется монотонно. Вблизи МФГ изменяется характер взаимодействия структурных элементов и, естественно, за МФГ наблюдается другое поведение $T_c(x)$ и $B-A = f(x)$.

Поскольку МФП определяется постепенным уменьшением разности $B-A$, а термическое движение при $T < T_k$ играет роль малозначительного фона, можно применить весьма наглядные представления модели ангармонического осциллятора для описания МФП путем установления связи между $\omega_{\text{мм}}$ и x .

Проанализируем концентрационную зависимость величины $A(x)$ и $B(x)$ для системы ЦТС. Опыт показывает, что замена катиона, занимающего позицию внутри кислородного октаэдра, мало влияет на упругие свойства вещества [11], поэтому концентрационную зависимость величины $A(x)$, характеризующей упругую часть микромеханизма фазового перехода, можно считать слабо выраженной. Следовательно, если разность $B-A$ существенно изменяется, то это должно происходить главным образом за счет $B(x)$. Экспериментальные результаты работы [15], из которой взято выражение (1), позволяют предположить, что разность $B-A$ линейно зависит от x . Так как $A = \text{const}$, то, видимо,

$$B(x) = B(0) - B'(x), \quad (5)$$

где $B(0)$ - соответствующее значение для исходного компонента PbTiO_3 , а B' - константа. Физическая интерпретация (5) заключается в том, что по мере роста концентрации

$PbZrO_3$ силы диполь-дипольного взаимодействия ослабевают из-за различия поляризуемостей кислородных октаэдров, включающих ионы Ti и Zr . Одновременно уменьшается первоначальное тетрагональное искажение решетки, однако, видимо, растут внутренние напряжения в октаэдрах, связанные с тем, что радиус иона Zr больше радиуса иона Ti [1].

Выражение для частоты "концентрационной" мягкой моды может быть записано по аналогии с (2) (с учетом того, что $T < T_c, B-A > CT$, однако сохраняется $\omega_{mm}^2 > 0$ и все величины в скобках меняют знак):

$$\omega_{mm}^2(x, T) = \frac{1}{m} [B(0) - B'x - A - CT]. \quad (6)$$

В отличие от (2) здесь влияние изменения x значительно более существенно, чем влияние изменения T , поэтому (6) целесообразно представить в форме:

$$\omega_{mm}^2(x, T) = \frac{B'}{m} (x_k - x), \quad (7)$$

где $x_k = \frac{B(0) - A - CT}{B'}$. (8)

Отметим, что выражение (7) может быть записано также в форме (1):

$$\omega_{mm}^2(x, T) = \frac{B'x_k}{m} \left(1 - \frac{x}{x_k}\right) = \frac{B(0) - A - CT}{m} \left(1 - \frac{x}{x_k}\right) = \omega_{mm}^2(0, T) \left(1 - \frac{x}{x_k}\right) \quad (9)$$

где $\omega_{mm}^2(0, T)$ относится к исходному составу $PbTiO_3$ при $T < T_c$.

Аналогичное рассуждение можно провести и для системы⁹ НЕС, только с тем отличием, что, вероятно, здесь $A(x) \neq const$ и эту зависимость следует учитывать. Если она линейна, то качественная сторона результатов (6)-(9) сохранится.

На основании полученных выражений можно сделать некоторые выводы, допускающие экспериментальную проверку.

Выражение (7) отражает концентрационную зависимость частоты мягкой моды и, учитывая известное соотношение Лиддена - Сакса - Теллера (см., напр., [9, 10]), можно предсказать существование "концентрационного" закона Кюри - Вейсса для диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon(x) = \frac{\text{const}}{x_k - x} \quad (10)$$

Выполнение этого закона для системы ЦТС по обе стороны от "критической" концентрации $x = x_k$ (МФГ) установлено в работе [2] *.

На основании выражения (9) в его совокупности с соотношением Лиддена - Сакса - Теллера можно предсказать, что кривые $\varepsilon(x)$ при различных $T = \text{const}$ будут проходить при все более высоких значениях ε по мере повышения температуры, так как

$$\varepsilon(x, T) = \frac{\text{const}}{\omega_{\text{ММ}}^2(x, T)} = \frac{\text{const}}{[B(0) - A - CT](1 - x/x_k)} \quad (11)$$

Указанная закономерность для ЦТС действительно экспериментально обнаружена (см. работу [18]).

Выражение (8) в принципе предсказывает некоторое смещение МФГ с изменением температуры, однако при сравнении с экспериментальными данными здесь необходимо проявить осторожность. Дело в том, что модель ангармонического осциллятора не учитывает симметричных особенностей той или иной фазы, а только описывает поведение частоты мягкой моды при $x \rightarrow x_k$. В то же время, исходя из весьма общих термодинамических соображений, можно утверждать, что понижение температуры $T < T_k$ должно стабилизировать фазу с более низкой симметрией и поэтому сдвигать МФГ в сторону области с более высокой симметрией. Именно это положение подтверждается экспериментальными данными, согласно которым для ЦТС при охлаждении ниже T_k на ~ 300 °C ширина тетрагональной области уменьшается на ~ 2 мол. % PbZrO_3 **.

В заключение отметим, что предложенный выше подход может претендовать только на весьма общее и схематичное

* См. также наст. сб.: Фрейманис В.А.. Цит. работа; Кручан Я.Я., Фрейманис В.Я. Цит. работа,

** Там же.

описание механизма МЭП, хотя и на этом пути, как видим, удается найти объяснение некоторых наблюдаемых явлений. Необходимо иметь в виду, что реальная картина МЭП, по крайней мере для системы ЦТС, значительно сложнее. Так, в частности, из данных, полученных в работе 16, следует, что в тетрагональной области при $x \rightarrow x_c$ "концентрационная" мягкая мода, видимо, расщепляется на две ветви, при этом поведение одной из них характерно для фазового перехода первого рода. Возможно, что этим объясняется возникновение нескольких максимумов $\epsilon(x)$ в области МЭГ [19]. Некоторые неучтенные особенности в системе ЦТС имеют также обычные сегнетоэлектрические фазовые переходы - при переходе из кубической фазы в тетрагональную [21] и из кубической фазы в ромбоэдрическую [22].

Автор благодарит Я.Я.Кручана и В.А.Фрейманиса за побуждение заняться проблемой МЭП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М., 1960. 357 с.

2. Стольпин Ю.Э., Исупов В.А. Исследование пьезоэлектрических свойств сегнетокерамики, содержащей титанат и цирконат свинца. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1969, т.33, № 7, с.1184-1187.

3. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М., 1974. 288 с.

4. Фрейманис В.А. Некоторые общие закономерности изменения структуры твердых растворов $Pb(Ti, Zr)O_3$ и $(Pb, Ba)Nb_2O_6$ в зависимости от состава в двухфазной области и вблизи нее. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук, 1980, № 3, с.74-78.

5. Francoube M.N. The Relation Between Structure and Ferroelectricity in Lead Barium and Barium Strontium Niobate. - Acta Crystallogr., 1960 vol.13, p.131-140.

6. Куприянов М.Ф., Жаворонко Г.П., Шилкина Л.А., Панич А.Е. Морфотропные фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах. - Неорганические материалы, 1979, т.15, № 5, с.861-864.

7. Исупов В.А. Особенности сосуществования тетрагональной и ромбоэдрической фаз в пьезокерамике на основе $PbTiO_3$ и $PbZrO_3$. - Физ. твердого тела, 1976, т.18, вып.4, с.921-926; Исупов В.А. Термодинамический анализ фазовых переходов в перовскитовых сегнетоэлектриках. - Физ. твердого тела, 1977, т.19, вып.5, с.1347-1353.

8. Cochran W. Crystal Stability and the Theory of Ferroelectricity. - *Advances Phys.*, 1960, vol.9, p.387-423.

9. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н. Пасынков В.Е., Шур М.Ф. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971. 476 с.

10. Блинец Р., Жемш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., 1976. 398 с.

11. Фрицберг В.Я. Физические явления в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1977, № 2, с.6-27.

12. Sawaguchi E. Ferroelectricity Versus Antiferroelectricity in the Solid Solution $PbZrO_3$ and $PbTiO_3$. - *J. Phys. Soc. Japan*, 1953, vol.8, № 5, p.615-629.

13. Фрицберг В.Я. Исследование нелинейности поляризации вблизи фазового перехода у перовскитовых сегнетоэлектриков на модели ангармонического осциллятора. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, 1971, с.7-21.

14. Burns G., Scott B.A. Raman Spectra of Polycrystalline Solids; Application to the $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ System. - *Phys. Rev. Lett.*, 1970, vol.25, № 17, p.1191-1194.

15. Pinczuk A. Soft Optical Phonons and the Morphotropic Phase Transition of the $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ System. - *Solid State Commun.*, 1973, vol.12, p.1035-1038.

16. Banerle D., Jacoby Y., Richter W. Soft Mode Behavior in $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$. - *Solid State Commun.*, 1974, vol.14, p.1137-1139.

17. Брок А.Я., Тункун Э.А. Модель ангармонического осциллятора для характеристики мягкой моды колебаний сегнетоэлектрических твердых растворов. - В кн.: Учен. зап. Латв. ун-та, 1975, т.235, с.117-130.

18. Hanh L., Uchino K., Nomura S. On the Phenomena of Morphotropic Tetragonal - Rhombohedral Phase Boundary in the Ferroelectric Ceramic. - *Jap. J. Appl. Phys.*, 1978, vol.17, № 4, p.637-641.

19. Фрейманис В.А., Кручан Я.Я. Двухфазность и аномалии электрофизических свойств твердых растворов цирконата-титаната свинца. - В кн.: Физические явления в сегнетоэлектриках. Рига, 1979, с.140-148.

20. Медовой А.И., Попов В.М. Исследование концентрационной зависимости диэлектрической проницаемости твердых растворов на основе цирконата и титаната свинца вблизи морфотропного перехода. - В кн.: Керамические конденсаторные, пьезо- и сегнетоэлектрические материалы. Рига, 1980, с.39.

21. Merlin R., Sanjurjo J.A., Pinczuk A. Coupled Mode Behavior of the Soft E(TO) Phonon of $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$. - Solid State Commun., 1975, vol.16, p.931-935.

22. Banerle D., Clorke R., Martin T.P. The Ferroelectric-Paraelectric Phase Transition in $PbTi_{1-x}Zr_xO_3$. - Phys.status solidi,b, 1975, vol.71, p.K173-176.

Статья поступила 17 ноября 1980 года.

РЕНТЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОТРОПНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В $Pb(Ti,Zr)O_3$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ КОМНАТНОЙ

Я.А.Кручан, В.А.Фрейманис
Физико-математический факультет ЛГУ им.Петра Стучки

Определены температурные зависимости фазового состава и параметров кристаллической решетки фаз, существующих совместно или отдельно в области морфотропного перехода. Установлено, что переход ромбоэдрической фазы в тетрагональную или наоборот является фазовым переходом первого рода. Приводится ориентировочный участок фазовой диаграммы для твердого раствора $PbTiO_3 - PbZrO_3$ в области морфотропного перехода.

Цирконат-титанат свинца $Pb(Ti,Zr)O_3$ является наиболее изученной системой сегнетоэлектрических твердых растворов, в которой наблюдается морфотропный фазовый переход (МФП). Некоторое время после открытия морфотропии в $PbTi_{1-x}Zr_xO_3$ считалось, что при определенном значении $x = x_0$ происходит резкое изменение симметрии кристаллической решетки сегнетоэлектрической фазы с тетрагональной (при $x < x_0$) на ромбоэдрическую (при $x > x_0$). Концентрация $x = x_0$ получила название морфотропной фазовой границы (МФГ). По первоначальным данным при комнатной температуре $x_0 = 0,52-0,55$ [1,2]. Дальнейшие исследования показали, что в некотором интервале концентраций вблизи x_0 одновременно сосуществуют обе сегнетоэлектрические фазы [3,4,5], т.е. концентрационный (морфотропный) фазовый переход является не четким, а размытым. В связи с этим понятие МФГ потеряло свой прежний конкретный смысл. Недавно в [6] был сформулирован критерий для определения МФГ, исходя из сравнения структурных характеристик фаз, сосуществующих в области фазового перехода. Согласно этому критерию, МФГ отождествляется с таким

соотношением компонентов, при котором объемы элементарной ячейки кристаллической решетки сосуществующих фаз отличаются минимально или равны друг другу. Оказывается, что при этом (в цирконате-титанате свинца при $x = 0,55$) отношение объемов обеих фаз равно отношению чисел возможных равноправных направлений спонтанной поляризации разрешенных симметрией фаз. В цирконате-титанате свинца отношение объемов ромбоэдрической и тетрагональной фаз на МЭГ приблизительно равно 4:3 [5,6].

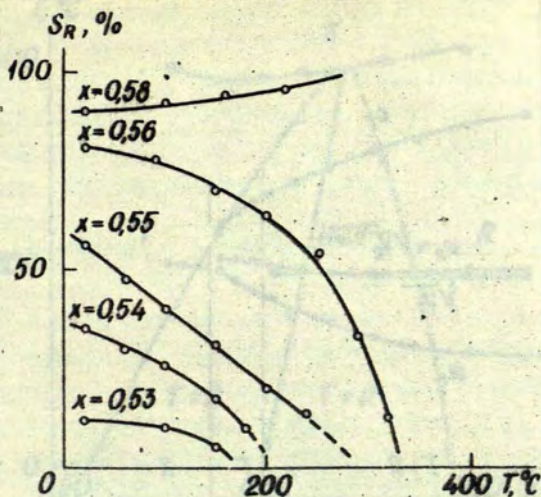
Несмотря на то, что МЭП в цирконате-титанате свинца в настоящее время получил довольно подробное термодинамическое описание и можно насчитать более десятка экспериментальных работ, посвященных его исследованию, в целом изучение МЭП еще находится в начальной стадии. Следует отметить, что почти все экспериментальные исследования МЭП до сих пор проводились при комнатной температуре. Для более глубокого понимания природы МЭП необходимы исследования при более высоких температурах. В настоящей работе принята попытка в некоторой мере ликвидировать пробел в этой области исследований. Целью работы являлось изучение структурных характеристики твердых растворов $Pb(Ti,Zr)O_3$ в области МЭП при температурах выше комнатной. Мы старались определить температурную зависимость МЭГ и ширину двухфазного интервала и проверить, как при различных температурах выполняется закономерность для соотношения объемов сосуществующих фаз на МЭГ, установленная для ряда систем твердых растворов при комнатной температуре [5,6,7,8].

Были использованы керамические образцы, изготовленные по методике, описанной в [5]. Дифрактометрические данные, полученные на ДРОН-0,5 просчетом по точкам, обрабатывали на ЭВМ по методике, описанной в [9]. Определяли параметры кристаллической решетки фаз (как при их отдельном, так и совместном существовании) и концентрации фаз. Для обеспечения термодинамического равновесия образцы перед началом измерений выдерживали около 3 часов при температуре, на несколько градусов превышающей температуру Кюри,

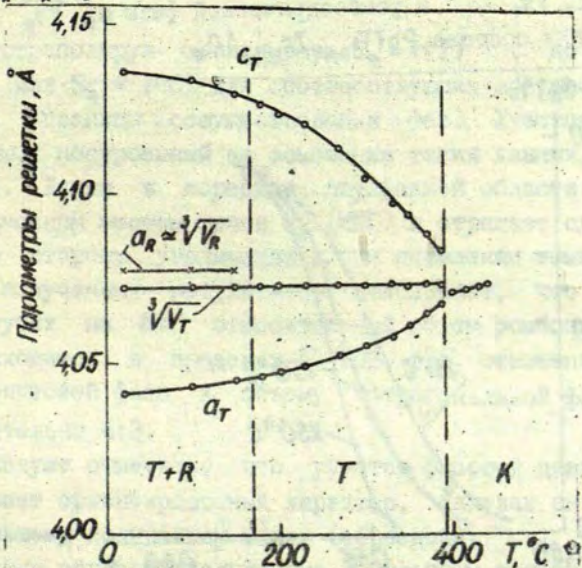
потом медленно охлаждали (со скоростью около 5 град/час) с соответствующими выдержками при определенных температурах на время получения измерений.

Исследования показали, что с изменением температуры ниже температуры Кюри в области МФП происходит изменение фазового состава. На рис.1 изображены температурные зависимости объемной концентрации ромбоэдрической фазы S_R для ряда исследованных образцов. Видно, что для образцов с $x \leq 0,56$ при повышении температуры концентрация ромбоэдрической фазы уменьшается, а для образцов с $x = 0,58$ - увеличивается. На рис.2 показана температурная зависимость параметров решетки фаз для образца с $x = 0,53$ (отметим, что для этого состава $x \ll x_0$ при комнатной температуре). Как видно, вплоть до исчезновения ромбоэдрической фазы (при температуре 180 °C) сохраняется определенная разность между объемами элементарной ячейки тетрагональной и ромбоэдрической фаз. Это означает, что при фазовом переходе с изменением ромбоэдрической симметрии на тетрагональную или наоборот происходит скачкообразное изменение удельных объемов фаз, т.е. фазовый переход первого рода. Несколько иная зависимость объемов элементарной ячейки фаз наблюдается для образцов с $x \geq 0,56$. Для примера на рис.3 представлены температурные зависимости структурных характеристик для образца с $x = 0,56$. Осуществование фаз в этом образце наблюдается до температуры около 320 °C, однако объемы элементарных ячеек становятся одинаковыми (в пределах ошибки эксперимента) при температуре около 250 °C. Следовательно, при 250 °C состав с $x = 0,56$ находится на МФГ, т.е. при повышении температуры МФГ смещается в сторону увеличения x .

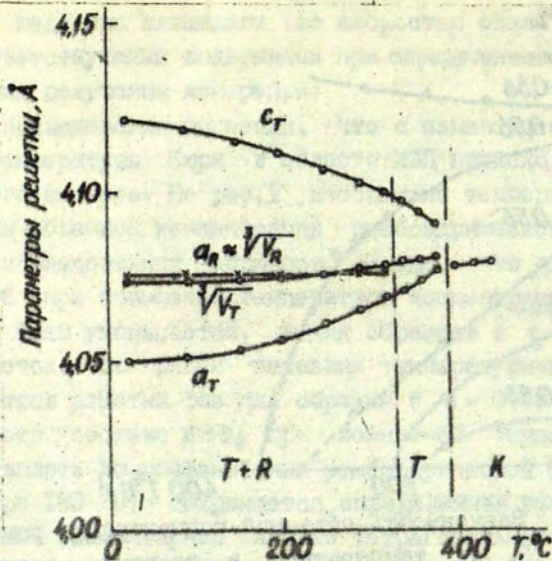
Исходя из температурных зависимостей $S_R = f(T)$ в исследованных образцах, построены концентрационные зависимости величины S_R при фиксированных постоянных температурах (рис.4). Из этих зависимостей видно, что при повышении температуры двухфазная область сужается.



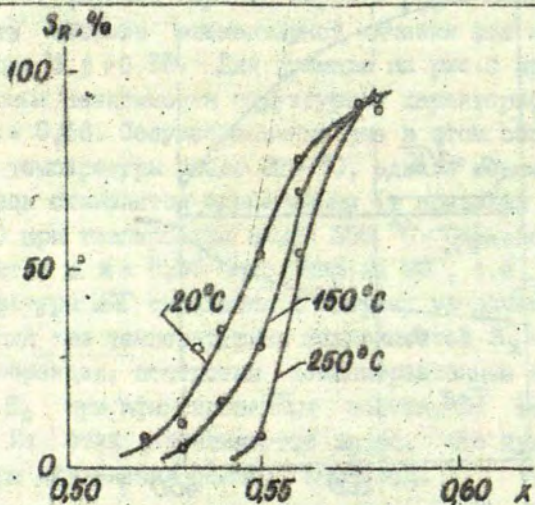
Р и с. 1. Зависимость объемной концентрации ромбоэдрической фазы S_R от температуры в твердых растворах $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$. ($x = 0,53; 0,54; 0,55; 0,56; 0,58$).



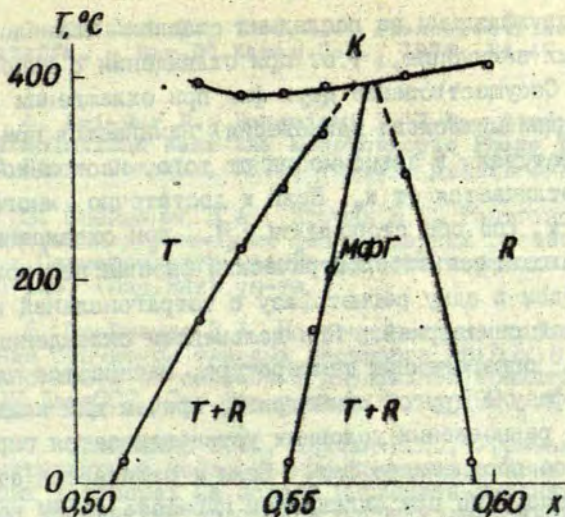
Р и с. 2. Зависимость параметров решетки тетрагональной фазы a_T , c_T , $\sqrt[3]{V_T}$ и ромбоэдрической фазы a_R , $\sqrt[3]{V_R}$ от температуры для состава $Pb(Ti_{0,47}Zr_{0,53})O_3$.



Р и с. 3. Зависимость параметров решетки тетрагональной фазы $a_T, c_T, \sqrt{V_T}$ и ромбоэдрической фазы $a_R, \sqrt{V_R}$ от температуры для состава $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,44}\text{Zr}_{0,56})\text{O}_3$.



Р и с. 4. Зависимость объемной концентрации ромбоэдрической фазы S_R от x при различных температурах для твердых растворов $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$.



Р и с. 5. Участок фазовой диаграммы для твердого раствора $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$.

Экстраполируя зависимость $S_R = f(T)$ до значений $S_R = 0\%$ или $S_R = 100\%$ для соответствующих составов, можно получить границы сосуществования фаз. Участок фазовой диаграммы, построенный на основании таких данных, показан на рис.5. Линия в середине двухфазной области является геометрическим местом точек x_0 (МФГ) и отражает сдвиг этих точек в сторону увеличения x при повышении температуры. Анализ полученных результатов показывает, что при всех температурах на МФГ относительный объем ромбоэдрической фазы находится в пределах 50-60%, т.е. отношение объема ромбоэдрической фазы к объему тетрагональной фазы равно приблизительно 4:3.

Следует отметить, что участок фазовой диаграммы на рис.5 имеет ориентировочный характер, так как он построен по небольшому количеству точек (образцов).

Таким образом полученные результаты показывают, что твердые растворы $Pb(Ti,Zr)O_3$ соответствующего состава ста-

новятся двухфазными на последних стадиях технологического процесса их получения, т.е. при охлаждении с высоких температур. Сосуществование двух фаз при охлаждении (в условиях термодинамического равновесия) начинается при различных температурах в зависимости от того, насколько концентрация x отличается от x_0 . Если x достаточно много отличается от x_0 (по обе стороны от x_0), при охлаждении парафазы происходит сегнетоэлектрический фазовый переход с полным переходом в одну сегнетофазу с тетрагональной или ромбоэдрической симметрией. При дальнейшем охлаждении, когда достигнута определенная температура, начинается частичный переход в фазу с другой симметрией, причем для каждой температуры в равновесных условиях устанавливается определенное объемное соотношение фаз. Если x отличается от x_0 достаточно мало, то при охлаждении парафаза сразу переходит в двухфазную смесь при температуре, близкой к температуре Кюри. При этом в некоторой области на фазовой диаграмме, по-видимому, будут сосуществовать три фазы (тройная область).

Точно установить ход линий на фазовой диаграмме вблизи тройной области не удастся, так как параметры решетки всех трех фаз (кубической, тетрагональной и ромбоэдрической) недостаточно отличаются, поэтому соответствующие дифракционные линии трудно разделить.

Авторы благодарят В.Я.Фрицберга за проявленный интерес к настоящей работе и ценные замечания.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Sawaguchi E. Ferroelectricity Versus Antiferroelectricity in the Solid Solutions of $PbZrO_3$ and $PbTiO_3$. - J.Phys.Soc.Japan, 1953, vol.8, N 5, p.615-629.

2. Яaffe Б., Кук У., Яaffe Г. Пьезоэлектрическая керамика. М., 1974. 288 с.

3. Petzsch K., Topf K.J. Piezoelektrische keramische Werkstoffe. - Ber.Dt.Keram.Ges., 1970, Bd.47, H.10, S.681-686.

4. Ari-Gur P., Benguigui L. X-Ray Study of the PZT Solid Solutions Near the Morphotropic Phase Transition. - Solid State Commun., 1974, vol.15, p.1077-1079.

5. Фрейманис В.А., Кручан Я.Я. Рентгеноструктурные исследования двухморфных фаз в твердых растворах $Pb(Ti,Zr)O_3$. В кн.: Сегнетоэлектрические фазовые переходы. Рига, 1978, с.115-126. (Изд.Латв.ун-та.)

6. Фрейманис В.А. Некоторые общие закономерности изменения структуры твердых растворов $Pb(Ti,Zr)O_3$ и $(PbBa)Nb_2O_6$ в зависимости от состава в двухфазной области и вблизи нее. Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук, 1980, № 3, с.74-78.

7. Фрейманис В.А., Кручан Я.Я., Угрюмова М.А. Рентгеноструктурные исследования сосуществования двух фаз в твердых растворах на основе цирконата-титаната свинца. - В кн.: Физические явления в сегнетоэлектриках. Рига, 1979, с.131-139. (Изд.Латв.ун-та.)

8. Фрейманис В.А., Кручан Я.Я. Двухфазность и аномалия электрофизических свойств твердых растворов цирконата-титаната свинца. - В кн.: Физические явления в сегнетоэлектриках. Рига, 1979, с.140-148. (Изд.Латв.ун-та.)

9. 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. Рига, 1971 с.131-137.

Статья поступила 25 марта 1980 года.

СВЯЗЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ СО СТРУКТУРОЙ
 В ОБЛАСТИ МОРФОТРОПНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
 В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Pb(Ti,Zr)O_3$ И $(Pb,Ba)Nb_2O_6$

В.А.Фрейдманис

Физико-математический факультет ЛГУ им.Петра Стучки

Установлена линейная концентрационная зависимость обратной диэлектрической проницаемости $1/\epsilon$ в однофазных твердых растворах вблизи морфотропного фазового перехода. Обнаружены два максимума ϵ в двухфазной области для $Pb(Ti,Zr)O_3$. Предлагается модель для объяснения возникновения двух максимумов.

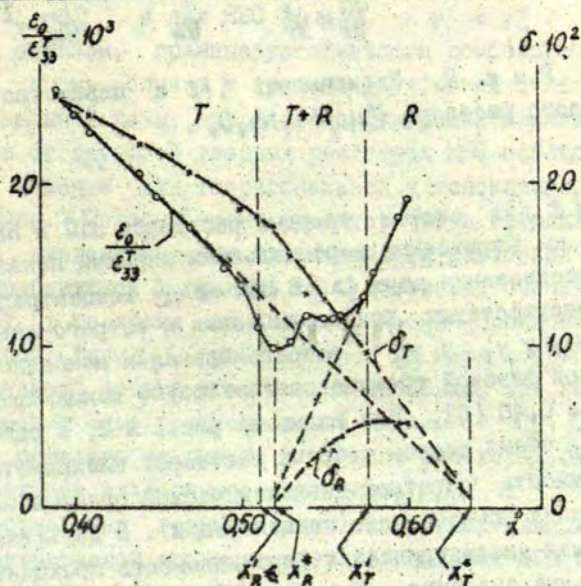
По многочисленным источникам известно, что в сегнетоэлектрических твердых растворах систем $Pb(Ti,Zr)O_3$ (ЦТС) и $(Pb,Ba)Nb_2O_6$ (НБС) в области морфотропного фазового перехода (МФП) наблюдаются экстремальные значения для электрофизических характеристик, в частности, максимум диэлектрической проницаемости вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ). Однако недавно появились сообщения [1,2] о том, что в твердых растворах на основе ЦТС, кроме одного максимума диэлектрической проницаемости вблизи МФГ, появляется второй - в другой области концентрации компонентов. Интересно отметить, что те же системы твердых растворов изучались и ранее, но о наличии двух максимумов не сообщалось. По-видимому, ранее при исследовании соответствующих твердых растворов либо изучался недостаточно широкий, не охватывающий обе аномальные области интервал концентраций, либо второй максимум не признавался "законным", так как он обнаруживается не во всех случаях.

В этой связи возникает ряд вопросов, на которые попытаемся дать ответ. Во-первых, до сих пор не ясно, почему два максимума в области МФП наблюдаются не во всех систе-

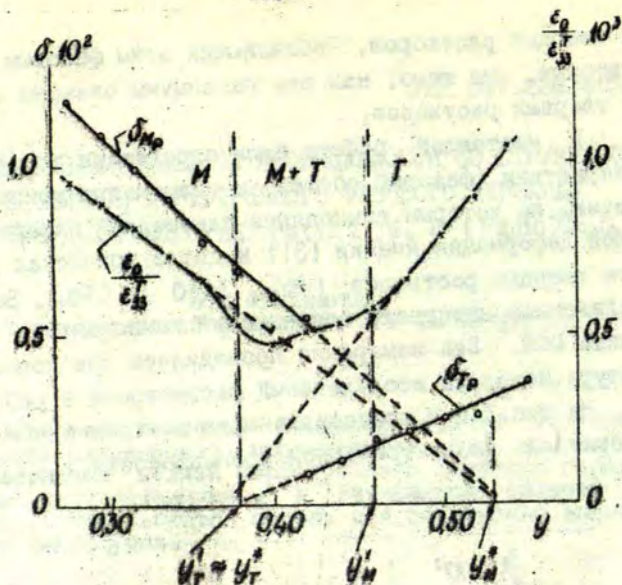
мах твердых растворов, обладающих этим фазовым переходом. Во-вторых, не ясно, как эти максимумы связаны со структурой твердых растворов.

В настоящей работе были определены структурные характеристики (фазовый состав и параметры кристаллической решетки, по которым вычислялся однородный параметр δ спонтанной деформации ячейки [3]) и диэлектрическая проницаемость твердых растворов $(\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ и $(\text{Pb}_{1-y}\text{Ba}_y)\text{Nb}_2\text{O}_6$ в определенном интервале соотношений компонентов, включающем область МФП. Все измерения проводились при комнатной температуре. Методика исследований рассмотрена в работах [4,5].

На рис. 1 и 2 представлены концентрационные зависимости обратной диэлектрической проницаемости $\epsilon_0 / \epsilon_{33}^T$ и пара-



Р и с. 1. Зависимость $1/\epsilon$ и параметра δ от x для твердого раствора $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$.



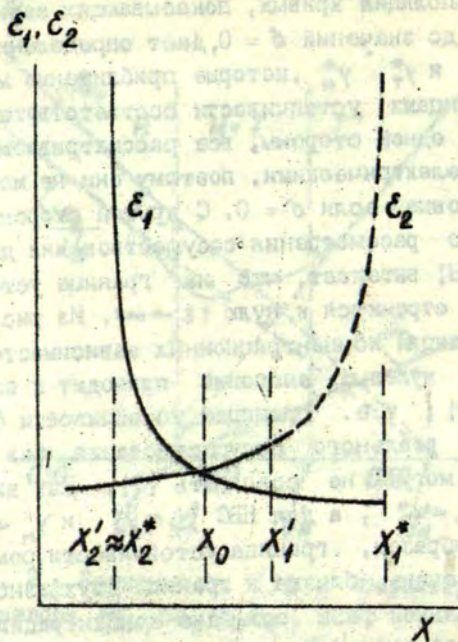
Р и с. 2. Зависимость $1/\epsilon$ и параметра β от y для твердого раствора $Pb_{1-y}Ba_yNb_2O_8$.

метра β для систем твердых растворов ЦТС и НЕС, соответственно. Штриховыми вертикальными линиями показана область сосуществования двух фаз. В ЦТС между концентрациями x_T^I и x_T^II сосуществуют ромбоэдрическая и тетрагональная фазы, в НЕС между y_T^I и y_M^I - тетрагональная и моноклинная. Морфотропной фазовой границе соответствуют концентрации $x_0 = 0,55$ и $y_0 = 0,40$ [6]. Как видно из рис. 1 и 2, в однофазных областях обеих систем твердых растворов наблюдается линейная зависимость обратной диэлектрической проницаемости от соотношения компонентов (концентраций). В двухфазной области обратная диэлектрическая проницаемость проходит через минимальные значения, причем в ЦТС наблюдаются два минимума (два максимума диэлектрической проницаемости), а в НЕС - только один.

Экстраполяция кривых, показывающих зависимости $\delta = f(x)$ или $\delta = f(y)$ до значений $\delta = 0$, дает определенные концентрации x_R^* , x_T^* и y_T^* , y_M^* , которые приближенно можно отождествить с границами устойчивости соответствующих фаз. Действительно, с одной стороны, все рассматриваемые фазы являются сегнетоэлектрическими, поэтому они не могут существовать как таковые, если $\delta = 0$. С другой стороны, из термодинамического рассмотрения сосуществования двух фаз в области МЭП [8] вытекает, что на границе устойчивости фаз величина $1/\epsilon$ стремится к нулю ($\epsilon \rightarrow \infty$). Из рис. 1 и 2 видно, что экстраполяция концентрационных зависимостей величин δ и $\epsilon_0/\epsilon_{33}^T$ до нулевых значений приводит к одним и тем же значениям $x(y)$, т.е. границам устойчивости фаз. Отметим, что границы реального сосуществования фаз и границы их устойчивости могут не совпадать [7]. Как видно, для ЦТС $x_R^1 < x_R^*$ и $x_T^1 < x_T^*$, а для НЭС $y_T^1 \approx y_T^*$ и $y_M^1 < y_M^*$.

Таким образом, граница устойчивости ромбоэдрической фазы в ЦТС очень близка к границе двухфазной области, а для тетрагональной фазы эти две концентрации значительно удалены одна от другой. В твердых растворах НЭС наблюдается аналогичное явление для тетрагональной и моноклинной фаз, соответственно. Поэтому можно ожидать, что в твердых растворах ЦТС диэлектрическая проницаемость ромбоэдрической фазы ϵ_R , приближаясь к границе x_R^1 , достигает очень больших значений, в то время как диэлектрическая проницаемость тетрагональной фазы ϵ_T , увеличиваясь по мере возрастания x , "не успевает" достигнуть больших значений, так как эта фаза заканчивает свое существование далеко от x_T^* . Схематически это показано на рис. 3. В твердых растворах системы НЭС можно ожидать аналогичное поведение.

Для объяснения возникновения экспериментальных значений диэлектрической проницаемости в области МЭП будем исходить из того, что свойства двухфазных твердых растворов определяются свойствами каждой из фаз и концентрациями фаз. Как уже ранее отмечалось, экстремальные значения диэлектрической проницаемости всегда наблюдаются в двухфазной области.



Р и с. 3. Предполагаемое изменение диэлектрической проницаемости тетрагональной и ромбоэдрической фаз (ϵ_T и ϵ_R) в двухфазной области.

Пример: для вычисления диэлектрической проницаемости двухфазной смеси формулу Лихтенэкера $\epsilon_k = \epsilon_1^{s_1} \epsilon_2^{s_2}$, где ϵ_1, ϵ_2 - диэлектрические проницаемости фаз, s_1, s_2 - объемные концентрации фаз, можно выявить вид функции $\epsilon_k = f(x)$ при заданных $s_1 = f(x)$ и $s_2 = f(x)$. Анализ показывает, что если $s = f(x)$ имеет вид, как это установлено в [6], функция $\epsilon_k = f(x)$ в общем случае может иметь три максимума. Первый может находиться вблизи $x_R^*(y_T^*)$, второй - вблизи МЭГ и третий - при $x_T^*(y_M^*)$. В случае некоторой симметрии функций $\epsilon_1 = f(x)$, $\epsilon_2 = f(x)$ относительно МЭГ может по-

явиться только один размытый максимум. Экспериментальное обнаружение этих максимумов зависит от того, насколько далеко удалены экстремумы ϵ_1 и ϵ_2 от МФГ и от объемного соотношения фаз вблизи границы устойчивости.

Для ЦТС, как видим из рис. I, первый максимум диэлектрической проницаемости находится вблизи границы устойчивости ромбоэдрической фазы. Концентрация ромбоэдрической фазы для этого состава $S_R \approx 10\%$, и эта фаза вносит значительный вклад в диэлектрическую проницаемость двухфазной керамики, так как вблизи границы устойчивости ромбоэдрическая фаза может иметь очень высокие значения диэлектрической проницаемости. Второй максимум находится на МФГ.

На границе существования тетрагональной фазы x_T^1 максимум не наблюдается, что и следовало ожидать, учитывая значительное удаление x_T^1 от границы устойчивости тетрагональной фазы x_T^* . В этом случае диэлектрическая проницаемость керамики ϵ_K будет в основном определяться значениями ϵ_R , так как диэлектрическая проницаемость тетрагональной фазы ϵ_T , увеличиваясь по мере возрастания x , "не успевает" достигнуть столь больших значений в этой области концентраций $PbZrO_3$ (фаза заканчивает свое существование, не достигнув x_T^*), чтобы дать существенный вклад в ϵ_K .

Для НБС наблюдается только один максимум ϵ_K на МФГ. Учитывая, что граница устойчивости тетрагональной фазы находится сравнительно близко к МФГ, два первых максимума сливаются. На границе существования моноклинной фазы, как и в ЦТС, диэлектрическая проницаемость моноклинной фазы не достигает больших значений, и ϵ_K в этой области концентрации $BaNb_2O_6$ в основном определяется диэлектрической проницаемостью тетрагональной фазы.

Таким образом, вышеизложенное позволяет схематически объяснить концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_K для твердых растворов ЦТС и НБС в области МФГ. Из этого рассмотрения вытекает, что есть основание

ожидать аномальное поведение ϵ_k в твердых растворах вблизи границы устойчивости тетрагональной и моноклинной фаз для ЦТС и НВС, соответственно, если $x_T^1 \approx x_T^*$ ($y_M \approx y_M^*$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Медовой А.И., Попов В.М. Исследование концентрационной зависимости диэлектрической проницаемости твердых растворов на основе цирконата и титаната свинца вблизи морфотропного перехода. - В кн.: Физические конденсаторные, пьезо- и сегнетоэлектрические материалы. Рига, 1980, с.39.

2. Фрейманис В.А., Кручан Я.Я. Двухфазность и аномалии электрофизических свойств твердых растворов цирконата-титаната свинца. - В кн.: Физические явления в сегнетоэлектриках. Рига, 1979, с.131-139. (Изд. Латв.ун-та.)

3. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М., 1972. 246 с.

4. 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. Рига, 1971, с.131-137.

5. Фрейманис В.А., Кручан Я.Я. Рентгеноструктурные исследования двухморфных фаз в твердых растворах $Pb(Ti,Zr)O_3$. - В кн.: Сегнетоэлектрические фазовые переходы. Рига, 1978, с.115-126. (Изд. Латв.ун-та.)

6. Фрейманис В.А. Некоторые общие закономерности изменения структуры твердых растворов $Pb(Ti,Zr)O_3$ и $(Pb,Ba)Nb_2O_6$ в зависимости от состава в двухфазной области и вблизи ее. - Изв.АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1980, № 3, с.74-78.

7. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, 1971. 227 с.

8. Исупов В.А. О диэлектрической поляризации твердых растворов на основе $PbTiO_3$ и $PbZrO_3$. - Физ. твердого тела, 1970, т.12, вып.5, с.1380-1385.

Статья поступила 25 марта 1980 года.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В КИЛОГЕРЦЕВОМ ДИАПАЗОНЕ У МОНОКРИСТАЛЛА ТИТАНАТА БАРИЯ В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

В.Я.Фрицберг, Э.Б.Заянчковский, Ю.А.Звиргзде, Э.Х.Бирке,
 Г.В.Звиргзде
 НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

Экспериментально определена температурная зависимость времени диэлектрической релаксации в области фазового перехода. Полученные результаты объяснены на основании термодинамической теории тепловых флуктуаций, применяемой для полярных микрообластей новой (тетрагональной) фазы. Результаты работы хорошо согласуются с выводами работ других авторов.

Частотная дисперсия диэлектрической проницаемости в области фазового перехода (ФП) сегнетоэлектриков (СЭ) типа титаната бария представляет большой интерес для выяснения механизма ФП в этих веществах. Исходя из концепции существования мягкой моды колебаний в СЭ со структурой перовскита, в окрестности ФП следует ожидать дисперсию диэлектрической проницаемости $\epsilon(T, \omega)$ резонансного типа, что подтверждается в исследованиях титаната бария в диапазоне СВЧ (см., например, работу [1] и данные в ней ссылки). Характерно, что уже в ранних работах по рассеянию медленных нейтронов в BaTiO_3 были обнаружены релаксационные явления вблизи ФП [2]. Анализ, проведенный на основании представлений о фазовых флуктуациях вблизи ФП [3], а также некоторые экспериментальные данные [4] показывают, что явление диэлектрической релаксации может быть обнаружено и в диапазоне сравнительно низких частот, но в весьма узком интервале температур (около 1 К) непосредственно вблизи критической области. Следовательно, в опытах такого рода необходимо применение термостатов с высоким разрешением по температурной шкале.

В настоящей работе зависимость $\epsilon(T, \omega)$ в области ФП исследовалась в диапазоне частот 80 Гц-80 кГц. Образец находился в термостате, где стабилизация температуры обеспечивалась в пределах $\pm 0,005$ К [5]. Использовался монокристалл BaTiO_3 с размерами $3 \times 1 \times 0,2$ мм. Интерпретация полученных данных проводится на основании модели фазовых флуктуаций [3].

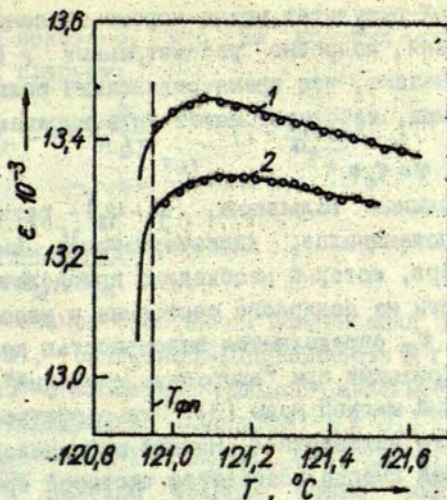
Основная экспериментальная задача работы заключалась в определении температурной зависимости времени релаксации $\tau(T)$. Предположив, что явление дисперсии при температурах $T > T_{\text{ФП}}$ обусловлено единым механизмом и нет необходимости учитывать распределение времен релаксации, был сделан вывод, что можно применить обычную релаксационную формулу Дебая [6] с учетом температурной зависимости измеряемой $\epsilon(T, \omega)$ и статической $\epsilon_0(T)$ диэлектрических проницаемостей:

$$\epsilon(T, \omega) - \epsilon_{\infty} = \frac{\epsilon_0(T) - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2(T)} \quad (1)$$

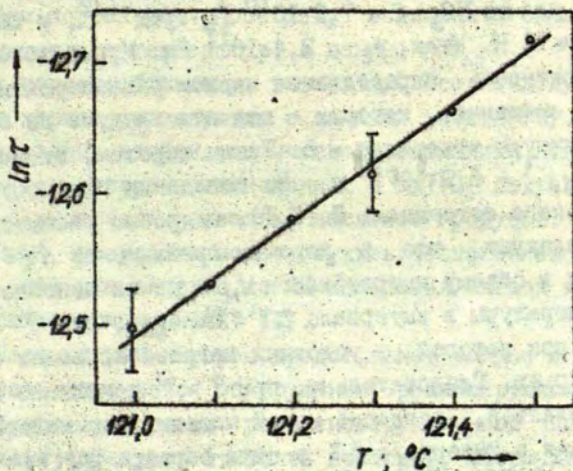
где ϵ_{∞} - высокочастотный вклад диэлектрической проницаемости. Тогда, принимая во внимание, что в области ФП $\epsilon_{\infty} \ll \epsilon(T, \omega)$, из данных, полученных при двух различных частотах ω_1 и ω_2 , попадающих в область дисперсии, можно определить τ при различных фиксированных температурах из соотношения:

$$\frac{\epsilon(T, \omega_1)}{\epsilon(T, \omega_2)} = \frac{1 + \omega_2^2 \tau^2(T)}{1 + \omega_1^2 \tau^2(T)} \quad (2)$$

Зависимости $\epsilon(T)$, полученные в режиме охлаждения, при двух различных частотах приведены на рис.1. Температура ФП в настоящей работе отождествляется с температурой $T_{\text{ФП}} = 120,95$ К, при которой появляются рентгенографически наблюдаемые признаки новой (тетрагональной) фазы. Определенная из приведенных на рис.1 данных и полученная в соответствии с формулой (2) зависимость $\tau(T)$ в логарифмическом масштабе представлена на рис.2. Она оказалась линейной, что свидетельствует об экспоненциальном характере температурной зависимости $\tau(T)$.



Р и с. 1. Зависимость $\epsilon(T)$ для монокристалла BaTiO_3 при двух частотах измерительного поля: 80 Гц (1) и 80 кГц (2). $T_{\phi п} = 120,95^\circ \text{C}$.



Р и с. 2. Зависимость $\ln \tau(T)$ для монокристалла BaTiO_3 , рассчитанная по выражению (2).

Полученный результат можно хорошо объяснить на основе представлений, подробно рассмотренных в [3], где, в частности, показано, что время релаксации полярной микрообласти (зародыша, кластера) может быть выражено в виде

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\psi_1 - \psi_2}{kT}} \quad (3)$$

Здесь k - постоянная Больцмана, $(\psi_1 - \psi_2)$ - разность термодинамических потенциалов, характеризующая высоту потенциального барьера, который необходимо преодолеть при переходе микрообласти из полярного состояния в неполярное.

Величина τ_0 определяется вероятностью возникновения спонтанной поляризации при "вмерзании смещений", характерных для колебаний мягкой моды [3]. Эта вероятность пропорциональна частоте колебаний ν_0 мягкой моды непосредственно перед ФП, которая иногда называется частотой срыва. Последняя определяется выражением

$$\nu_0 = C(T_{\Phi П} - T_0)^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

где T_0 - температура Кюри - Вейсса, C - константа, характеризующая температурную зависимость частоты мягкой моды. По данным [1] для BaTiO_3 $C = 7,2 \cdot 10^{10}$ Гц·град $^{-1/2}$, и согласно [7] $T_{\Phi П} - T_0 \approx 11$ К. Итак, $\nu_0 = 2,4 \cdot 10^{11}$ Гц. Кроме того, указанная вероятность определяется числом равновероятных направлений смещения, которых - как это следует из особенностей структуры кристалла - 6. Таким образом, окончательно $\tau_0 = (6\nu_0)^{-1} = 6,9 \cdot 10^{-13}$ с. Из поведения плотности термодинамического потенциала $\Phi(P, T)$, подробно рассмотренного в [7], следует, что в хорошем приближении $\Delta\psi = \psi_1 - \psi_2$ (отнесенная к объему микрообласти V_M) почти линейно зависит от температуры в интервале $\Delta T' = T' - T_{\Phi П}$, где T' - температура, при которой в условиях нагрева исчезает потенциальный барьер. Следовательно, при $T > T'$ появление полярных микрообластей, согласно нашей модели, уже невозможно.

Так как в интервале ΔT высота барьера $\Delta\psi(T) \sim (T' - T)$ то, очевидно, учитывая (3):

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + A(T' - T). \quad (5)$$

В [3] показано, что из простых термодинамических соображений следует:

$$\Delta\varphi = V_m \Delta\Phi = V_m \frac{\partial\Phi}{\partial T} \Big|_{T=T_{\text{ФП}}} \quad (T' - T) \approx A k T_{\text{ФП}} (T' - T), \quad (6)$$

где

$$A = \frac{1}{2} \frac{P_{\text{сc}}^2}{C_w'} \frac{V_m}{k T_{\text{ФП}}}. \quad (7)$$

Здесь $P_{\text{сc}}$ - скачок спонтанной поляризации при ФП, $C_w' = C_w / 4\pi$. Выражение (5), описывающее зависимость $\ln\tau(T)$, может быть сопоставлено с экспериментальной зависимостью, показанной на рис. 2. Отсюда легко находится $A = 0,4$ град $^{-1}$. Подставляя в (7) $P_{\text{сc}} = 5,4 \cdot 10^4$ ед. СГС [7], $C_w = 1,15 \cdot 10^5$ К [8], $T_{\text{ФП}} = 394$ К, находим средний объем микрообласти $V_m = 1,4 \cdot 10^{-19}$ см 3 . Эта величина хорошо согласуется с другой, независимой оценкой, приведенной в [3].

Для определения интервала $T' - T_{\text{ФП}}$ также можно использовать выражение (5). Подставляя $\ln\tau(T_{\text{ФП}}) = -12,5$ и $\ln\tau_0(T') = -29,9$, получаем $T' - T_{\text{ФП}} \approx 39$ К. Последний результат получен не совсем корректно, поскольку величина A определялась в узком интервале температур, а данные $\tau(T_{\text{ФП}})$ и $\tau_0(T')$ относятся к гораздо большему интервалу. Все же полученный результат хорошо согласуется с данными работы [9], где методом генерации второй оптической гармоники показано, что области с полярным искажением в BaTiO_3 сохраняются при $T > T_{\text{ФП}}$ в интервале несколько десятков градусов. Кроме того, полученный результат может служить объяснением известного факта, что уже задолго до ФП колебания мягкой моды становятся "переторможенными" [1].

Несомненный интерес представляет вопрос о возможности непосредственного обнаружения релаксирующих полярных микрообластей методами рентгеноструктурного анализа. В этой связи следует отметить критерий, сформулированный в [10]: предельные условия обнаружения новой тетрагональной фазы в кристаллах BaTiO_3 заключаются в том, что концентра-

ция новой фазы должна быть более 1% и линейные размеры зародышей более 500 Å. Исходя из данных настоящей работы, средние линейные размеры полярной микрообласти равны $V_m^{1/3} = 52 \text{ Å}$, что недостаточно для их индикации существующими методами.

В заключение отметим, что диэлектрическая релаксация, вызванная наличием субмикроскопических кластеров, наблюдалась также в монокристаллах $K\text{TlO}_3$ с добавкой Li [II].

ЛИТЕРАТУРА

1. Мериакри В.В., Паплавко Ю.М., Ушаткин Е.Ф., Пашков В.М. Исследование титаната бария на субмиллиметровых волнах. - Физ.твёрдого тела, 1973, т.15, с.3082-3086.
2. Yamada Y., Shirane G., Linz A. Study of Critical Fluctuations in BaTiO_3 by Neutron Scattering. - Phys.Rev., 1969, vol.177, p.848-856.
3. Фрицберг В.Я. Особенности явлений в области сегнетоэлектрического фазового перехода у кристаллов со структурой перовскита. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1975, т.235. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах, с.5-43.
4. Демянов В.В. Исследование фазового перехода в BaTiO_3 . - Изв.АН СССР. Неорг.материалы, 1973, т.9, с.404-408.
5. Звиргаде Ю.В. Высоко- и низкотемпературный рентгеновский термостат для синхронного исследования микроструктуры и диэлектрических характеристик при фазовых превращениях. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1976, т.250. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах, с.159-165.
6. Браун В. Диэлектрики. М., 1961. 326 с.
7. Кенциг В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., 1960. 282 с.
8. 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. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах, с.117-130.
9. Ortman L., Schwalbe C., Vogt H. Study of Centrosymmetric Crystal Phase by Optical Second Harmonic Generation. - Ferroelectrics, 1976, vol.12, p.189-193.

10. Звиргзде Ю.В. Одновременные исследования мозаичной и диэлектрической проницаемости монокристаллов $BaTiO_3$ в области сегнетоэлектрического фазового перехода. - Учен. зап. Латв. ун-та, 1976, т.250. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах, с.77-92.

11. Höchli U.T., Weibel H.E., Boatner L.A. Stabilization of Polarized Clusters in $KTaO_3$ by Li Defects Formation of a Polar Glass. - J.Phys.C.: Solid State Phys., 1979, vol.12, p.1563-1567.

Статья поступила 1 октября 1980 года.

ВЫЯВЛЕНИЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ В ПАРАЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЕ
КИСЛОРОДНО-ОКТАЭДРИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ МЕТОДОМ ГВГГ.В. Либертс, В.Я. Фрицберг
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Применялся чувствительный метод генерации второй оптической гармоники (ГВГ) в исследовании явления размытого фазового перехода. Главным объектом исследований являлись монокристаллы магнониобата свинца и титаната бария, а также керамики ЦТСЛ 9/65/35.

Показано, что привлечение понятий дефектов и флуктуаций поляризации в неидеальной кубической решетке дает возможность качественно и частично количественно объяснить результаты по ГВГ в исследованных материалах.

В в е д е н и е

Согласно рентгеноструктурным данным, неполярная фаза в сегнетоэлектриках со структурой перовскита кубическая, т.е. центросимметричная [1]. В последнее время, однако, результаты целого ряда исследований с применением достаточно тонких методов свидетельствуют о том, что в параэлектрической фазе указанных веществ содержатся микрообласти, имеющие нецентросимметричное искажение [2-5]. Так, например, обнаружены "запрещенные" линии в спектрах комбинационного рассеяния в параэлектрической фазе кристаллов $BaTiO_3$ [6] и $K(Nb_{0,06}Ta_{0,94})O_3$ [7]; обнаружена генерация второй оптической гармоники (ГВГ) в параэлектрической фазе у $BaTiO_3$ [8,9]. Однозначной интерпретации этих результатов пока нет. Интересно, однако, отметить, что ГВГ наблюдалась также в кубических щелочно-галогидных кристаллах, содержащих дефекты [10]. Последнее говорит о том, что для наблюдения ГВГ в центросимметричных средах достаточно на-

личия в них искаженных областей весьма малых размеров и небольшой концентрации (в данном случае центров окраски).

В исследованиях нелинейных оптических свойств кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков вблизи фазового перехода (ФП) и в параэлектрической фазе для объяснения за-прещенных симметрией полярных свойств применялась модель поляризационных флуктуаций [11,12]. Дальнейшее развитие эта модель получила недавно в работе [7], в которой локаль-ные флуктуации параметра порядка (поляризации) связываются с искажениями идеальной решетки. В этой связи следует вы-делить работу Леванюка и сотрудников [13], в которой на основе феноменологической теории ФП в рамках приближения независимых дефектов показано, что аномалии, обусловлен-ные дефектами, преобладают над флуктуационными уже при умеренных (для случая сегнетоэлектрического кристалла) концентрациях дефектов порядка 10^{18} см^{-3} .

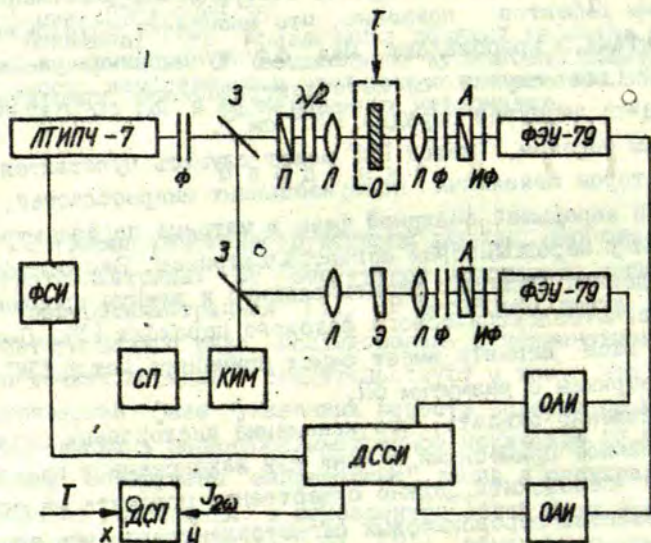
Таким образом, метод ГВГ может служить чувствитель-ным индикатором появления поляризованных микрообластей, в том числе и зародышей полярной фазы в матрице параэлектри-ческой фазы у перовскитовых сегнетоэлектриков. Это обстоя-тельство должно помочь решить сложную и важную проблему размытия сегнетоэлектрического фазового перехода [1]. Оче-видно, в этом аспекте имеет смысл применять метод ГВГ к сегнетоэлектрикам с размытым ФП.

Естественно ожидать, что искажение кислородных окта-эдров, вызванное примесными ионами или вакансиями в идеаль-ной решетке перовскита, должно существенно повлиять на оп-тические свойства перовскитовых сегнетоэлектриков, что под-тверждается многочисленными экспериментами [14,15]. Однако целенаправленные исследования нелинейных оптических свойств в частности ГВГ, в разупорядоченных сегнетоэлектриках (напр., магнониобат свинца, керамика ЦТСЛ) пока отсутствуют.

В настоящей работе главным образом анализируются результаты исследования монокристаллов магнониобата свинца $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) и прозрачной сегнесокерамики ЦТСЛ 9/65/35. Для сравнения приведены данные, полученные нами при изучении монокристаллов титаната бария.

Методика эксперимента и объекты исследования

Измерения интенсивности второй гармоники в зависимости от температуры в монокристаллических или керамических образцах проводились при помощи установки с неодимовым лазером ЛТИПЧ-7 на АИГ с модуляцией добротности (длина волны 1064 нм, частота следования импульсов до 100 Гц, мощность и длительность импульса 1 МВт и 15 нс, соответственно). Излучение лазера имело модовую структуру TEM_{00} и было линейно поляризованным. Блок-схема экспериментальной установки для регистрации слабых потоков света второй гармоники дана на рис.1 и представляет собой систему стробоскопи-



Р и с. 1. Экспериментальная установка для исследования слабых сигналов второй гармоники.

Лазер - ЛТИПЧ-7, ФСН - формирователь синхроимпульсов, З - полупрозрачное зеркало, Ф - фильтры, П - поляризатор, $\lambda/2$ - полуволновая пластинка, Л - линза, А - анализатор, ИФ - интерференционный фильтр на длине волны 532 нм, КИМ - калориметрический измеритель мощности лазерного излучения, СП - самопишущий прибор, ОАИ - одноканальный анализатор импульсов, ДССИ - двухканальный стробоскопический счетчик импульсов, ДСП - двухкоординатный самопишущий прибор, З - эталонный кристалл кварца, 0 - образец в термостате.

ческого двухканального счета фотонов, действующую в режиме счета одноэлектронных импульсов от фотоэлектронного умножителя и осуществляющую нормирование сигнала второй гармоники исследуемого кристалла относительно эталонного сигнала второй гармоники кварца. Такое нормирование позволило исключить влияние неконтролируемых флуктуаций лазерного излучения на процесс измерения интенсивности второй гармоники в исследуемом кристалле. Синхронизация стробимпульсов осуществлялась от глухого зеркала лазера посредством фотодиода и формирователя импульса на уровнях ЭСЛ-логики, что необходимо для управления блока счетчика. Время накопления сигнала обычно от 20 до 400 секунд.

Монокристаллические образцы имели грани, параллельные кристаллографическим осям. Монокристаллы $BaTiO_3$ выбирались с естественной огранкой и в случае необходимости травились фосфорной кислотой. Все образцы имели форму пластин толщиной от 100 до 500 мкм или форму кубов с размерами до $5 \times 5 \times 5$ мм³. Внутренние напряжения, возникающие в процессе обработки образцов, снимались последующим отжигом, после чего образцы проверялись при помощи поляризационного микроскопа МИН-8.

Образцы находились в термостате либо вакуумном криостате, что позволило проводить измерения на воздухе от 300 до 1000 К и в вакууме от 77 до 600 К, соответственно. Скорость нагрева или охлаждения образцов обычно составляла около 5 К/мин. Применяемая система двухканального стробоскопического счета фотонов разработана в НИИ физики твердого тела ЛГУ им. П. Стучки под руководством Я. Янсона. Синтез керамических образцов ЦТСЛ 9/65/35 и их прессование проводились в НИИФТТ ЛГУ им. П. Стучки под руководством Б. Звиргзда.

ГВГ в параэлектрической фазе сегнетоэлектрика с искаженной симметрией. Флуктуационная модель нелинейной восприимчивости. Кооперативные эффекты

Для оценки величины квадратичной нелинейной восприимчивости, описывающей явление ГВГ, во-первых, необходимо установить связь локального искажения решетки с параметром порядка (поляризацией). Во-вторых, в дипольном приближении следует найти выражение для нелинейной восприимчивости, индуцированной в исходной centrosymmetric решетке локальной поляризацией. В этой связи следует отметить подход, развитый в работе Бетцлера и Боерле [16], согласно которому нелинейная квадратичная восприимчивость непосредственно линейно связывается со смещениями ионов из centrosymmetric позиций. Такой подход позволяет лишь качественно объяснить ГВГ в разупорядоченной сегнетоэлектрической керамике ЦТСЛ 8; 9/65/35.

Линейная связь между медленно релаксирующими (относительно периода оптических колебаний лазерного поля) дефектами решетки и параметром порядка в приближении молекулярного поля, следуя [7], записывается

$$\chi(\omega, q) = m^{-1} \{ \omega^2 - \omega_0^2(q) + i\omega [b b^2(q)(\omega + i\gamma(q))]^{-1} \}^{-1}, \quad (1)$$

где $b(q)$ - коэффициент связи между дефектом и параметром порядка, $\chi(\omega, q)$ - восприимчивость параметра порядка, b - некритическая постоянная затухания, γ - частота перескоков дефекта в centrosymmetric позицию, $\omega_0^2 = \omega_s^2 + b^2(q)$, где q - волновой вектор, ω_s^2 - квадрат частоты мягкого фоновона. Далее, используя выводы флуктуационно-диссипативной теоремы Каллена - Велтона, получаем среднее значение флуктуаций поляризации

$$\langle |P(q)|^2 \rangle_T = \frac{\hbar}{\pi_0} \int d\omega \chi''(\omega, q) \coth(\hbar\omega/kT) \approx kT \chi'(0, q), \quad (2)$$

где интегрирование проводится по частоте ω , k - постоянная Больцмана, T - температура. Полное усреднение получается после интегрирования в пространстве волновых векторов q :

$$\langle P^2 \rangle_T = \int_0^{q_{\max}} dq k T \chi'(0, q) q^2. \quad (3)$$

Учитывая, что при малых значениях q , которые меньше расстояния между дефектами в обратном пространстве, статическая восприимчивость равна

$$\chi(0, q) = [\alpha(T - T_k) + \beta q^2]^{-1}. \quad (4)$$

Тогда получаем выражение для усредненной квадратичной флуктуации поляризации

$$\langle P^2 \rangle_T \sim T \{ V^{1/3} - (T - T_k)^{1/2} \operatorname{arctg} [V(T - T_k)^{-1/2}] \}, \quad (5)$$

где корреляционный объем $V = (\beta/\alpha)^{3/2} q_{\max}^3$. В случае $V^{1/3}(T - T_k)^{-1/2} \ll 1$ имеем окончательное выражение для $\langle P^2 \rangle_T$:

$$\langle P^2 \rangle_T \sim V \frac{T}{T - T_k}. \quad (6)$$

Следует отметить, что подобный результат можно получить и другим путем, основываясь на существовании градиентных членов в разложении Ландау [17, с.46-50]. Однако приведенный выше вывод формулы (6) наиболее полно соответствует смыслу модели нелинейной восприимчивости неидеального кристалла.

Далее рассмотрим в дипольном приближении нелинейную восприимчивость, индуцированную локальной поляризацией P_j^0 . Воспользуемся нормализованными нелинейными восприимчивостями Миллера [1], которые прямо связывают амплитуду поля второй гармоники со статической поляризацией P_j^0 :

$$E_{2\omega} = \delta_{ijkl} P_j^0 P_k^\omega P_l^\omega, \quad (7)$$

где δ_{ijkl} - компоненты тензора Миллера четвертого ранга,

P_{kl}^{ω} - поляризация на частоте основного излучения. Коэффициенты Миллера мало зависят от температуры в кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриках, то же самое относится к компонентам поляризации P_{kl}^{ω} [1,15]. После подстановки в (7) выражения (6) интенсивность второй гармоники $J_{2\omega}$ также имеет критическую температурную зависимость

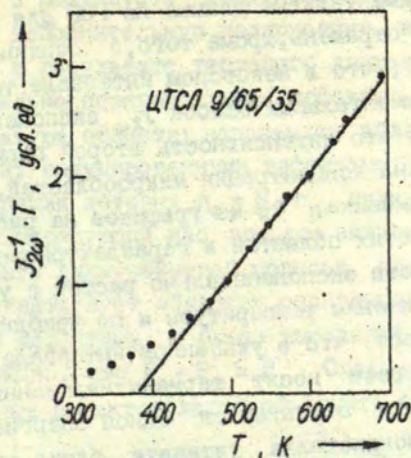
$$J_{2\omega} \sim V \frac{T}{T - T_k} \quad \text{или} \quad J_{2\omega}^{-1} T \sim (T - T_k) \quad (8)$$

при $V = \text{const}$.

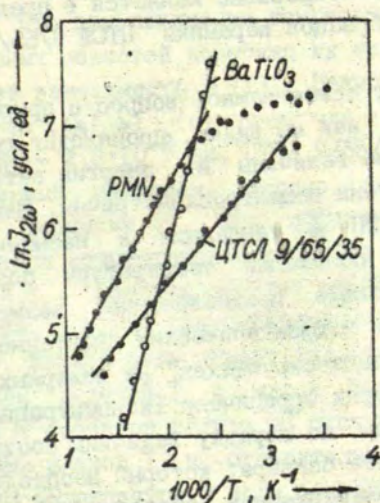
Очевидно, что применение предложенной модели ограничено двумя факторами - невыполнением закона Кюри - Вейсса для статической восприимчивости в средах с пространственно неоднородной поляризацией и температурной зависимостью корреляционного объема V , выявляющей рост объема поляризованных областей (кластеров поляризации), приближаясь к фазовому переходу. Нетрудно убедиться, что отклонение экспериментально полученных кривых $J_{2\omega}^{-1} T = f(T)$ от прямой иллюстрирует вышеизложенное.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для всех исследованных образцов монокристаллов титаната бария и магнониобата свинца, а также керамики ЦТСЛ 9/65/35 наблюдаются заметные отклонения экспериментальных кривых $J_{2\omega}^{-1} T = f(T)$ от прямой, что, вероятно, указывает на взаимодействие поляризационных кластеров вблизи ФП. На рис.2 дана температурная зависимость величины $J_{2\omega}^{-1} T$ для керамики ЦТСЛ 9/65/35. Как видно из рис.2, аппроксимация величины $J_{2\omega}^{-1} T$ прямой возможна от 500 до 800 К; экстраполируя ее, получаем для ЦТСЛ 9/65/35 значение $T = 380$ К, что близко к величине $T_{\text{емакс}}$ для данного материала. Можно утверждать, что в указанном интервале температур ГВГ описывается уравнением (8). В случае титаната бария и магнониобата свинца подобная экстраполяция затруднена.



Р и с. 2. Зависимость $J_{2\omega}^{-1} T = f(T)$ для керамики ЦТСЛ 9/65/35. Точки - экспериментальные данные, прямая - аппроксимация уравнения (8).



Р и с. 3. Температурная зависимость интенсивности второй гармоники в координатах Аррениуса для PMN, $BaTiO_3$ и ЦТСЛ 9/65/35 при охлаждении. Для $BaTiO_3$ PMN $E_{\omega} \parallel C$, $E_{2\omega} \parallel C$.

Экспериментальные данные по ГВГ для всех исследованных образцов отражены, кроме того, в координатах $\ln J_{2\omega} \sim 1/T$. Видно (рис.3), что в некотором интервале температур в пределах экспериментальных ошибок $J_{2\omega}$ экспоненциально растет. Если принять, что интенсивность второй гармоники $J_{2\omega}$ прямо пропорциональна концентрации микрообластей, где генерируется вторая гармоника, то из графиков на рис.3 следует, что концентрация этих областей в параэлектрической фазе исследованных веществ экспоненциально растет с увеличением $1/T$, т.е. при понижении температуры и по приближении к области ФП. Это означает, что в указанном интервале температур исследуемый процесс носит термоактивационный характер и в линейной области описывается одной энергией активации E . Так, для монокристалла титаната бария эта энергия равна $\approx 0,4$ эВ в интервале температур от 400 до 600 К. Для монокристалла магнониобата свинца в интервале от 400 до 800 К имеем $E \approx 0,2$ эВ, (от 100 до 400 К, т.е. в сегнетофазе и вблизи нее, она непрерывно меняется в пределах от 0,04 до 0,2 эВ). Для образцов керамики ЦТСЛ 9/65/35 эта величина равна $\approx 0,1$ эВ.

Возникает, естественно, вопрос о природе микрообластей, в которых, как мы видим, происходит генерация второй гармоники. Кроме величины их энергии активации известно только то, что они нецентросимметричны. Близость сегнетоэлектрического ФП и тенденция к насыщению зависимости $\ln J_{2\omega} = f(1/T)$ при понижении температуры позволяют сделать еще одно уточняющее предположение: возможно, что имеет место образование микроскопических спонтанно-поляризованных областей, "конденсирующихся" на полярных дефектах решетки, число которых ограничено (концентрация - N). Действительно, энергия по порядку величины соответствует высоте потенциального барьера, который необходимо преодолеть для перевода элементарной области ФП (ее объем $V = 10^{-19} - 10^{-18}$ см³) из спонтанно-поляризованного состояния в деполаризованное или обратно в кристалле титаната бария при температуре ФП [18]. Таким образом полярные дефекты

при охлаждении в результате "конденсации" на них мягких фононов получают дополнительную поляризацию, а при нагреве - деполаризуются в результате теплового движения. При равновесии дополнительно поляризованные дефекты, концентрация которых n_n , образуют области; назовем их областями спонтанной поляризации, индуцированными дефектами. Остальные дефекты, концентрация которых $n_c = N - n_n$ являются "свободными". Видимо, интересующий нас процесс активации - конденсации можно описать двухуровневой моделью, где более низкая энергия E_n соответствует областям спонтанной поляризации, индуцированным дефектами, а более высокая E_c - "свободным" дефектам. Очевидно, что $E_c - E_n = E$. Следует отметить, что наличие полярных дефектов легко объяснить флуктуациями состава [1].

Модель хорошо описывает наблюдаемое явление, если действительно $J_{2\omega} \sim n_n$. При понижении температуры и постепенном приближении к области ФП наступает насыщение, которое, очевидно, определяется величиной N . Кроме того, следует учитывать, что при понижении температуры и росте концентрации полярных областей возможно их взаимодействие, которое усложняет зависимость $n_n(T)$. Важно также, что вблизи ФП отношение $E/kT_k > 1$ (отметим, что kT_k для $BaTiO_3$ - $3,5 \cdot 10^{-2}$ эВ, PMN - $2,3 \cdot 10^{-2}$ эВ, ЦТСЛ 9/65/35 - $2,9 \cdot 10^{-2}$ эВ).

Рассмотренный механизм, видимо, может существенно способствовать размытию ФП. Его эффективность в большой мере определяется концентрацией дефектов N и глубиной залегания уровней E_c , которая зависит от особенностей "свободного" дефекта, т.е. от разупорядоченности идеальной исходной решетки. Важную роль играет величина отношения E/kT_k , потому что при высокой T_k и малой энергии активации E большинство из N дефектов вблизи ФП окажутся "свободными" и, наоборот, при низкой T_k и относительно большой E все дефекты вблизи ФП окажутся в роли зародышей полярной фазы. Энергия E_n , которая определяет величину E , должна обуславливаться параметрами сегнетоэлектрического ФП данного вещества. Есть основания полагать, что $E = E_c - E_n$ тем больше, чем больше сегнестабильность вещества [19] и больше размер элементарной области ФП [20].

Таким образом, привлечение представлений о роли дефектов и флуктуаций поляризации в кубической решетке дает возможность качественно и частично количественно объяснить экспериментальные результаты по ГВГ как в сегнетоэлектриках с размытым ФП, так и в модельном сегнетоэлектрическом кристалле титаната бария.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971. 475 с.
2. Денуайе Ф., Ламбер М., Левелю А.М., Гинье А. Кристаллы с неполностью упорядоченной структурой. - Кристаллография, 1971, т.16, вып.6, с.1140-1149.
3. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества. М., 1973, 472 с.
4. Yamada Y., Shirane G., Linz A. Study of Critical Fluctuations in $BaTiO_3$ by Neutron Scattering. - Phys.Rev., 1969, vol.177, N 2, p.848-857.
5. Гаврилов В.Н., Золотоябко Э.В., Иолин Е.М. Дифракция мессбауэровского излучения на монокристалле $BaTiO_3$ в окрестности точки Кюри. - Письма в ЖЭТФ, 1978, т.28, вып.6, с.381-385.
6. Quittet A.M., Lambert M. Temperature Dependence of the Raman Cross Section and Light Absorption in Cubic $BaTiO_3$. - Solid State Commun., 1973, vol.12, p.1053-1055.
7. Yacoby Y. Defect Induced Fluctuations in the Paraelectric Phase of $KTa_{0.94}Nb_{0.06}O_3$. - Z.Phys. B, 1978, vol.31, p.275-282.
8. Горелик В.С., Максимов О.П., Митин Г.Г., Сущинский М.М. Температурная зависимость интенсивности второй оптической гармоники в титанате бария. - Физ.тв.т.т., 1973, т.15, вып.6, с.1688-1692.
9. Ortmann L., Schwalbe C., Vogt H. Study of Centrosymmetric Crystal Phases by Optical Second Harmonic Generation. - Ferroelectrics, 1976, vol.12, p.189-190.

10. Casalboni M., Crisanti P., Francini R., Grassano U.M. Second Harmonic Generation in Additively Coloured NaCl. - Optics Commun., 1979, vol.30, N 3, p.440-442.
11. Wemple S.H., DiDomenico M. Theory of the Elasto-Optic Effect in Nonmetallic Crystals. - Phys.Rev. B, 1970, vol.1, N 1, p. 193-202.
12. Liberts G.V. Optical Second-Harmonic Generation in Lead-Magnesium Niobate and Lead-Scandium Niobate Single Crystals. - Phys.status solidi, a, 1980, vol.61, p.K43-K46.
13. Леванюк А.П., Осипов В.В., Сигов А.С., Собынин А.А. Изменения структуры дефектов и обусловленные ими аномалии свойств веществ вблизи точек фазовых переходов. - Ж.эксперим.и теор.физ., 1979, т.76, вып.1, с.345-368.
14. Burns G., Scott B.A. Index of Refraction in "Dirty" Displacive Ferroelectrics. - Solid State Commun., 1973, vol.13, p.423-426.
15. Кузминов Е.С., Осико В.В., Прохоров А.М. Электрооптические и нелинейнооптические свойства кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков (обзор). - Квантовая электроника, 1980, т.7, № 8, с.1621-1652.
16. Betzler K., Bäuerle D. Second-Harmonic Generation in "Cubic" PLZT Ceramics. - Appl.Phys., 1979, vol.18, p.271-274.
17. Блинц Р., Жекш В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., 1975. 398 с.
18. 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.
19. Фрицберг В.Я. Физические явления в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита. - Изв. АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук, 1977, № 2 (355), с.6-27.
20. Stenger G.G.P., Burggraaf A.J. Order-Disorder Reactions in the Ferroelectric Perovskites $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})$ and $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$. Part I, Kinetics of the Ordering Process. - Phys.status solidi, a, 1980, vol.61, p.275-285. Part II. Relation Between Ordering and Properties. - Phys.status solidi, a, 1980, vol.61, p.653-664. ○

Статья поступила 16 декабря 1980 года.

АНАЛИЗ СОВОКУПНОСТИ УПРУГИХ СВОЙСТВ СЕГНЕТОКЕРАМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

И.Т.Перро

НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

Описаны акустические методы измерения модулей упругости. Исследовано более 260 разных составов 12 систем твердых растворов со структурой перовскита. Установлена корреляция между состоянием кислородного октаэдра в элементарной ячейке и упругими свойствами вещества. Выделены поля упругих свойств перовскитов в координатах модулей упругости.

В в е д е н и е

Упругие свойства сегнетоэлектриков и их зависимость от состава, температуры и внешних воздействий играют важную роль при изучении сегнетоэлектрических явлений, особенно в окрестности сегнетоэлектрических фазовых переходов (СЭФП). Автором данной работы предпринята попытка определить и проанализировать совокупность основных упругих свойств (линейных акустических свойств) сегнетоэлектриков со структурой перовскита. Результаты, полученные нами различными методами, сравниваются с литературными данными и анализируются на основе представлений о конкретном характере химических связей и особенностях деформаций кислородных октаэдров. Для большей наглядности даны сводные таблицы, в которых показана взаимосвязь различных упругих параметров. Выделены поля упругих свойств перовскитов в координатах модулей упругости и приводятся рекомендации для поиска сегнетоэлектриков с заданными упругими параметрами.

Нас интересовали главным образом те упругие свойства перовскитов (и методы их определения), которые могут

быть использованы для поиска корреляции с наблюдаемыми в этих веществах СЭП.

Модули упругости и другие параметры, характеризующие упругие свойства поликристаллических изотропных веществ

К упругим свойствам относятся степень деформации под действием механического напряжения, скорости распространения звука, модули упругости, внутреннее трение (или обратная величина - механическая добротность) и поглощение звука. Часто не делают различия между терминами "упругие свойства" и "механические свойства". Под последним термином обычно подразумевают твердость по Виккерсу или по Мосу, пределы прочности к растяжению и к сжатию, прочность к изгибу, предел текучести, хрупкость материала. При механических испытаниях образцов определяются также модули упругости, обычно статические модули Юнга $E_{\text{стат}}$ и сдвига $G_{\text{стат}}$, которые в отличие от динамических $E_{\text{дин}}$ и $G_{\text{дин}}$, определяемых акустическими методами, на 10-15% выше [1,2]. Это объясняется тем, что при механических испытаниях измерения проводятся в квазиизотермическом режиме, а при акустических измерениях в адиабатическом режиме. В зависимости от области использования упругие параметры образцов условно можно разделить на две группы. В одну группу параметров (называемых техническими) входят:

- резонансная частота f ;

- частотные постоянные для продольных колебаний стержня $N_0 = f_0 l = v_0 / 2$, где v_0 - стержневая скорость звука, l - длина стержня; для колебаний по толщине диска $N_t = f_t t = v_t / 2$, где v_t - скорость звука в неограниченной среде, t - толщина образца; для радиальных колебаний диска $N_R = f_R r = v_R / 2\pi$, где r - радиус диска, v_R - скорость звука в пластине;

- температурный коэффициент частоты, выраженный в процентах в определенном интервале температур (обычно 50-100° C);

Таблица I,а

Соотношения упругих модулей изотропной среды

Определяемая величина и единица измерений	Связь с другими модулями упругости						
	K, σ	E, σ	G, σ	L, σ	λ, σ	G, K	G, L
Коэффициент Пуассона σ	σ	σ	σ	σ	σ	$\frac{3K-2G}{2(3K+G)}$	$\frac{L-2G}{2(L-G)}$
Модуль объемной упругости K (Па)	K	$\frac{E}{3(1-2\sigma)}$	$\frac{2G(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)}$	$\frac{L(1+\sigma)}{3(1-\sigma)}$	$\frac{\lambda(1+\sigma)}{3\sigma}$	K	$L - \frac{4}{3}G$
Модуль сдвига $G = \mu$ (Па)	$\frac{3K(1-2\sigma)}{2(1+\sigma)}$	$\frac{E}{2(1+\sigma)}$	G	$\frac{L(1-2\sigma)}{2(1-\sigma)}$	$\frac{\lambda(1-2\sigma)}{2\sigma}$	G	G
Модуль Юнга E (Па)	$3K(1-2\sigma)$	E	$2G(1+\sigma)$	$\frac{L(1+\sigma)(1-2\sigma)}{1-\sigma}$	$\frac{\lambda(1+\sigma)(1-2\sigma)}{\sigma}$	$\frac{9GK}{3K+G}$	$\frac{G(3L-4G)}{L-G}$
Постоянная Ламе λ (Па)	$\frac{3K\sigma}{1+\sigma}$	$\frac{E\sigma}{(1+\sigma)(1-2\sigma)}$	$\frac{2G\sigma}{1-2\sigma}$	$\frac{L\sigma}{1-\sigma}$	λ	$K - \frac{2}{3}G$	$L - 2G$
Продольный модуль L (Па)	$\frac{3K(1-\sigma)}{1+\sigma}$	$\frac{E(1-\sigma)}{(1+\sigma)(1-2\sigma)}$	$\frac{2G(1-\sigma)}{1-2\sigma}$	L	$\frac{\lambda(1-\sigma)}{\sigma}$	$K + \frac{4}{3}G$	L

Таблица 1,6

Соотношения упругих модулей изотропной среды

Определяемая величина и единица измерений	Связь с другими модулями упругости						
	K, L	E, K	E, G	K, λ	λ, G	λ, E	λ, L
Коэффициент Пуассона σ	$\frac{3K-L}{3K+L}$	$\frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3K}\right)$	$\frac{E}{2G} - 1$	$\frac{\lambda}{3K-\lambda}$	$\frac{\lambda}{2(\lambda+G)}$	$\frac{2\lambda}{b^*+\lambda}$	$\frac{\lambda}{L+\lambda}$
Модуль объемной упругости K (Па)	K	K	$\frac{EG}{3(3G-E)}$	K	$\lambda + \frac{2}{3}G$	$\frac{b^*+3\lambda}{6}$	$\frac{L+2\lambda}{3}$
Модуль сдвига, постоянная Ламе $G = \mu$ (Па)	$\frac{3}{4}(L-K)$	$\frac{3EK}{9K-E}$	G	$\frac{3}{2}(K-\lambda)$	G	$\frac{b^*-3\lambda}{4}$	$\frac{L-\lambda}{2}$
Модуль Юнга E (Па)	$\frac{9K(L-K)}{L+3K}$	E	E	$\frac{9K(K-\lambda)}{3K-\lambda}$	$\frac{G(3\lambda+2G)}{\lambda+G}$	E	сложная
Постоянная Ламе λ (Па)	$\frac{3K-L}{2}$	$\frac{3K(3K-E)}{9K-E}$	$\frac{G(E-2G)}{3G-E}$	λ	λ	λ	λ
Продольный модуль L (Па)	L	$\frac{3K(3K+E)}{9K-E}$	$\frac{G(4G-E)}{3G-E}$	$3K-2\lambda$	$\lambda+2G$	$\frac{1}{2}(b^*-\lambda)$	L

Примечание. $b^* = E + \sqrt{E^2 + 2E\lambda + 9\lambda^2}$.

- механическая добротность Q_m .

Во вторую группу упругих параметров (обычно определяемых при фундаментальных исследованиях изотропных сред) входят: модуль объемной упругости K , модуль Юнга E , коэффициент Пуассона σ , постоянные Ламе λ и μ (модуль сдвига G). Иногда вместо модуля объемной упругости K удобно рассматривать обратную величину - упругую сжимаемость β . Реже применяется продольный модуль L , легко определяемый по скорости распространения продольного звука v_L . При описании упругих свойств изотропных сред авторы часто не придерживаются единой терминологии, дают величины или соотношения только двух или нескольких упругих параметров, вместо модулей упругости представляют только результаты акустических измерений: частоты резонансов образцов, времена прохождения ультразвукового импульса через образец, степень ослабления входного сигнала после прохождения образца и т.д. Поэтому целесообразно в сводной таблице показать взаимосвязь модулей упругости с другими параметрами.

Таблицы I,а и I,б составлены, используя простые соотношения между модулями; в табл.2 приведены соотношения между модулями упругости, постоянными упругости c_{ij} , коэффициентами сжимаемости z_{ij} , скоростями распространения продольной и поперечной звуковых волн. Надо отметить, что соотношения $L = c_{11}$, $\lambda = c_{12}$, $G = c_{44}$ выполняются лишь в некотором приближении особенно для веществ с заметной анизотропией упругих свойств. Для кристаллов с тетрагональной симметрией выражения табл.2 также выполняются в некотором приближении.

Физическая интерпретация каждого из упругих модулей понятна из определений; модуль объемной упругости K - отношение всестороннего механического напряжения T к относительному изменению объема Δ : $K = T/\Delta$; модуль сдвига G - отношение механического напряжения сдвига T к деформации сдвига ϕ : $G = T/\phi$; постоянная Ламе λ - мера сопротивления сжатию, перпендикулярному к растягивающему усилию (характеризует обратную боковую сжимаемость растягиваемого тела); коэффициент Пуассона σ - взятое с обратным знаком

Таблица 2

Соотношения между упругими параметрами изотропной среды
(ρ - плотность среды)

Определяемые величины и единица измерений	Связь с компонентами тензора для кубической симметрии, упругими модулями					
	s_{11}, s_{12}	s_{11}, s_{12}, s_{44}	c_{11}, c_{44}	c_{11}, c_{12}, c_{44}	ν_L, ν_T	Комбинации параметров
Коэффициент Пуассона σ	$\frac{s_{12}}{s_{11}}$	$\frac{s_{44} - 2s_{11}}{2s_{11}}$	$\frac{c_{11} - 2c_{44}}{2(c_{11} - c_{44})}$	$\frac{c_{12}}{2(c_{12} + c_{44})}$	$\frac{1 - 2(\nu_L / \nu_T)^2}{2(1 - (\nu_L / \nu_T)^2)}$	$\frac{4c_{12}c_{44}}{c_{11}(c_{11} + c_{12}) + 2c_{44} - 2c_{12}}$
Модуль объемной упругости K (Па)	$\frac{1}{3(s_{11} + 2s_{12})}$	$\frac{1}{3(3s_{11} - s_{44})}$	$c_{11} - \frac{4}{3}c_{44}$	$\frac{c_{11} + 2c_{12}}{3}$	$\rho(\nu_L^2 - \frac{4}{3}\nu_T^2)$	$c_{12} + \frac{2}{3}c_{44}$
Модуль сдвига G (Па)	$\frac{1}{2(s_{11} - s_{12})}$	$\frac{1}{s_{44}}$	c_{44}	$\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$	$\rho\nu_T^2$	$\frac{3}{4}(c_{11} - K)$
Модуль Юнга E (Па)	$\frac{1}{s_{11}}$	$\frac{2}{s_{44}} \left(1 - \frac{s_{12}}{s_{11}}\right)$	$\frac{9c_{44}(c_{11} - \frac{4}{3}c_{44})}{3c_{11} - 5c_{44}}$	$\frac{(c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12})}{c_{11} + c_{12}}$	$\frac{3\rho\nu_T^2}{\nu_T^2} \cdot \frac{1}{1 + 3(\nu_L^2 - 4/3\nu_T^2)}$	$c_{11} - 2\sigma c_{12}$
Постоянная Ламе λ (Па)	$\frac{-s_{12}}{(s_{11} + 2s_{12})(s_{11} - s_{12})}$	$\frac{s_{44} - 2s_{11}}{s_{44}(3s_{11} - s_{44})}$	$c_{11} - 2c_{44}$	c_{12}	$\rho(\nu_L^2 - 2\nu_T^2)$	$-6s_{12}KG$
Продольный модуль L (Па)	$\frac{s_{11} + s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})}$	$\frac{s_{44} + s_{12}}{s_{44} + s_{12}}$	c_{11}	$c_{12} + 2c_{44}$	$\rho\nu_L^2$	$\frac{1 - \sigma}{s_{11}(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)}$

отношение поперечного сокращения к продольному удлинению при одноосном растяжении тонкого стержня; модуль Юнга E - соотношение механического напряжения вдоль тонкого стержня к деформации в том же направлении; продольный модуль L - соотношение механического напряжения T к деформации в том же направлении при отсутствии деформации в нормальном направлении.

Данные по поглощению акустической энергии в твердых телах [1, 3] различны. В табл.3 проиллюстрированы некоторые соотношения между чаще используемыми величинами потерь акустической энергии в среде. В качестве важнейших выделим следующие: логарифмический декремент Δ - поглощенная акустическая энергия на длину волны, определяемая натуральным логарифмом отношения двух последующих амплитуд затухающих колебаний (измеряется в неперах); механическая добротность Q_m - число затухающих волн, при котором амплитуда уменьшается e^π раз (23,14 раз) или энергия $e^{2\pi}$ раз (это происходит в интервале времени $\tau = Q_m / f$ при Q_m периодах колебаний с частотой f); коэффициент поглощения α' - акустическая энергия, поглощенная на 1 см длины образца (обычно этот коэффициент определяют выражением [3]: $\alpha' = (A_1 - A_2) / 8,686l$ (дБ·см⁻¹), где A_1, A_2 - амплитуды поступающего и прошедшего сигналов, соответственно, l - длина образца). Часто применяется другой коэффициент поглощения α'' (табл.3), который содержит информацию о скорости звука в исследуемой среде и коэффициент поглощения звука по интенсивности $\beta = 2\alpha'$ (согласно выражению $I = I_0 e^{-\beta l}$). Для сопоставления данных, полученных разными авторами, лучше всего использовать следующие зависимости между величинами измерений акустической мощности: 1 Н·м⁻² = 1 Па; 1 кбар = 10⁸ Па; давление 1 мм рт.ст. = 133,332 Па. В работах физиков США и Великобритании часто применяется единица измерений "пси": 1 пси = 6,9·10³ Па.

Рассеяние акустической энергии в поликристаллическом материале осуществляется при наличии упругого гистерезиса (временно-независимое нелинейное соотношение между напря-

Таблица 3

Соотношения между параметрами, характеризующими поглощение акустической энергии (f - частота колебаний, λ - длина акустической волны, v_L , м·с⁻¹).

Определяемая величина и единица измерений	Связь с другими упругими параметрами					Применяемые методы измерений
	Δ	Q_m	α'	α''	α'''	
Логарифмический декремент Δ	Δ	$\frac{\pi}{Q_m}$	$\frac{\lambda \alpha'}{8,686}$	$\lambda \alpha''$	$\frac{\alpha'''}{8,686 \cdot 10^{-6} f}$	Затухающие колебания, крутильный маятник
Механическая добротность Q_m	$\frac{\Delta}{\pi}$	Q_m	$\frac{27,29}{\lambda \alpha'}$	$\frac{\pi}{\lambda \alpha''}$	$\frac{27,29 \cdot 10^{-6} f}{\alpha'''}$	Резонансные методы
Амплитудный коэффициент поглощения $\alpha' (\text{дБ/см})$	$\frac{8,686 \Delta}{\lambda}$	$\frac{27,29}{Q_m \lambda}$	α'	$8,686 \alpha''$	$\frac{\alpha'''}{10^{-6} v_L}$	Ультразвуковые импульсные методы
Амплитудный коэффициент поглощения $\alpha'' (\text{неп/см})$	$\frac{\Delta}{\lambda}$	$\frac{\pi}{Q_m \lambda}$	$\frac{\alpha'}{8,686}$	α''	$\frac{8,686 \alpha'''}{10^{-6} v_L}$	— II —
Амплитудный коэффициент поглощения $\alpha''' (\text{дБ/ммс})$	$8,686 \cdot 10^{-6} f \Delta$	$\frac{27,29 \cdot 10^{-6} f}{Q_m}$	$10^{-6} v_L \alpha'$	$\frac{10^{-6} v_L \alpha''}{8,686}$	α'''	— II —

жением и деформацией), термоупругой релаксацией и диффузным рассеянием (табл.4). Кроме того, имеется несколько механизмов рассеяния акустической энергии, обусловленных существованием сегнетоэлектрического состояния: механизм потерь из-за термических флуктуаций поляризации, релаксационный и доменные механизмы [4]. Все названные виды механизмов рассеяния количественно не являются величинами одного порядка. В наших экспериментах и на наших образцах эффектами второго порядка являются рассеяние из-за термоупругой релаксации (не более $0,01 \text{ дБ} \cdot \text{см}^{-1}$) и диффузное рассеяние, обусловленные областями с разной плотностью и упругостью, разной формой зерен и степенью анизотропии зерен.

Зависимость поглощения ультразвука от частоты описывается рядом

$$\alpha = \alpha_0 + A_1 f + A_2 f^2 + A_3 f^4, \quad (I)$$

где первый член выражения - частотно-независимый и представляет фоновое поглощение, учитывающее затухание, обусловленное диффузным отражением ультразвуковых волн от границ зерен, а второй - представляет поглощение из-за упругого гистерезиса, третий - термоупругий гистерезис, резонансное дислокационное поглощение, четвертый - рассеяние звуковых волн на границах зерен поликристалла; A_1 , A_2 и A_3 - соответствующие постоянные. Третий член ряда (I) мал (порядка $10^{-2} \text{ дБ} \cdot \text{см}^{-1}$), а четвертый незначительный в выбранном диапазоне частот (до $10 \text{ МГц} \gg 2\pi \bar{D}$, где \bar{D} - средний диаметр зерен поликристалла).

Упругие характеристики титанатов бария, свинца и стронция, образующих основу классических сегнетоэлектрических твердых растворов

Упругие свойства титаната бария исследовались более чем в 40 работах [2,5], однако полных данных о всех модулях упругости и их температурной зависимости пока нет. Величины модулей упругости в паразлектрической фазе, рассчи-

Механизм потерь акустической энергии при распространении упругих волн
в изотропной поликристаллической среде

МЕХАНИЗМЫ ПОТЕРЬ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

6-7%

85%

7-8%

Геометрические факторы		Поглощение		Рассеяние ультразвуковых волн	
	Проц.		Проц.		Проц.
Демпфирование колебания на акустических контактах из-за заката образца.....	3	Упругий гистерезис из-за пьезоэффекта....	50*	На границах зерен (рассеяние Релея).....	3
Потери акустической энергии в контактном слое.....	2	Из-за смещения доменных границ.....	25*	Из-за непостоянства скоростей ультразвуковых волн	3
Дифракция ультразвуковых волн (1 дБ на	2	Демпфирование дислокациями.....	5	Из-за малых размеров образцов.....	I
Непараллельность плоскостей и негладкость поверхностей....	I	Перераспределение точечных дефектов на границах зерен.....	2		
		Вязкость кристаллитных границ.....	2		
		Фононное затухание...	I		

(* - только в сегнетоэлектрической фазе).

танные для поликристалла по данным для монокристалла [3], отличаются от экспериментально наблюдаемых [6,7]. Это относится к величинам модуля объемной упругости K и коэффициента Пуассона σ : при переходе от тетрагональной к кубической фазе в [2] отмечено значительное повышение K и σ . По полученным нами данным K в сегнетофазе и в парафазе почти одной величины ($K = 0,94 \cdot 10^{11}$ Па, а $\sigma = 0,20$). В сегнетофазе при комнатной температуре модули имеют значительные температурные коэффициенты из-за близости орторомбически-тетрагонального фазового перехода, поэтому разброс значений модулей весьма большой [4,7,8]: $0,28 < \sigma < 0,325$; $0,8 \cdot 10^{11}$ Па $< E < 1,20 \cdot 10^{11}$ Па. Определенное нами увеличение модуля Юнга при нагреве в области СЭП совпадает с увеличением, полученным в работе [5] и составляет около 30%. При комнатной температуре усредненные упругие параметры для керамики следующие: $\sigma = 0,323$, $K = 0,94 \cdot 10^{11}$ Па, $G = 0,38 \cdot 10^{11}$ Па, $v_l = 4,85 \cdot 10^3$ м·с⁻¹, $v_t = 2,48 \cdot 10^3$ м·с⁻¹, $\rho = 5,81 \cdot 10^3$ кг·м⁻³.

За последние 10-15 лет значительно возросло число работ, посвященных экспериментальному и теоретическому изучению упругих свойств титаната стронция [9,10]. Это обусловлено тем, что структурный фазовый переход (СФП) в этом материале (по разным данным в температурном интервале от 103 до 110 К) имеет ряд особенностей: выявляются значительные изменения скоростей ультразвука (на 10-15%), не сопровождающиеся аномалиями диэлектрической проницаемости. В работе [9] показано, что замещение ионов А и В в перовскитовой ячейке ABO_3 сильно влияет на величины упругих параметров, характер их аномалий, а также на температуру перехода T_n . В работе [10] сообщалось о постоянстве модуля объемной упругости K в тетрагональной и кубической фазах монокристалла титаната стронция (кроме окрестности СФП, где K уменьшается на 10%). Одновременно в области СФП при нагреве наблюдается резкое возрастание величин таких модулей упругости, как λ , E , G и λ . Усредненные величины модулей упругости при 300 К для поликристаллического $SrTiO_3$ следующие:

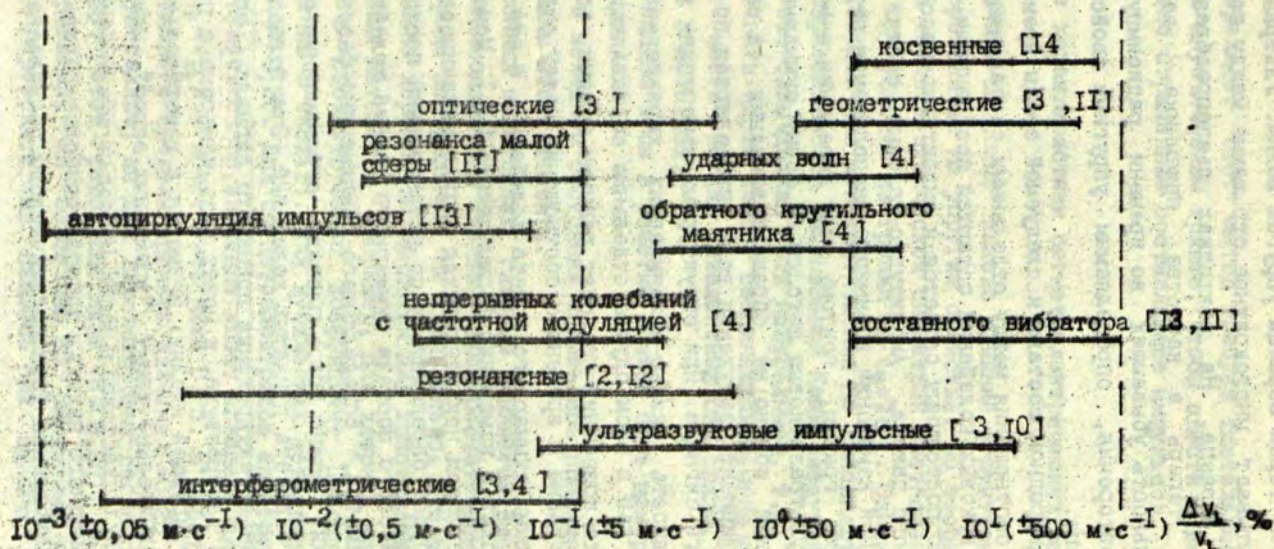
$K = 1,65 \cdot 10^{11}$ Па; $\sigma = 0,223$; $G = 1,11 \cdot 10^{11}$ Па;
 $E = 2,73 \cdot 10^{11}$ Па; $\rho = 5,02 \cdot 10^3$ кг·м⁻³. Эти значения при-
 мерно на 10% ниже значений упругих параметров монокристал-
 лов SrTiO₃.

Титанат свинца является сегнетоэлектриком с темпера-
 турой Кюри 490° С [2,8]. При комнатных температурах у
 PbTiO₃ наблюдается тетрагональная структура с параметрами
 решетки $a = 3,904$ Å и $c = 4,150$ Å [2]. Такая высокая тетра-
 гональность связана со значительной перестройкой кристал-
 лической решетки при фазовом переходе I рода. Возможно, что
 поэтому и с трудом удастся получить прочные керамические об-
 разцы титаната свинца. Измерения физических свойств часто
 проводят на образцах PbTiO₃ с модификаторами (обычно WO₃,
 Nb₂O₅, MnO₂, Bi₂O₃ [8]). Упругие свойства титаната свинца
 исследовались главным образом на монокристаллах и в сегне-
 тофазе [5]. Керамические образцы PbTiO₃ плохо поляризуются
 во внешнем электрическом поле и имеют довольно низкое элек-
 трическое сопротивление (10⁸-10¹⁰ Ом·см). Поэтому высоко-
 температурные измерения упругих параметров резонансными
 методами затруднены. По нашим результатам, температурные
 зависимости модулей упругости показывает небольшие анома-
 лии упругих свойств при температурах -153° С, -91° С и
 240° С и более заметные при 484° С. Первые две харак-
 терные температуры связаны, по-видимому, с низкотемператур-
 ными фазовыми переходами, природа аномалий упругих свойств
 при 230-240° С пока неясна, ибо величины этих аномалий за-
 висят от предыстории каждого образца. При 484° С имеет мес-
 то СЭФП. В парафазе для чистого титаната свинца получаем
 те же значения упругих параметров, что и в сегнетофазе при
 комнатных температурах. Усредненные упругие параметры для
 сегнетоэлектрической (T = 20° С) и парафазы (T = 530° С) сле-
 дующие: $K = 0,66 \cdot 10^{11}$ Па; $\sigma = 0,20$; $G = 0,495 \cdot 10^{11}$ Па; $E =$
 $= 1,19 \cdot 10^{11}$ Па; $v_L = 4,05 \cdot 10^3$ м·с⁻¹; $v_T = 2,47 \cdot 10^3$ м·с⁻¹;
 $\rho = 7,8 \cdot 10^3$ кг·м⁻³.

Методы определения упругих характеристик

Современные требования к точности (абсолютной и относительной) применяемых методов высоки, поэтому выбирают прежде всего те, по которым относительная погрешность определения скоростей звука не превышает 10^{-3} - 10^{-2} (0,1-1%), а погрешность определения поглощения звуковых волн или внутреннего трения - 10^{-2} - 10^{-1} (1-10%). Как следует из табл.5, этим требованиям отвечает большинство резонансных методов [3, 4, 10, 11], интерферометрические методы и метод автоциркуляции импульсов [3]. При фазовых переходах интерферометрические методы и метод автоциркуляции трудно применимы из-за радикального изменения форм импульсов в области фазовых переходов, поэтому резонансные методы остаются единственными (при этом сравнительно простыми) для точного определения упругих характеристик при фазовых переходах. Рассмотрим ряд ультразвуковых импульсных и резонансных методов, наиболее часто применяемых для определения упругих параметров в поликристаллических сегнетоэлектриках. Используемые нами методы подробно описаны в работах [6, 7, 12].

Принципиальное отличие импульсных методов от резонансных состоит в том, что в первых используются бегущие ультразвуковые волны: синхронизирующий генератор вырабатывает последовательно прямоугольные импульсы, запускающие генератор радиоимпульсов. Последний генерирует импульсы высокочастотных колебаний, которые поступают на пьезопреобразователь. Частота заполнения радиоимпульсов должна быть близка к собственной частоте пьезопластины или к одной из высших нечетных гармоник. Вследствие обратного пьезоэффекта электрические колебания преобразуются в ультразвуковые и через тонкий переходный слой передаются на образец. При работе "на отражение" в качестве излучателя и приемника звука используют один и тот же преобразователь. Длительность импульса выбирают такой, чтобы он закончился раньше момента возвращения на преобразователь отраженной от про-

Сравнения точности определения скоростей ультразвуковых волн
разными методами

В скобках дана точность определения скоростей, если $v \approx 5 \cdot 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

тивоположного торца образца упругой волны. Ультразвуковой сигнал испытывает многократное отражение между торцевыми плоскостями образца. На обкладках пьезопреобразователя, работающего теперь в качестве приемника, возникает последовательность убывающих во времени радиоимпульсов с периодом повторения, определяемым упругими свойствами и длиной образца.

При однородном составе исследуемой среды временные и амплитудные соотношения между отдельными составляющими пакета ультразвуковых колебаний остаются постоянными, отсюда следует, что постоянным остается и амплитудно-фазовый состав волнового пакета. Амплитудно-фазовый состав пакета изменяется при изменении взаимного расположения отражающих и преломляющих границ, поэтому при поведении измерений импульсным ультразвуковым методом на форму суммарного пакета колебаний обычно не обращают внимания, а скорость звука и коэффициент затухания волн определяются по первой фазе принятого сигнала. При структурных изменениях возможна неоднородность физико-механических характеристик по объему. Так как в этом случае отдельные составляющие суммарного пакета колебаний проходят разными путями, то изменяются амплитудные и временные соотношения между отдельными составляющими суммарного пакета колебаний, а это в свою очередь приводит к изменению формы пакета [6]. Момент достижения материалом неизменяющихся физико-механических характеристик будет определяться по установлении постоянного амплитудно-фазового состава суммарного пакета колебаний. В качестве параметра, определяющего амплитудно-фазовый состав колебаний, можно брать площадь, ограниченную огибающей суммарного пакета принятых колебаний. Эта площадь, получаемая после детектирования принятого сигнала, определяет поглощение ультразвука, и может быть измерена с помощью обычной интегрирующей ячейки. Применяя в измерительной установке дополнительно схему "временных ворот", можно добиться повышения чувствительности метода путем интегрирования той части суммарного пакета, которая наиболее резко изменяется в ходе установления термодинамического равновесия при фа-

зовом переходе. Этот метод требует тщательной юстировки образца в акустическом тракте, чтобы свести к минимуму все многократно отраженные составляющие импульсов.

Упругие характеристики сегнетоэлектрических перовскитов

Сначала выясним, каково влияние структурных особенностей перовскитов на упругие свойства. По теории упругости [1,4] для веществ кубической симметрии соотношения Коши $c_{12} = c_{44}$ и условие изотропии $c_{11} - c_{12} = 2c_{44}$. Однако для большинства твердых тел эти соотношения не выполняются, так как условия справедливости соотношений Коши следующие:

- 1) все силы должны быть центральными, т.е. они должны действовать вдоль линий, соединяющих центры атомов; это не имеет места ни для ковалентных сил связи, ни для сил сцепления в металлах;
- 2) каждый атом в решетке должен быть центром симметрии;
- 3) в исходном состоянии какие-либо напряжения в кристалле должны отсутствовать.

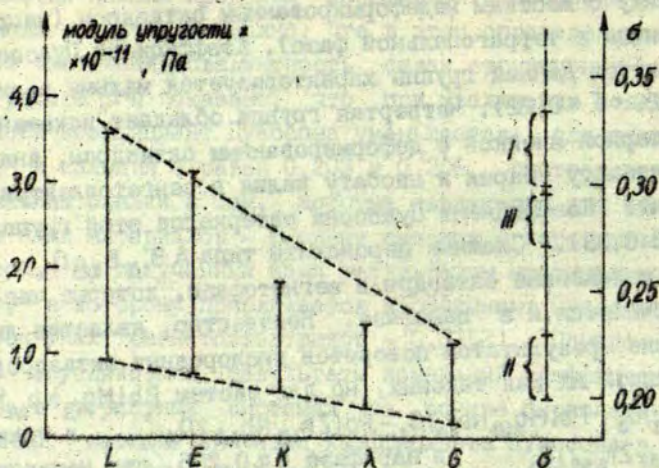
В ионных кристаллах главным является электростатическое взаимодействие ионов, электростатические силы по своей природе центральные. Не удивительно, что соотношения Коши довольно хорошо выполняются для кристаллов галогенидов щелочных металлов, например, для хлорида натрия [13]: $c_{12} \approx c_{44}$ и соответственно коэффициент Пуассона $\sigma = 0,25$ (по выражению в табл.1). Для кубических металлов $c_{12} \gg c_{44}$, поэтому и $\sigma > 0,25$. Для сегнетоэлектриков со структурой перовскита существенное значение имеет ковалентная связь [2], поэтому $c_{12} < c_{44}$ и σ может быть ниже 0,25. В работе [13] в качестве нижнего предела принята величина $\sigma = 0,25$ для изотропных поликристаллов, но для перовскитовых сегнетоэлектриков, по-видимому, этот предел еще ниже ($\sigma \approx 0,20$). По данным наших исследований, из более чем 260 различных составов со структурой перовскита не нашлось ни одного состава с

$b < 0,20$ (даже в парафазе). Из этого вытекает, что $b = 0,20$ является нижним пределом коэффициента Пуассона b для указанных веществ. Возможно, что в этом определенную роль играет частичная ковалентность связи структурных элементов. В работе [14] показано, что при увеличении ковалентности связей коэффициент Пуассона уменьшается; для оксидов магния и кальция b равен 0,203 и 0,206, соответственно. Эти величины близки к тем, которые характерны для исследованных нами материалов - сложных оксидов с перовскитовой структурой. По полученным нами результатам максимальное значение, к которому приближается коэффициент Пуассона для перовскитных сегнетоэлектриков - 0,33(3). Однако в работе [15] опубликованы результаты измерений коэффициента Пуассона в тернарных системах на основе цирконата-титаната свинца, имеющие значения коэффициента Пуассона в пределах от 0,26 до 0,38. Увеличение значения коэффициента в материале происходит по двум причинам: вследствие искажения кислородных октаэдров при возникновении спонтанной поляризации в сегнетоэлектрике и поворота октаэдров на определенный угол, образуя зигзагообразную структуру цепочки -O-B-O.

По состоянию октаэдров перовскиты можно разделить на четыре группы: первая группа обладает неискаженной элементарной ячейкой, следовательно, и октаэдры не искажены. Такую совершенную кубическую структуру имеют соединения: станнат бария; цирконат бария частично титанат стронция, имеющий при температуре выше 120 К очень небольшое ромбоэдрическое искажение [16]. Коэффициент Пуассона этих материалов низкий, т.е. 0,20-0,23. Перовскиты второй группы также характеризуются неискаженными октаэдрами, однако октаэдры повернуты на некоторый угол друг к другу, образуют зигзагообразную структуру октаэдрических цепочек (напр., титанат кальция, титанат стронция ниже 107 К, ниобат натрия, цирконат свинца (последние два относятся к антисегнетоэлектрикам). Повороты октаэдров в структуре приводят к выраженному росту коэффициента Пуассона b . Для перовскитов этой группы $b = 0,30-0,33(3)$. Третья группа имеет искаженную элемен-

тарную ячейку с жестким недеформированным октаэдром (напр., титанат свинца в тетрагональной фазе). Коэффициент Пуассона перовскитов данной группы характеризуется малыми величинами ($0,20 < \sigma < 0,22$). Четвертая группа обладает искаженной элементарной ячейкой с деформированным октаэдром, аналогично титанату бария и ниобату калия в сегнетоэлектрических фазах. Коэффициент Пуассона материалов этой группы велик ($0,28-0,33$). Сложные перовскиты типа $AB_{1/3}B_{2/3}O_3$ тоже имеют искаженные октаэдры в сегнетофазе, которые частично сохраняются и в парафазе. Неизвестно, является ли это искажение результатом поворотов кислородных октаэдров или деформацией их как таковых, но для систем $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, а также $La_xPb_{1-x}(Ti_{0,35}Zr_{0,65})O_3$ в парафазе $\sigma \approx 0,286$, что намного больше значений для "идеальной" структуры перовскитов в парафазе ($\sigma \approx 0,20$). Концентрационные зависимости для разных систем перовскитовых твердых растворов показывают монотонное изменение при изменении соотношений компонентов.

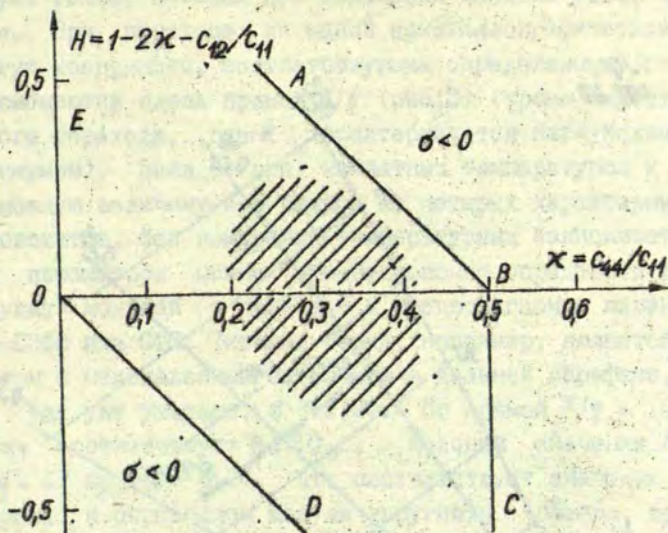
Теперь охарактеризуем поля упругих свойств перовскитов. На рис. I даны пределы изменения модулей упругости и коэффициента Пуассона более чем для 260 перовскитов, исследованных нами. В наиболее широких пределах (по шкале абсолютных величин) изменяются продольный модуль и модуль Юнга E . Эти модули зависят главным образом от характера прохождения продольных деформаций через образец и не являются функциями σ , который у данных материалов имеет особенности, влияющие на величины модулей упругости K , λ и G . Последние два изменяются от состава к составу процентуально даже больше, чем λ и E . Пределы коэффициента Пуассона целесообразно классифицировать согласно разделению сегнетоэлектрических твердых растворов на классические, т.е. на сегнетоэлектрики с четкими фазовыми переходами (на основе титаната бария, стронция, свинца) и на сегнетоэлектрики с размытыми фазовыми переходами - обычно сложные свинецсодержащие перовскиты. У первых в полярной фазе $\sigma > 0,28$, в парафазе $0,20 < \sigma < 0,24$, у вторых резкого изменения σ при СЭП не происходит: в обеих фазах $0,275 \leq \sigma \leq 0,293$.



Р и с. 1. Пределы изменения модулей упругости исследованных в работе веществ со структурой перовскита.

I - сегнетоэлектрические твердые растворы в сегнетоэлектрической фазе; II - то же, в парафазе; III - коэффициент Пуассона для сегнетоэлектриков с размытыми фазовыми переходами в широком интервале температур.

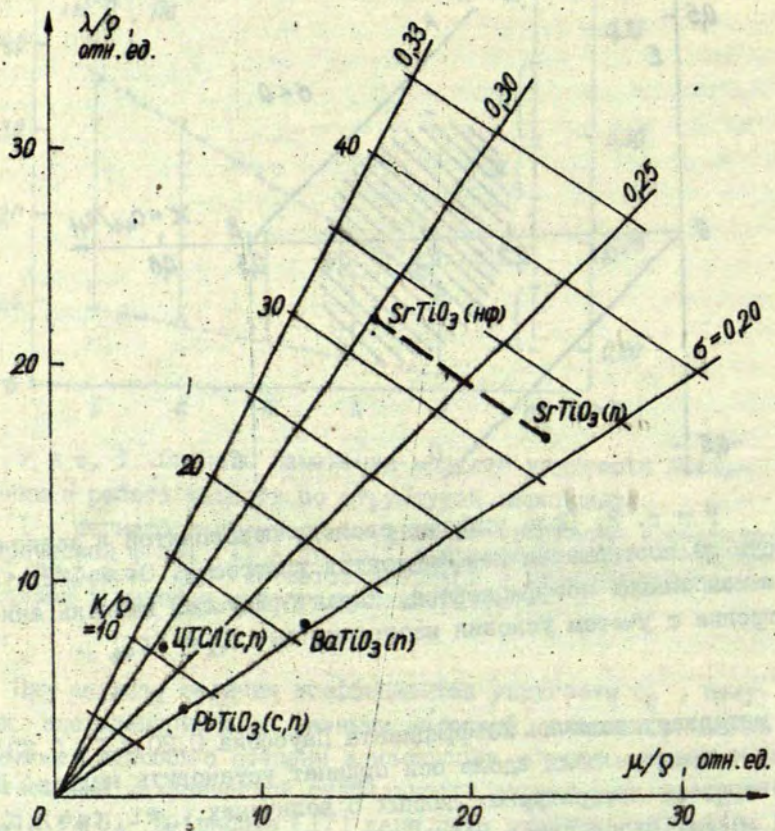
При анализе величин коэффициентов упругости c_{ij} , полученных экспериментально разными методами, главное внимание привлекают вопросы о степени анизотропии упругих свойств и существовании механической стабильности структуры, где $c_{11} > 0$, $c_{44} > 0$ и $b > 0$. В работе [17] дано поле упругих свойств перовскитов в координатных осях комбинаций коэффициентов упругости (рис.2). Данное поле ограничивают прямые АВ, ВС, ДД и ОЕ. Чем ближе по соотношениям упругих параметров вещество к оси абсцисс, тем анизотропия механических свойств меньше, а чем ближе к началу координат, тем больше b . По нашим данным (рис.2) полем упругих свойств перовскитов является овальная площадь вблизи оси абсцисс с $0,22 \leq \chi \leq 0,40$; что соответству-



Р и с. 2. Поле упругих свойств перовскитов в зависимости от соотношения коэффициентов упругости. $0 < x + 1/2H < 3/4$. H – комбинация коэффициентов, характеризующая степень анизотропии с учетом условия изотропии $c_{11} - c_{12} = 2c_{44}$.

ет интервалу величин коэффициента Пуассона $0,20 \leq \sigma \leq 0,33(3)$. Точные пределы поля вдоль оси ординат установить нельзя. Достоверность литературных данных о величинах $c_{11} \approx L$, $c_{12} \approx \lambda$, $c_{44} \approx B$ для разных перовскитов можно оценить по местоположению и в отношении поля, выделенного на рис.2.

Целесообразно в координатах параметров упругости выделить поле, которое "содержит" свойства исследованных нами перовскитов и перовскитов вообще. Для этого, исходя из обстоятельства, что любой модуль упругости для изотропной среды всегда можно выразить через 2 других (см.табл. I, а и I, б) на поле параметров λ/ρ , μ/ρ наложим поле параметров K, σ , используя выражения $K = \lambda + 2\mu/3$ и $\sigma = \lambda/[2(\lambda + \mu)]$ или, после преобразования, $\mu = (1 - 2\sigma)\lambda/2\sigma$. В результате получаем сетку, показанную на рис.3. Каждому веществу в поле упругих свойств соответ-



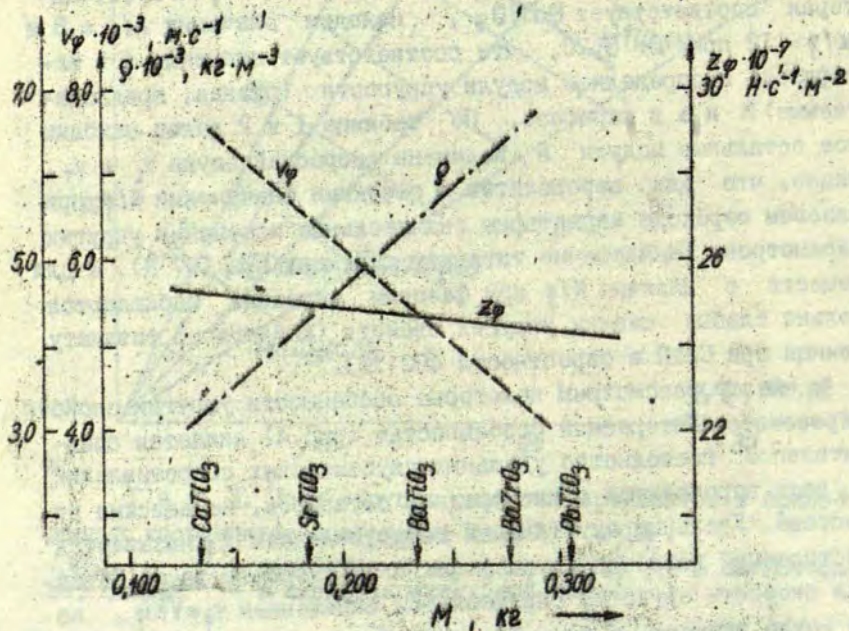
Г и с. 3. Поля упругих свойств перовскитов в приведенных координатах постоянных Ламе λ/ρ и μ/ρ .
 $\Delta\text{VO}_3^{\text{п}}$ - перовскит в парафазе, $\text{ABO}_3^{\text{с}}$ - в сегнетофазе, $\text{SrTiO}_3^{\text{нр}}$ - в низкотемпературной фазе.

ствует точка, которая при изменении внешних условий смещается. При переходе из одной кристаллографической фазы в другую координаты, соответствующие определенному перовскиту, смещаются вдоль прямой K/ρ (рис.3) (кроме окрестности фазового перехода, где K характеризуется неглубоким 2-10% минимумом). Зная K при комнатных температурах и выбирая возможную величину σ в каждой из четырех характерных групп перовскитов, без измерений температурных зависимостей упругих параметров можно ориентировочно определить величины упругих модулей в парафазе и предполагаемые изменения их при СЭП или СФП. Титанат бария, например, является перовскитом с неискаженным октаэдром в дальней парафазе, поэтому, как уже указано, $\sigma \rightarrow 0,20$. По прямой $K/\rho = 16,1$, которая соответствует BaTiO_3 , находим значения $\lambda/\rho = 8$ и $\mu/\rho = 12$ при $\sigma = 0,20$, что соответствует значению σ в парафазе, и определяем модули упругости (правда, предполагаемые) λ и μ в парафазе. По таблице 1 и 2 далее находим все остальные модули и величины скоростей звука v_L и v_T . Видно, что для перовскитов с высокими значениями K/ρ при фазовом переходе характерны значительные изменения упругих параметров (аналогично титанату стронция при 107 К), а для веществ с низкими K/ρ при фазовом переходе наблюдаются только слабые скачки упругих свойств (аналогично титанату свинца при СЭП в окрестности 490 °С).

Далее рассмотрим некоторые особенности упругих свойств перовскитов. Интересной особенностью (рис.4) является сравнительно постоянное удельных акустических сопротивлений Z_φ всех перовскитов с кислородным октаэдром, независимо от состава. Удельным акустическим сопротивлением Z_φ называется отношение давления звука и объемной скорости звука. Объемная скорость звука v_φ определяется выражением $v_\varphi = \sqrt{K/\rho}$, но ее можно выразить и произведением $Z_\varphi = \rho v_\varphi$. Для всех перовскитовых сегнетоэлектриков с кислородными октаэдрами $Z_\varphi = (25 \pm 1) \cdot 10^7 \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$, т.е. значения Z_φ отличаются между собой менее чем на 5%.

Особенностью перовскитов является также постоянство модуля объемной упругости при замещении иона в элементарной ячейке. Изучалось несколько систем твердых растворов, где изменение состава происходит при замене иона В :
 $\text{Ba}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$,
 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{La}_x\text{Pb}_{1-x}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$.

Модули объемной упругости этих рядов при переходе от одного состава к другому изменяются только на десятые доли процента, а по всему ряду сегнетоэлектрических твердых растворов - на 5-8%. Интересно и то, что для всех названных систем σ находится в пределах $0,85-0,95 \cdot 10^{11}$ Па. Очевидно, что замена маленького по размерам иона В внутри кислородного октаэдра BO_6 мало влияет на объемную упругость материала. Характерно, что



Р и с. 4. Удаленные акустические сопротивления Z_φ перовскитовых сегнетоэлектриков. М - молекулярный вес в килограммах.

если замена ионов происходит в подрешетке А, то К изменяется значительно, так для системы $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ при переходе от SrTiO_3 к BaTiO_3 модуль объемной упругости уменьшается на 65%, для систем $(\text{Sr}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ при замене Sr^{2+} на Pb^{2+} этот модуль уменьшается в 1,5 раза, а для $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ при замене Ba^{2+} на Pb^{2+} - на 42% [7].

В ы в о д ы

Данные об исследовании упругих свойств сегнетоэлектрических соединений и твердых растворов как в сегнетоэлектрической, так и в парафазе пока многочисленны. В литературе приводятся значения упругих параметров только для отдельных сегнетокерамических веществ, таких как титанаты стронция, бария, свинца, иногда с добавками других компонентов и главным образом в сегнетоэлектрических фазах. Нами измерены модули упругости более чем 260 разных составов 12 систем твердых растворов со структурой перовскита. Выявлены особенности каждой системы по температурным и концентрационным зависимостям упругих свойств.

Оказалось, что поведение модулей упругости для разных систем имеет общие черты:

- для всех исследованных материалов значения коэффициента Пуассона находятся в пределах $0,20 \leq \nu \leq 0,33(3)$;
- модуль объемной упругости в сегнето- и парафазе отличается мало;
- при замещении ионов А в перовскитовой подрешетке модули упругости изменяются почти линейной с концентрацией замещающего компонента;
- при замещении ионов В модули упругости, измеренные в парафазе, изменяются мало.

Упругие свойства перовскитовых структур в значительной мере определяются состоянием кислородных октаэдров в решетке. При искажении или повороте октаэдров коэффициент Пуассона увеличивается, что свидетельствует об уменьшении сопротивления сдвигу.

Сведения о величинах K , b , λ , $\mu(G)$, а также о их характерных особенностях могут быть использованы для прогнозирования поведения модулей любого перовскита с кислородным октаэдром.

ЛИТЕРАТУРА

1. Окадзаки К. Пособие по электромеханическим материалам. М., 1979, 431 с.
2. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М., 1974, 288 с.
3. Колесников А.Е. Ультразвуковые измерения. М., 1970. 236 с.
4. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М., 1972. 307 с.
5. Берлинкур Д., Керран Д., Яффе Г. Пьезоэлектрические и пьезомагнитные материалы и их применение. - В кн.: Физическая акустика. М., 1966, т.1, ч.А, 591 с.
6. Перро И.Т. Механические резонансные спектры образцов СЭТР в области фазовых переходов. - В кн.: Сегнетоэлектрические фазовые переходы. Рига, 1978, с.30-42. (Изд.Латв.ун-та.)
7. 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.
8. Ueda I. Effects of Additives on Piezoelectric and Related Properties of $PbTiO_3$ Ceramics. - *Jap.J.Appl.Phys.*, 1972, vol.11, N 4, p.450-458.
9. Рубулис А.Н., Фрицберг В.Я. Исследование упругих свойств в области структурного фазового перехода в поликристаллических твердых растворах на основе титаната стронция. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1975, т.39, № 6, с.1332-1335.
10. Ультразвук. Главный ред. И.П.Голымина. М., 1979, 400 с.
11. Андерсон О., Либерман Р. Скорости звука в горных породах и минералах. - В кн.: Физическая акустика. М., 1970, т.1, ч.Б, с.382-436.

12. Поликристаллические сегнетоэлектрики. Уч. пособие. Под. ред. В.Я. Фрицберга. Рига, 1976, 121 с. (Изд. Латв. ун-та.)

13. Ledbetter H.M. Poisson's Ratio for Polycrystals.- J. Phys. Chem. Solids, 1973, vol.34, N 4, p.721-723.

14. Андерсон О. Определение и некоторое применение изотропных упругих постоянных поликристаллических систем, полученных из данных для монокристаллов. - В кн.: Физическая акустика, 1968, т.3, ч.Б. 391 с.

15. Ikegami S., Nagata T., Nakajima Y. Frequency Spectra of Extensional Vibration in $Pb(Zr,Ti)O_3$ Disks with Poisson's Ratio Larger than $1/3$. - J. Acoust. Soc. Amer., 1976, vol.60, N 1, p.113-116.

16. Фесенко Э.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М., 1972. 248 с.

17. Любимов В.Н. Скорости волн деформации, коэффициенты Пуассона и возможная область значений модулей упругости кристаллов. - Акустический журнал, 1977, т.23, № 5, с.823-825.

Статья поступила 18 июня 1980 года.

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИПА ПЕРОВСКИТА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

П. А. Фрицберг
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Проведены исследования диэлектрических свойств сегнетоэлектрических твердых растворов типа перовскита систем $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$, $(\text{Pb}, \text{Ba})\text{TiO}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ в условиях высокого гидростатического давления. Получены концентрационные зависимости объемного эффекта изменения температуры фазового перехода $d \ln T_c / d \ln V$ и параметров C^* , p^* , входящих в барический закон Кюри - Вейсса $\epsilon = C^* / (p - p^*)$. Выявлены концентрационные зависимости ряда характерных параметров, фигурирующих в феноменологической и динамической теориях сегнетоэлектричества. Модифицирована модель ангармонического осциллятора с учетом действия гидростатического давления, выявлены также концентрационные зависимости микроскопических параметров данной модели.

I. В в е д е н и е

Область практического применения сегнетоэлектриков значительно расширяется с получением возможности целенаправленного изменения температуры фазового перехода (ФП). Этого можно добиться как за счет варьирования состава, так и под влиянием механических напряжений. В обоих случаях изменяются параметры ячейки кристалла и появляется возможность установить постепенное изменение микроскопических и макроскопических характеристик вещества по мере изменения особенностей межатомных взаимодействий. В этом плане наиболее "пластичны" сегнетоэлектрические твердые растворы (СТР) со структурой перовскита ABO_3 , в которых легко осуществить изоморфное замещение катионов в широких пределах концентраций.

В принципе на ФП могут оказывать влияние все компоненты тензора механических напряжений. Однако практически проводить исследования при больших напряжениях, дающих значительный эффект, удается только при всестороннем сжатии, поэтому в данной статье будет рассматриваться исключительно воздействие гидростатического давления (ГД).

Давление p является термодинамическим параметром, наравне с температурой T , определяющим состояние вещества. Поэтому уменьшение температуры ФП T_c с ростом ГД при сегнетоэлектрическом тетрагонально-кубическом ФП в сегнетоэлектриках со структурой перовскита (см., напр., обзор [1]), которое сопровождается одновременным уменьшением аксиальной спонтанной деформации [2-4], указывает на возможность индуцирования ФП из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние посредством ГД при постоянной температуре $T = \text{const}$ ($< T_c^{(0)}$, где $T_c^{(0)}$ - температура ФП при нормальном давлении). Исследование этого явления для некоторых соединений, в частности, для BaTiO_3 и SrTiO_3 , показало, что существует зависимость $\epsilon(p)$ выше некоторого критического давления p_c , при котором образец испытывает сегнетоэлектрический ФП. Вид этой зависимости может быть описан эмпирическим законом, который по форме подобен закону Кюри - Вейсса, но в отличие от закона Кюри - Вейсса вместо температуры фигурирует давление p :

$$\epsilon = C^* / (p - p^*). \quad (1)$$

Здесь C^* и p^* - параметры, являющиеся функциями температуры. В отличие от известного температурного закона Кюри - Вейсса (изобарического) эту зависимость можно назвать барическим (изотермическим) законом Кюри - Вейсса.

Экспериментальному исследованию диэлектрических свойств сегнетоэлектрической керамики под влиянием ГД было уделено мало внимания, особенно в плане систематического изучения совокупности свойств, наблюдаемых при последовательном изменении состава в системах СТР (следовательно, задерживался и теоретический анализ соответствующих явлений).

Во-первых, это относится к принципиально важному вопросу о выполнении соотношения (I) в случае СТР. Данные о величинах параметров C^* и p^* до последнего времени имелись только для некоторых сегнетоэлектриков типа перовскита в виде соединений (см. для $SrTiO_3$ [5-8], $BaTiO_3$ - [5, 8, 9], и $PbTiO_3$ [10]).

Во-вторых, хотя и имеются данные о величине сдвига температуры ФП под действием ГД для различных СТР со структурой перовскита интересующих нас систем [5, 6, 11-19] и упомянутых выше соединений [5, 6, 10, 20-30], все же они отличаются большой неопределенностью, а их концентрационные зависимости расплывчаты и даже противоречивы.

В этой связи была проделана настоящая работа, посвященная тщательному изучению зависимости $\xi(p)$ в парафазе и определению фазовых p - T диаграмм для следующих шести систем СТР, включающих вещества как с четкими, так и размытыми ФП: $(Ba, Sr)TiO_3$, $(Pb, Sr)TiO_3$, $(Ba, Pb)TiO_3$, $(Ba, Ca)TiO_3$, $Ba(Ti, Zr)O_3$ и $Ba(Ti, Sn)O_3$. Все исследованные объекты - поликристаллически.

Ставились следующие основные задачи:

1. Проверить выполнимость соотношения (I) в параэлектрической фазе для широкого набора систем СТР; получить концентрационные и температурные зависимости параметров C^* и p^* .

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

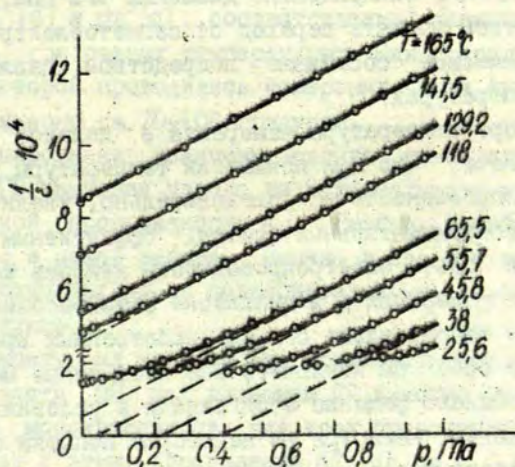
3. На основе полученного экспериментального материала выявить концентрационные зависимости ряда характерных параметров, фигурирующих в феноменологической и динамической теориях сегнетовольности.

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

2. Результаты экспериментальных исследований

2.1. Некоторые общие вопросы методики исследования

При экспериментальной проверке соотношения (I), особенно поликристаллических веществ, а также при наличии размытого ФП, необходимо учесть, что определение зависимости $\varepsilon(p)$ выше ее максимума должно быть проведено в предельно широком диапазоне ГД. Это требование диктуется необходимостью обеспечения уверенного определения зависимости $\varepsilon(p)$, так как в окрестности сегнетоэлектрического ФП могут иметь место отклонения от соотношения (I). Так, область давлений $p-p_c$, в которой (I) не выполняется, достигает 0,4–0,6 ГПа для монокристаллического $BaTiO_3$ [I]. Для СТР этот интервал может быть еще больше, например, для СТР $(Ba_{0,8}, Sr_{0,2})TiO_3$ нами наблюдалось отступление от (I) в пределах 0,7–0,9 ГПа (рис. I). Пренебрежением указанного



Р и с. I. Зависимости $\varepsilon^{-1}(p)$ при разных температурах для СТР $(Ba_{0,8}, Sr_{0,2})TiO_3$.

обстоятельства частично можно объяснить полученные разными авторами для одного и того же вещества расхождения в величинах C^* и p^* . Следовательно, уверенные выводы нельзя сделать на базе рассмотрения лишь указанного участка экспериментально полученной зависимости, особенно если она близко примыкает к индуцированному давлением ФП. Однако создание высоких гидростатических давлений порядка 3-5 ГПа остается до сих пор довольно сложной инженерно-технической задачей.

На наш взгляд, решение данного вопроса при наличии стандартной установки ГД, генерирующей давление порядка 1,5 ГПа (как в нашем случае), состоит в проведении измерений зависимости $\epsilon(p)$ именно в параэлектрической фазе, для которой, собственно, и проводится проверка выполнимости соотношения (I). Такого положения можно добиться с помощью выбора оптимальной температуры измерения, фиксируя ее выше температуры ФП при нормальном давлении (например, перенесение рабочей точки по температурной оси от комнатных до 120 °С для $BaTiO_3$, эквивалентно давлению ≈ 2 ГПа, которое необходимо, чтобы вызвать переход от сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние посредством давления при комнатных температурах).

При выборе температуры измерения в "далекой" парафазе надо учитывать, что при повышении температуры увеличивается электропроводность и, следовательно, увеличивается возможность экспериментальных ошибок. Эффективным методом для подавления роста электропроводности явилось бы применение методики измерения ϵ в диапазоне сверхвысоких частот. При этом из-за относительно больших собственных времен релаксации можно было бы исключить все неосновные механизмы поляризации. Однако решение этой задачи в условиях ГД далеко от завершения, несмотря на некоторые попытки осуществить высокочастотный ввод в камеру высокого давления [31].

Проведенная нами методическая работа с образцами выбранных СТР показала, что определение параметров C^* и p^* при постоянной температуре возможно при проведении измерений при температурах $T > T_c^{(0)} + \Delta T$, где ΔT не менее 70-100 гра-

дусов. Как показано на представленном примере для СТР ($\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$) (рис.1), обратная диэлектрическая проницаемость ϵ^{-1} является линейной зависимостью давления p в области ГД 0-1 ГПа, если измерения ведутся при температурах выше 140 °С ($\Delta T \gg 72$ град).

Для получения концентрационных зависимостей параметров C^* и p^* необходимо остановиться на выборе одной определенной температуры. Нами для вышеупомянутых систем классических твердых растворов была выбрана температура измерения диэлектрических свойств под влиянием ГД равная 473 К, чтобы охватить по возможности широкий диапазон твердых растворов исследуемых систем, учитывая возможности экспериментальной установки (использование мостовых методов измерения неправомерно при потерях, достигающих 40-50%). При таком выборе температуры исследований диэлектрические потери для всех образцов данных систем не превышали 10-15%, а также в пределах ошибки не наблюдалось отступления зависимостей $\epsilon^{-1}(p)$ от соотношения (1). В некоторых случаях для оценки величин изменения параметров C^* и p^* от температуры (dC^*/dT и dp^*/dT , соответственно) зависимости $\epsilon(p)$ измерялись при разных температурах. Как правило, температура, при которой проводились измерения, была выше температуры ФП примерно на 70-100 градусов.

Индексирование величины сдвига температуры ФП под действием ГД наиболее удобно по максимальному значению диэлектрической проницаемости ϵ_m . Именно такой подход использовался в нашей работе. Однако в связи с тем, что исследуемые нами материалы поликристалличны, необходимо отметить следующее.

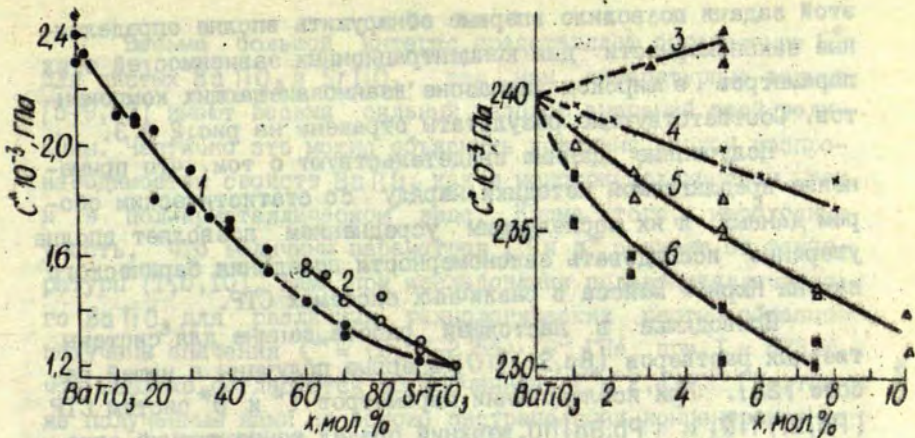
Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в области ФП под влиянием ГД заметно размывается в отличие от монокристаллов для всех представленных систем СТР. В связи с этим, определение dT_c/dp по ϵ_m , оправданное для монокристаллов, для керамических образцов связано с дополнительной экспериментальной погрешностью, на уменьшение которой необходимо обратить большое внимание при инструментальном оснащении установки и разработке методики эксперимента.

Для получения достоверной информации о количественных характеристиках из-за случайного характера влияния различных технологических факторов на физические свойства исследуемых образцов, нами, кроме ведения тщательного контроля изготовленных материалов, использовался также статистический набор получаемых экспериментальных данных с последующим усреднением. С этой целью для каждого состава и концентрации СТР были исследованы 2-3 качественных образца различных технологических партий изготовления. Приведенные ниже результаты представляют собой усредненные значения параметров диэлектрических свойств в условиях ГД. Достоинство проведенной работы заключается в определении относительных значений соответствующих параметров, позволяющих обнаружить приводимые концентрационные зависимости. При этом существенную роль играло соблюдение одних и тех же технологических условий при изготовлении исследуемых образцов, единство методов определения зависимостей $\epsilon(p)$ при $T = \text{const}$, $\epsilon(T)$ при разных ГД, а также способа обработки экспериментальных данных.

Для решения поставленных задач нами был создан экспериментальный комплекс (подробно описанный в [32]). Основные характеристики: предел ГД - 1,5 ГПа; температурная область термостабилизации от -100 до $+350$ °С с точностью $0,2$ °С; измерительная частота ϵ и $\text{tg } \delta$ - 10 кГц. Объем рабочей камеры - 60 см^3 . В целом наблюдаемый разброс определяемых величин, включая инструментальный и технологический факторы, составлял: $\Delta C^* / C^* \approx 5-8\%$; $\Delta \rho^* / \rho^* \approx 5-7\%$; $\Delta(dT_c / dp) \approx 4 \text{ К} \cdot \text{ГПа}^{-1}$.

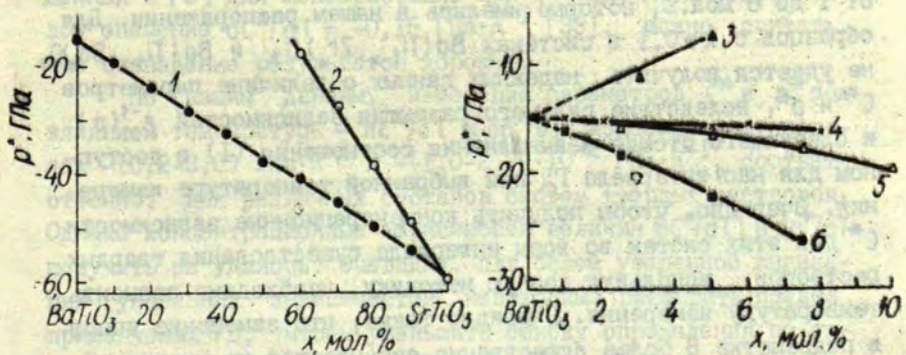
2.2. Концентрационные зависимости параметров барического закона Кюри - Вейсса

Выполнение соотношения (I) для исследованных веществ позволяет определить для данных СТР параметры C^* и ρ^* при выбранной нами температуре измерения $T = 473 \text{ К}$. Решение



Р и с. 2. Концентрационные зависимости параметра C^* при 473 К для систем СТР:

- 1 - $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ (●); 2 - $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ (○);
- 3 - $(Ba_{1-x}Pb_x)TiO_3$ (▲); 4 - $(Ba_{1-x}Ca_x)TiO_3$ (×);
- 5 - $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ (△); 6 - $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ (■).



Р и с. 3. Концентрационные зависимости параметра p^* при 473 К для систем СТР:

- 1 - $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ (●); 2 - $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ (○);
- 3 - $(Ba_{1-x}Pb_x)TiO_3$ (▲); 4 - $(Ba_{1-x}Ca_x)TiO_3$ (×);
- 5 - $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ (△); 6 - $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$ (■).

этой задачи позволило впервые обнаружить вполне определенные закономерности для концентрационных зависимостей этих параметров в широком диапазоне взаимозаменяющих компонентов. Соответствующие результаты отражены на рис.2 и 3.

Полученные данные свидетельствуют о том, что применение предлагаемой методики наряду со статистическим сбором данных и их последующим усреднением позволяет вполне уверенно исследовать закономерности поведения барического закона Кюри - Вейсса в различных системах СТР.

Приводимые в настоящей работе данные для системы твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ впервые получены в нашей работе [32]. При исследовании параметров C^* и ρ^* систем СТР $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ и $(\text{Pb}, \text{Ba})\text{TiO}_3$ верхний предел концентраций ограничен, поскольку основной массив измерений проведен при $T = 473 \text{ K}$, а согласно методическим соображениям (п.2.1), исследованию подвергались образцы, имеющие $T_c^{(0)}$ на 70-100 градусов ниже этой температуры.

В системах СТР $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ и $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ параметр C^* нелинейно уменьшается по мере увеличения концентрации титаната стронция в твердом растворе. Величина C^* для СТР $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ получена для образцов с концентрацией ионов Ca от 1 до 8 мол.%, которые имелись в нашем распоряжении. Для образцов с $x > 0,1$ в системах $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ и $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ не удается получить надежных данных о величине параметров C^* и ρ^* , вследствие сильного размытия зависимостей $\epsilon^{-1}(\rho)$ и следующего отсюда невыполнения соотношения (1) в доступном для нас интервале ГД при выбранной температуре измерения. Очевидно, чтобы получить концентрационные зависимости C^* для этих систем во всем интервале существования твердых растворов, используя данную методику, необходимо повысить температуру измерения. Очевидно также, что замещение ионов в подрешетке В более существенно сказывается на ширине области размытия $\Phi\text{П}$, чем на соответствующих изменениях в подрешетке А. Полученные зависимости соответствуют нелинейному монотонному закону изменения, где C^* уменьшается при постепенном замещении ионов Ti ионами Zr и Sn (рис.2). В принципе нелинейны также концентрационные зависимости параметра ρ^* (рис.3).

Весьма большой интерес представляет определение C^* для чистых $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$, так как литературные данные [5-9,20] имеют весьма сильный разброс значений этой величины. Частично это можно объяснить довольно плохой воспроизводимостью свойств $BaTiO_3$ как в монокристаллическом, так и в поликристаллическом виде. Кроме того, необходимо учесть, что величины параметров C^* и p^* зависят от температуры [1,5,10]. Нами при исследовании поликристаллического $BaTiO_3$ для различных технологических партий образцов получены значения $C^* = (2,07-2,56) \cdot 10^3$ ГПа при $T = 473$ К, что неплохо согласуется со значением $C^* = 2,4 \cdot 10^3$ ГПа, также полученным нами на основе экстраполяции концентрационных зависимостей для твердых растворов, содержащих титанат бария в качестве одного из компонентов. Следует отметить, что это значение тоже хорошо согласуется с данными [5] ($C^* = 2,75 \cdot 10^3$ ГПа при $T = 358$ К) для монокристаллического $BaTiO_3$, однако с учетом уменьшения C^* при повышении температуры.

Полученный нами результат $C^* = 1,2 \cdot 10^3$ ГПа при $T = 473$ К для поликристаллического $SrTiO_3$ повторяет приведенный в [5] для монокристалла при $T = 296$ К. Учитывая малое значение $dc^*/dT = -0,16$ ГПа \cdot К $^{-1}$ [33], можно считать, что совпадение результатов хорошее.

По нашим данным, изменения параметров C^* и p^* под влиянием температуры $\frac{dC^*}{dT}$ и $\frac{dp^*}{dT}$ колеблются в пределах $-(0,2-3,0)$ ГПа \cdot К $^{-1}$ и $-(1,0-2,7) \cdot 10^{-2}$ ГПа \cdot К $^{-1}$, соответственно, для различных составов систем твердых растворов. Однако концентрационные зависимости величин dc^*/dT и dp^*/dT получить не удалось. Очевидно, для более уверенной индикации указанных зависимостей необходимо расширить предел применяемых ГД, чтобы уменьшить ошибку определения по относительному наклону зависимостей $\epsilon^{-1}(p)$.

Вид концентрационных зависимостей параметров C^* и p^* при постоянной температуре подобен концентрационным зависимостям константы Кюри - Вейсса $C_w^{(0)}$ и температуры Кюри - Вейсса $T_0^{(0)}$ при нормальном давлении [34,35]. Обращает на

Собя внимание такое же по виду поведение объемной сжимаемости в СТР исследованных систем [36] при последовательном изменении соотношения компонентов.

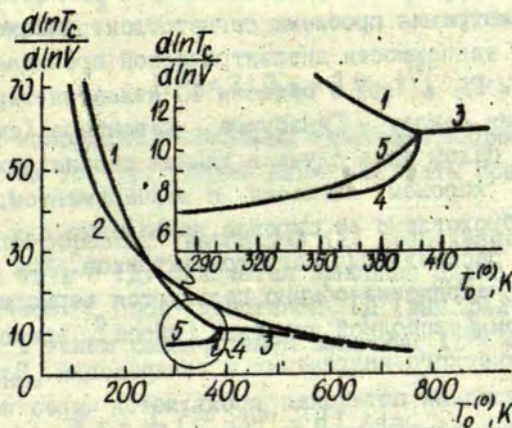
2.3. Сдвиг температуры ФП под действием ГД

Для целого ряда образцов исследуемых систем СТР экспериментально определены величины сдвига температуры ФП под действием ГД в области тетрагонально-кубического фазового перехода. Исследования показали, что температура ФП, определенная по максимальному значению диэлектрической проницаемости, линейно сдвигается в сторону более низких температур в пределах использованных нами ГД ($p \leq 1,2$ ГПа), что сопровождается прогрессирующим размытием максимума на зависимостях $\epsilon(T)$. Снижение температуры T_c с повышением ГД естественно ожидать для перовскитовых материалов (в соответствии с формулой Клапейрона - Клаузиуса) в связи с уменьшением удельного объема при тетрагонально-кубическом ФП.

Полученные нами результаты [37-39] и имеющиеся в литературе данные [1,5,6,11-19] позволили определить концентрационные зависимости dT_c/dp для всех представленных систем [40]. Выявленные зависимости на основе графически сглаженных кривых dT_c/dp свидетельствуют о монотонном характере изменения сдвига T_c под действием ГД во всех системах СТР. Исключение составляют системы СТР $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$ и $(Pb_{1-x}, Sr_x)TiO_3$ в которых при концентрациях титаната стронция более 90 мол.% в твердом растворе наблюдается резкое увеличение значения $|dT_c/dp|$, обнаруженное в [6,14,15]. В [41] это явление связано с возрастающей ролью квантовых эффектов при низких температурах. Экстраполяция данных о dT_c/dp в исследуемых системах СТР $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$, $(Ba_{1-x}, Ca_x)TiO_3$, $(Ba_{1-x}, Pb_x)TiO_3$, $Ba(Ti_{1-x}, Zr_x)O_3$ и $Ba(Ti_{1-x}, Sn_x)O_3$ с малым содержанием второго компонента в сторону $x = 0$ приводит к величине $dT_c/dp = -47$ К·ГПа для поликристаллического $BaTiO_3$ [40].

Указанные результаты, дополненные данными объемной сжимаемости [36], дают возможность выделить объемный эффект сдвига температуры ФП $d \ln T_c / d \ln V = -\kappa^{-1} T_c^{-1} d T_c / d p$, где κ - объемная сжимаемость вещества. Результаты расчета в зависимости от температуры ФП при нормальном давлении $T_c^{(0)}$ отображены на рис. 4.

Данная характеристика $d \ln T_c / d \ln V$ монотонно увеличивается в рядах $PbTiO_3 - SrTiO_3, BaTiO_3 - SrTiO_3$ и $PbTiO_3 - BaTiO_3$ при последовательной замене катионов в подрешетке $A \rightarrow A'$ во всем интервале существования твердых растворов, включая большие (более 90 мол.%) концентрации $SrTiO_3$ в СТР. Необходимо отметить, что одновременно уменьшается сжимаемость вещества κ [36]. Результаты расчета $d \ln T_c / d \ln V$ для СТР $(Ba, Ca)TiO_3$ на рис. 4 не приведены. Следует указать на малую чувствительность температуры ФП как к изменению концентрации ионов Ca, так и к изменению давления (объема) в исследованном интервале концентраций. Вероятно, что это можно связать с постоянной сегнетостабильностью [42] данного ряда.



Р и с. 4. $d \ln T_c / d \ln V$ для исследованных систем СТР: 1 - $(Ba, Sr)TiO_3$; 2 - $(Pb, Sr)TiO_3$; 3 - $(Ba, Pb)TiO_3$; 4 - $Ba(Ti, Zr)O_3$; 5 - $Ba(Ti, Sn)O_3$.

В то же время в системах $Ba(Ti,Zr)O_3$ и $Ba(Ti,Sn)O_3$ изменения соотношения компонентов в подрешетке В приводят к уменьшению величины $d \ln T_c / d \ln V$, что, очевидно, связано с постепенным смещением в область сегнетоэлектрических веществ ($BaZrO_3$, $BaSnO_3$ - параэлектрики).

Для $PbTiO_3$ учет сжимаемости приводит к величине $d \ln T_c / d \ln V = 5,85$, почти в два раза меньшей по сравнению с величиной $d \ln T_c / d \ln V = 10,8$ для титаната бария - в то же время величина $d T_c / d p$ равна $-67 \text{ K} \cdot \text{ГПа}^{-1}$ [10] и $-47 \text{ K} \cdot \text{ГПа}^{-1}$, соответственно. Сжимаемость первого больше второго на 35%.

3. Анализ закономерностей диэлектрических свойств сегнетоэлектрических твердых растворов под действием ГД

3.1. Феноменологическое рассмотрение влияния высокого ГД на диэлектрическую проницаемость перовскитовых сегнетоэлектриков в неполярной фазе

В настоящее время общепринятой основой для феноменологического рассмотрения проблемы сегнетоэлектрического ФП, и вместе с тем зависимости диэлектрической проницаемости от температуры и ГД $\epsilon(T, p)$ в области ФП является термодинамическая теория Ландау - Гинзбурга - Девоншира (см., например, [43]). В целом ряде случаев данная теория находится в достаточно хорошем согласии с экспериментом, чем, собственно, и обусловлено ее широкое применение для феноменологического рассмотрения сегнетоэлектриков. При наличии механических напряжений обычно пользуются термодинамическим потенциалом (свободной энергией Гиббса), записанным в терминах механического напряжения и поляризации. Влияние ГД на термодинамический потенциал проявляется через поведение коэффициентов разложения и в рамках феноменологической теории рассматривается как возмущение, не меняющее общего характера физического процесса.

Так как целью нашей работы являлось экспериментальное исследование закономерностей диэлектрической проницаемости и температуры ФП под действием ГД, мы приведем из феноменологической теории только те соотношения, которые непосредственно характеризуют указанные изменения под ГД. Основные соотношения сведены в табл. I.

При наличии в кристалле механических напряжений, обусловленных внешними силами, рассмотрение термодинамического потенциала для BaTiO_3 было проведено в ряде работ [44-50]. Для кубической паразлектрической фазы, в которой кристалл диэлектрически изотропен, было получено для обратного значения диэлектрической проницаемости выражение

$$4\pi/\epsilon = \alpha_p = \alpha + \Omega^{(0)} p, \quad (2)$$

где температурная зависимость диэлектрической проницаемости выражается согласно термическому закону Кюри - Вейсса

$$\alpha = 4\pi(T - T_0^{(0)}) / C_w^{(0)}. \quad (3)$$

Здесь $C_w^{(0)}$ и $T_0^{(0)}$ постоянная и температура Кюри - Вейсса, соответственно,

$$\Omega^{(0)} = 2(Q_{11} + 2Q_{12})^{(0)} \quad (4)$$

удвоенный коэффициент объемной электрострикции. Индекс (0) указывает на то, что данные величины взяты при атмосферном давлении.

Таким образом, выражение (2) предсказывает линейное изменение $4\pi/\epsilon$ с ГД. Ожидается линейный сдвиг температуры Кюри - Вейсса T_0 под действием ГД (выр. (5.2) в табл. I), поскольку в таком рассмотрении величины $\Omega^{(0)}$ и $C_w^{(0)}$ или их произведение

$$K = -\frac{1}{4\pi} C_w^{(0)} \Omega^{(0)} = dT_0 / dp \quad (8)$$

независимы от ГД. Из выражения (2) легко получить зависимость типа (I), введя параметры $C^* = 4\pi/\Omega^{(0)}$ и $p^* = -\alpha/\Omega^{(0)}$, которые в частном случае, используя (3) и (4), приводят к выражениям:

Таблица I

Выражения для параметров C_w , T_0 , C^* , p^*

Полученные на основе	№ форм.	П а р а м е т р ы			
		$C_w(p)$ (.1)	$T_0(p)$ (.2)	$C^*(T)$ (.3)	$p^*(T)$ (.4)
феноменологического рас- смотрения	(5.)	$C_w^{(0)}$	$T_0^{(0)} + Kp$	$\frac{C_w^{(0)}}{K}$	$\frac{T - T_0^{(0)}}{K}$
	(6.)	$\frac{C_w^{(0)}}{1 - sKp}$	$\frac{T_0^{(0)} + Kp}{1 - sKp}$	$\frac{C_w^{(0)}}{K(1 + sT)}$	$\frac{T - T_0^{(0)}}{K(1 + sT)}$
	(7.)	$\frac{C_w^{(0)}}{1 - \frac{d \ln C_w}{dp} p}$	$T_0^{(0)} \left(1 + \frac{d \ln T_0}{dp} p\right) = T_0^{(0)} + Kp$	$\frac{C_w^{(0)}}{K + \frac{d \ln C_w}{dp} (T - T_0^{(0)})}$	$\frac{T - T_0^{(0)}}{K + \frac{d \ln C_w}{dp} (T - T_0^{(0)})}$
модели ангармонического осциллятора	(24.)	$\frac{C_w^{(0)}}{1 + hp} + \frac{C_w^{(0)} gp}{1 + hp}$	$\frac{T_0^{(0)}}{1 + hp} + \frac{C_w^{(0)} gp}{3(1 + hp)}$	$\frac{C_w^{(0)}}{-\frac{1}{3} C_w^{(0)} g + hT}$	$\frac{T - T_0^{(0)}}{-\frac{1}{3} C_w^{(0)} g + hT}$
	(27.)	$C_w^{(0)}(1 + gp)$	$T_0^{(0)} + \frac{1}{3} C_w^{(0)} gp$	$-\frac{3}{g}$	$-\frac{T - T_0^{(0)}}{\frac{1}{3} C_w^{(0)} g}$

$$C^* = 2\pi / (Q_{11} + 2Q_{12})^{(0)}, \quad (9)$$

$$p^* = -2\pi (T - T_0^{(0)}) / (Q_{11} + 2Q_{12})^{(0)} C_w^{(0)}. \quad (10)$$

В табл. I параметры C^* и p^* в рамках данного приближения записаны в форме (5.3) и (5.4), учитывая соотношение (8), впервые предложенное в работе [6].

Итак, в первом приближении термодинамическое рассмотрение приводит к линейной зависимости температуры Кюри - Вейсса $T_0(p)$ и к выражениям для параметров $C^* = \text{const}$ и $p^* \sim (T - T_0^{(0)})$ (выр. (5.1-4) в табл. I). Можно также сделать вывод, что концентрационные зависимости параметров C^* и p^* в основном обусловлены концентрационными зависимостями обычной постоянной Кюри - Вейсса $C_w^{(0)}$ и температуры Кюри - Вейсса $T_0^{(0)}$ при нормальном давлении.

Необходимо обратить внимание на то, что все упомянутые работы по изучению влияния ГД на температуру ФП проведены в пределах до 1,5 ГПа. Более высокие ГД приводят к нелинейной зависимости температуры ФП от ГД [51] для BaTiO_3 , в связи с приближением к критической точке [52], в которой линия ФП первого рода смыкается с линией второго рода. Для PbTiO_3 , характеризующегося более высокими значениями объемной сжимаемости, нелинейная зависимость $T_c(p)$ наблюдается уже в пределах 2,5 ГПа [10].

Таким образом, на основе рассмотрения экспериментальных данных можно заключить, что зависимость $T_c(p)$ для монокристаллических BaTiO_3 и PbTiO_3 , в общем, нелинейна. В области сравнительно небольших ГД ($p \ll 1,0 - 2,0$ ГПа в зависимости от сжимаемости образца) $T_c(p)$ может быть аппроксимирована прямой с точностью до экспериментальной погрешности.

При учете сжимаемости (в случае небольших ГД можем пользоваться $\chi^{(0)}$, определенной при нормальном давлении), представляется возможность выделить объемный эффект изменения температуры ФП, который, используя выражение (8), можно представить в виде:

$$\frac{d \ln T_c}{d \ln V} = \frac{1}{\chi^{(0)}} \frac{(Q_{11} + 2Q_{12})^{(0)}}{2\pi} \left(\frac{T_c^{(0)}}{C_w^{(0)}} \right)^{-1} \quad (II)$$

Здесь произведена замена T_0 на T_c . Отношение $T_c^{(0)} / C_w^{(0)}$ играет большую роль в микроскопической теории сегнетоэлектричества. Показано [53], что этот безразмерный параметр характеризует степень взаимной компенсации близкодествующих и дальнедействующих сил. В феноменологической теории это отношение определяет величину так называемой корреляционной энергии, представление о которой было введено в [54]. Коорелационная энергия тем больше, чем сильнее выражены признаки ФП первого рода и растет вместе с T_c . Как видно, из представленных результатов в экспериментальной части работы (п.2.3), увеличение корреляционной энергии, сегнетостабильности [44] сопровождается уменьшением $d \ln T_c / d \ln V$ для взаимных твердых растворов $PbTiO_3 - SrTiO_3$, $BaTiO_3 - SrTiO_3$, $PbTiO_3 - BaTiO_3$ по мере увеличения концентрации менее сегнетоактивного компонента.

В ряде случаев [5, 10, 28] эксперимент свидетельствует об уменьшении постоянной C_w с повышением ГД. В работе [49] показано, что такое уменьшение постоянной Кюри - Вейсса может быть объяснено предположением о слабой температурной зависимости коэффициентов объемной электрострикции $Q_{11} + 2Q_{12}$. Тогда коэффициент α_p в разложении термодинамического потенциала представляется в виде:

$$4\pi/\epsilon = \alpha_p = \alpha + \Omega^{(0)}(1 + sT)p, \quad (I2)$$

где $s = \partial \ln \Omega / \partial T$ - температурный коэффициент объемной электрострикции. Полученные в работе [49] выражения для C_w и T_0 в термическом законе Кюри - Вейсса с учетом (8) представлены в табл. I (выр. (6.1) и (6.2)). При дальнейшем развитии этого подхода нами получены также зависимости для параметров C^* и p^* (выр. (6.3) и (6.4) в барическом законе Кюри - Вейсса (I). Используя данные [5] в работе [49] получено

для температурного коэффициента объемной электрострикции значение $s \approx +1,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для титаната бария. Эта температурная зависимость слишком слаба, чтобы определить ее по прямым измерениям электрострикционных постоянных, однако она дает простое объяснение наблюдаемому изменению постоянной C_w под ГД и также выявляет зависимость параметра C^* от температуры. Так как $K < 0$, параметр C^* при повышении температуры уменьшается, что согласуется с экспериментальными данными.

Ввиду того, что C^* и ρ^* являются функциями температуры [5, 10, 37], из формулы (9) имеем:

$$d \ln C^* / dT = -d \ln (Q_{11} + 2Q_{12}) / dT = -s. \quad (13)$$

Для титаната бария $d \ln C^* / dT = -2,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [5]. Таким образом, пользуясь простым выражением (13), мы получили достаточно хорошее количественное согласие оценки температурного коэффициента объемной электрострикции, определенное ранее в [49]. Полученные нами экспериментальные результаты величины dC^*/dT (п.2.2) для ряда образцов СТР позволяют сделать заключение об увеличении коэффициента $Q_{11} + 2Q_{12}$ с повышением температуры. Это подтверждается также результатами расчетов, проведенных при помощи соотношения (6.3).

Дальнейшее развитие феноменологический подход получил в работах [55, 56]. Используем его для построения термодинамического потенциала и запишем коэффициент $\alpha(T, p)$ в обычном виде:

$$\alpha(T, p) = \alpha_0(T - T_0), \quad (14)$$

где α_0 и T_0 представляются функциями ГД:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_0 &= \alpha_0^{(0)} (1 + k_1 p), \\ T_0 &= T_0^{(0)} (1 + k_2 p), \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

где

$$k_1 = d \ln \alpha_0 / dp = -d \ln C_w / dp,$$

$$k_2 = d \ln T_0 / dp.$$

Здесь ввиду малости k_1 и k_2 используется логарифмическая запись. Подстановка (I5) в (I4) и соответствующее преобразование, пренебрегая квадратичными членами, приводит нас к выражениям (7.1-4), представленным в табл. I. Если пренебречь зависимостью $C_w(p)$, то автоматически получим (5.3) и (5.4). Такие же выражения можно получить, представив коэффициент α в виде, предложенном в [55], ограничиваясь только влиянием ГД и не учитывая членов выше линейных.

Количественная оценка параметров C^* и p^* по выражениям (9), (10) и (5.3,4), (6.3,4), (7.3,4) для некоторых сегнетоэлектриков типа перовскита, проведенная нами, не показывает преимущество той или иной формулы, за исключением выражений типа (6.3,4) и (7.3,4), которые отражают температурный ход параметров C^* и p^* .

Это связано с тем, что экспериментальные результаты, необходимые для оценки по вышеуказанным формулам, получены для образцов одного состава, но разными авторами, и поэтому сказываются как технологический аспект при изготовлении данных образцов, так и методические погрешности (например, величина $C_w^{(0)}$ для $PbTiO_3$ меняется от $4,4 \cdot 10^5$ К [10] до $1,54 \cdot 10^5$ [57]).

3.2. Выявление концентрационных зависимостей коэффициента объемной электрострикции и изменения постоянной Кюри - Вейсса под действием ГД на основании феноменологического рассмотрения

Полученные нами экспериментальные результаты позволяют определить концентрационные зависимости коэффициентов объемной электрострикции $Q_{11} + 2Q_{12}$ при помощи выражения (9), используя графически сглаженные данные C^* (рис.2). Полученные концентрационные зависимости $Q_{11} + 2Q_{12}$ при $T = 473$ К представлены в табл.2.

Т а б л и ц а 2

Концентрационные зависимости коэффициентов объемной электрострикции $Q_{11} + 2Q_{12}$, изменения постоянной Кюри - Вейсса под действием ГД $-dC_w/dp$ и параметра Грюнайзена γ_{T0} для мягкой моды колебания для исследуемых систем СТР, полученных на основе выражений (9), (7.3), (29.3), (20)

С Т Р	x, мол. %	$Q_{11} + 2Q_{12}$ $\times 10^2,$ $\text{м}^4 \text{С}^{-2}$	dC_w/dp $\times 10^{-3},$ ГПа^{-1}			γ_{T0}		
			T = 473 К				T - T ₀ ⁽⁹⁾ = 50 К	
			(9)	(7.3)	(29.3)	(20)		
(Ba _{1-x} , Sr _x)TiO ₃	0	2,36	-3,30	-3,44	26,8	40,2		
	20	2,87	-1,14	-1,29	18,7	50,1		
	40	3,38	-0,05	-0,21	15,7	61,9		
	60	3,95	+0,38	+0,21	14,0	75,2		
	90	4,64	+0,54	+0,34	11,7	91,5		
(Pb _{1-x} , Sr _x)TiO ₃	60	3,63	-15,03	-15,00	29,8	86,4		
	70	3,87	-10,29	-10,20	21,9	94,2		
	80	4,12	-7,47	-7,37	17,3	100,3		
	90	4,42	-5,70	-5,58	14,2	103,6		
(Ba _{1-x} , Ca _x)TiO ₃	2	2,37	-3,68	-3,58	33,9	43,8		
	8	3,39	-7,82	-7,77	36,0	46,5		
(Ba _{1-x} , Pb _x)TiO ₃	5	2,33		
Ba(Ti _{1-x} , Zr _x)O ₃	1	2,38	-4,22	-4,13	28,8	43,2		
	5	2,40	-7,38	-7,34	25,8	41,3		
	10	2,45	-8,61	-8,60	21,8	39,2		
Ba(Ti _{1-x} , Sn _x)O ₃	2,5	2,41	-6,05	-5,99	23,4	41,7		
	7,5	2,46	-7,51	-7,49	16,2	37,5		

Анализ результатов приводит к выводу о целесообразности применения термодинамической теории в комбинации с результатами измерений диэлектрической проницаемости образцов в условиях высоких ГД для определения коэффициентов объемной электрострикции $Q_{11} + 2Q_{12}$ поликристаллических сегнетоэлектриков. Максимальное несоответствие между рассчитанными по выражению (9) и непосредственно полученными из опыта значениями величины $Q_{11} + 2Q_{12}$ [58] для СТР $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ и $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ не превышает 28%. Отметим, что непосредственное экспериментальное определение величины $Q_{11} + 2Q_{12}$ весьма затруднительно и точность определения в лучшем случае не менее 10%. Следуя данному подходу, нам удалось выявить концентрационные зависимости $Q_{11} + 2Q_{12}$ для ряда систем СТР при $T = 473 \text{ K}$, в том числе для систем $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Ca}_x)\text{TiO}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}, \text{Zr}_x)\text{O}_3$ и $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}, \text{Sn}_x)\text{O}_3$, о которых до сих пор подобной информации не было. В перечисленных системах СТР коэффициент $Q_{11} + 2Q_{12}$ в пределах исследованных нами концентраций меняется сравнительно мало, проявляя тенденцию к увеличению с добавкой второго компонента x .

Из вытекающей из феноменологического рассмотрения (п.3.1) связи C^* и dT_0/dp с величиной $d(\ln C_w)/dp$, нам удалось выявить концентрационные зависимости изменения постоянной Кюри - Вейсса под действием ГД $-dC_w/dp$. Ввиду малого отличия величина dT_0/dp в выражении (7.3) заменена на dT_c/dp .

Знание данной величины очень важно как для практики, так и для дальнейшего развития теории. Так, в работах [53, 57] показано, что физическая интерпретация постоянной C_w тесно связана со степенью ангармоничности колебаний структурных элементов кристалла, последнее же имеет решающее значение в возникновении самого явления спонтанной поляризации. Следовательно, сведения об изменении C_w под ГД являются необходимыми для оценки частоты мягкой моды под ГД в динамической теории сегнетоэлектричества.

Полученные результаты расчетов приведены в табл.2. Изменение постоянной Кюри - Вейсса под действием ГД опре-

делялось также на основании модели ангармонического осциллятора (п.3.4, выр.(29.3). Для удобства полученные результаты тоже даны в табл.2. Оба подхода приводят к идентичным качественным результатам. Полученные данные указывают на увеличение чувствительности C_w к ГД с повышением концентрации компонента x в системах $(Ba_{1-x}, Ca_x)TiO_3$, $Ba(Ti_{1-x}, Zr_x)O_3$, $Ba(Ti_{1-x}, Sn_x)O_3$. Для системы $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$ характерно изменение знака производной dC_w/dp при переходе в область концентраций $x > 50$ мол.%. Последнее можно было ожидать, так как в более ранних работах [5] установлено различие знаков dC_w/dp для монокристаллических $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$. Очевидно, такое же явление следует ожидать в системе $(Pb_{1-x}, Sr_x)TiO_3$ при $x > 90$ мол.% на основе резкого увеличения $|dT_c/dp|$ [15].

Безусловно, что для проверки сделанных выводов необходимо провести более точные измерения экспериментальной зависимости $C_w(p)$, требующие особых технических приемов для поликристаллических материалов (сверхвысокочастотной техники в условиях ГД).

3.3. Параметр Грюнайзена для мягкой моды колебаний в динамической теории сегнетоэлектричества для исследованных СТР

В теории динамики решетки [59] наблюдаемая зависимость Кюри - Вейсса статической диэлектрической проницаемости в высокотемпературной параэлектрической фазе $\epsilon(T)$ (3) связывается с размягчением сегнетоэлектрической моды ω_{TO} ,

$$\omega_{TO}^2 = A(T - T_0).$$

Эти два выражения связаны через обобщенное соотношение Лиддана - Сакса - Теллера. В [59] указано на необходимость, чтобы частота только одной поперечной оптической моды стремилась к нулю при $T \rightarrow T_0$. В таком случае известное выражение Лиддана - Сакса - Теллера можно записать в виде

$$\omega_{T_0}^2(T) \epsilon(T) = \epsilon_{\infty} \left[\frac{P(\omega_{T_0})^2}{P'(\omega_{T_0})^2} \right] = B, \quad (16)$$

где P' является произведением всех поперечных оптических колебаний за исключением ω_{T_0} , B - постоянная.

Из соотношения Лиддана - Сакса - Теллера (16) видно, что поскольку ϵ^{-1} в параэлектрической фазе линейно возрастает с повышением ГД согласно эмпирическому выражению (1) при постоянной температуре, следовательно, квадрат частоты мягкой моды также линейно должен возрастать с повышением ГД при $p > p_c$.

$$\omega_{T_0}^2 = C(p - p^*),$$

где C и p^* постоянные при данной температуре.

Указанное повышение жесткости с ростом ГД, приводящее к росту ω_{T_0} , в [60] объяснено следующим образом. Эффективная силовая постоянная возвращающей силы, пропорциональная $\omega_{T_0}^2$, зависит от разности между близкодействующими и кулоновскими силами, играющими ведущую роль в ФП. Оба эти вклада возрастают с ростом ГД (с уменьшением постоянной решетки r), но близкодействующая сила растет быстрее ($\sim r^{-n}$, где $n \sim 10$), чем кулоновская ($\sim r^{-3}$), что и приводит к возрастанию ω_{T_0} . Тогда, исходя из выражения (16), можно получить:

$$\left(\frac{\partial \ln \omega_{T_0}}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial p} \right)_T, \quad (17)$$

т.е. ГД уменьшает диэлектрическую проницаемость и увеличивает частоту мягкой моды. Проверка модели методами комбинационного и бриллюэновского рассеяния [61] для ФП в BaTiO_3 при 290 К подтвердила данную концепцию.

С учетом (1) из выражения (17) получим:

$$\left(\frac{\partial \ln \omega_{T_0}}{\partial p} \right)_T = \epsilon / 2C^*. \quad (18)$$

Отсюда для мягкой моды можно получить параметр Грюнайзена γ_{T_0} , легко определяемый экспериментально [33]:

$$\gamma = -(\partial \ln \omega_{T_0} / \partial \ln V)_T = \epsilon / 2\chi C^*, \quad (19)$$

где $\chi = -(\partial \ln V / \partial p)_T$ - объемная сжимаемость.

Рассмотрение полученной зависимости показало [33], что температурную зависимость γ_{T_0} фактически отражает зависимость диэлектрической проницаемости от температуры. Воспользовавшись законом Кюри - Вейсса для ϵ в параэлектрической фазе, получим:

$$\gamma_{T_0} = \frac{C_w^{(0)}}{2\chi C^*} \left(\frac{1}{T - T_0^{(0)}} \right), \quad (20)$$

т.е. $\gamma_{T_0} \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow T_0^{(0)}$.

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

Используя полученные нами концентрационные зависимости величины C^* при $T = 473$ К (рис.2) и данные о величине константы Кюри - Вейсса $C_w^{(0)}$ и температуры Кюри - Вейсса $T_0^{(0)}$ [35,37] для исследованных систем СТР, мы определили γ_{T_0} для мягкой моды колебания при $T = 473$ К. Результаты расчета приведены в табл.2.

Полученные результаты свидетельствуют об уменьшении параметра Грюнайзена для мягкой моды колебания с повышением концентрации второго компонента (одновременно понижается температура ФП) для всех исследованных образцов СТР. Другими словами, чувствительность мягкой моды к изменению объема уменьшается с удалением от области ФП. Исключение составляет система СТР $(Ba,Ca)TiO_3$, для которой параметр Грюнайзена претерпевает незначительные изменения.

Полученные данные о величине параметра Грюнайзена для мягкой моды колебания довольно трудно сравнить между разными образцами исследуемых СТР, потому что на эту величину чрезвычайно сильно влияет расстояние от ФП. В связи с

этим представляет интерес выделить γ_{T_0} для различных СТР при одинаковом расстоянии от температуры ФП. Вследствие того, что величины χ и C^* являются слабыми функциями температуры в парафазе (для SrTiO_3 , $d \ln \chi / dT \approx +1,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ и $d \ln C^* / dT \approx -1,3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ по данным [33]), то произведение χC^* можно считать практически не зависящим от T . В результате мы имеем возможность выделить параметр γ_{T_0} при постоянной температурной разности $T - T_0^{(0)} = \text{const}$ (например, $T - T_0^{(0)} = 50$ град). Результаты такого расчета также показаны в табл. 2.

Отсюда можно заключить, что параметр Грюнайзена для мягкой моды колебания, рассчитанный на одинаковом расстоянии от ФП для всех СТР монотонно увеличивается с повышением концентрации SrTiO_3 в системах $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ и при повышении концентрации CaTiO_3 в системе $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ (т.е. при замещении ионов в подрешетке А). В то же время замена катионов в подрешетке В (системы $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ и $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$) вызывает уменьшение γ_{T_0} . Интересно отметить, что наблюдается весьма тесная корреляция параметра γ_{T_0} с величиной $d \ln \tau_c / d \ln V$ (рис. 4) в исследованных СТР.

3.4. Применение модели ангармонического осциллятора для описания диэлектрических свойств сегнетоэлектриков со структурой перовскита в парафазе в условиях высокого ГД

В работе [53] показано, что на основе модели ангармонического осциллятора для температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ в парафазе может быть получен обычный закон Кюри - Вейсса в форме:

$$\epsilon = C_w / (T - T_0), \quad (2I.1)$$

где

$$C_w = 4\pi N \alpha^* / 3kba^{-2}, \quad (2I.2)$$

$$T_0 = (\beta N \alpha^* - 1) / 3kba^{-2}, \quad (2I.3)$$

где a и b коэффициенты в разложении потенциальной энергии ангармонического осциллятора, обладающего эффективным зарядом q ; $\alpha^* = q^2 a^{-1}$ - эффективная поляризуемость ангармонического осциллятора при учете линейной части упругой близкодействующей возрастающей силы, которая пропорциональна силовой постоянной a ; $N = V_0^{-1}$ - число элементарных ячеек в единице объема (V_0 - объем ячейки); k - постоянная Больцмана; $\beta = 4\pi/3$ - фактор Лорентца, характерный для кубической симметрии системы. Отношение b/a^2 характеризует степень нелинейности колебания ангармонического осциллятора.

Изменение константы Кюри - Вейсса C_w и температуры Кюри - Вейсса T_0 под действием ГД естественно отнести за счет изменения отношения b/a^2 и произведения $N\alpha^*$, которые представим в виде линейных функций ГД:

$$b/a^2 = b_0/a_0^2 (1 + hp), \quad (22.1)$$

$$N\alpha^* = N_0\alpha_0^* (1 + gp), \quad (22.2)$$

где b_0/a_0^2 и $N_0\alpha_0^*$ характеризуют нелинейность колебания ангармонического осциллятора и отношение смещающей силы реактивного поля к возвращающей упругой силе [53], соответственно, при нормальном давлении. Параметры

$$h = (\delta \ln \frac{b}{a^2} / \delta p)_T, \quad (23.1)$$

$$g = (\delta \ln N\alpha^* / \delta p)_T \quad (23.2)$$

в таком случае характеризуют степень изменения величины b/a^2 и $N\alpha^*$ под действием ГД.

Подставим выражения (22) в формулу (21.1) для диэлектрической проницаемости ϵ , учитывая (21.2) и (21.3). C_w и T_0 в этом случае приобретут форму (24.1) и (24.2), приведенную в табл. I. Путем несложных преобразований можно получить выражение для диэлектрической проницаемости в парафазе как функцию ГД и T в форме

$$\epsilon = \frac{C^*}{p - p^*} + R, \quad (25)$$

где параметры C^* и p^* описываются выражениями (24.3) и (24.4) (табл. I),

$$R = C^* g p / (p - p^*). \quad (26)$$

Выражение (25) полностью совпадает с эмпирическим выражением (I), если в (25) опустить малое слагаемое R^* . Если не учитывать зависимость нелинейности колебания ангармонического осциллятора от ГД ($h = 0$), то получим выражения (27.1-4), по виду близкие к соотношениям (5.1-4), полученным на основе термодинамического рассмотрения. В то же время учет только зависимости нелинейности колебания ангармонического осциллятора от ГД приводит к результатам, ранее описанным в [32].

О степени совпадения данных, полученных из независимых опытов, можно судить по выполнимости соотношения, которое следует при сопоставлении параметров C^* и p^* при данной T :

$$C^* / p^* = C_w^{(0)} / (T_0^{(0)} - T). \quad (28)$$

Дифференцирование выражений (21) по p с учетом (22) дает:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_T = \frac{\varepsilon_p^2}{(1+gp)} \left(\frac{g}{3} - \frac{hT}{C_w^{(0)}}\right), \quad (29.1)$$

$$\frac{dT_0}{dp} = \frac{1}{(1+hp)^2} \left(\frac{g}{3} C_w^{(0)} - h T_0^{(0)}\right), \quad (29.2)$$

$$\frac{dC_w}{dp} = \frac{C_w^{(0)}}{(1+hp)^2} (g - h), \quad (29.3)$$

где ε_p - диэлектрическая проницаемость образца под давлением. Наличие в выражениях (24.1-4) и (29.1-3) экспериментально определяемых величин дает возможность оценить значения параметров h и g . Используя данные для монокристалла

* Действительно, по нашим данным [32], для BaTiO_3 при $T = 473 \text{ K}$: $C^* = 2,45 \cdot 10^3 \text{ ГГц}$; $g = -0,85 \cdot 10^3 \text{ ГПа}^{-1}$; $p^* = -1,71 \text{ ГПа}$. Отсюда при $p = 1,5 \text{ ГПа}$, $R = 0,97$ по сравнению с $C^* / (p - p^*) = 763$.

В BaTiO_3 [5], мы получаем $h \approx 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$ и $g \approx -1,0 \cdot 10^{-5} \text{ ГПа}^{-1}$ в области относительно малых давлений.

Как показывает анализ вышеприведенной модели и феноменологического рассмотрения величины C^* и p^* являются нелинейными монотонными функциями температуры. Существование нелинейной зависимости $T_0(p)$ (выр. (6.2), (7.2), (24.2)) подтверждается экспериментальными работами, в которых исследования проводились на монокристаллах титаната свинца [10] в пределах ГД до 2,5 ГПа и титаната бария [51] до 4,5 ГПа.

Соотношения для параметров C^* и p^* получены при температурах, превышающих температуру ФП. При этих температурах p^* по определению отрицателен (напр., (24.4)). При постепенном понижении температуры параметр p увеличивается и становится положительным при $T < T_0$. Экспериментальное подтверждение существования четко выраженных температурных зависимостей $C^*(T)$ и $p^*(T)$ для материалов типа перовскита содержится в [1,5,9,10] и в нашей работе.

В частности, решая совместно пару уравнений (24.3) и (29.2) и ограничиваясь областью относительно малых давлений, получаем выражения для определения параметров модели h и g :

$$h = \left(\frac{C_w^{(0)}}{C^*} + \frac{dT_0}{dp} \right) \frac{1}{T - T_0^{(0)}}, \quad (30.1)$$

$$g = \frac{\partial}{\partial C_w^{(0)}} \left[\left(\frac{C_w^{(0)}}{C^*} + \frac{dT_0}{dp} \right) \frac{T_0}{T - T_0^{(0)}} - \frac{C_w^{(0)}}{C^*} \right]. \quad (30.2)$$

Знак параметра h определяется, как видно, суммой величин $C_w^{(0)}/C^*$ и dT_0/dp . Зависимость h и g от T определяется также изменением $C^*(T)$. Ввиду этого достаточно выраженные зависимости $h(T)$ и $g(T)$ проявляются лишь в температурном районе, тесно примыкающем к области ФП. При $T > T_0^{(0)} + 30 \text{ К}$ температурная зависимость величин h и g чрезвычайно слабо выражена, например, $dh/dT \approx -3 \cdot 10^{-6} \text{ ГПа}^{-1} \text{ К}^{-1}$ и $dg/dT \approx -1,4 \cdot 10^{-8} \text{ ГПа}^{-1} \text{ К}^{-1}$ для BaTiO_3 .

С помощью несложных преобразований выражения (23.2) получаем:

$$(\partial \ln \alpha^* / \partial p)_T = g - \chi, \quad (31)$$

где $\chi = -(\partial \ln V / \partial p)_T$ - объемная сжимаемость. Допуская, что эффективный заряд q в области малых давлений в отличие от силовой постоянной a меняется незначительно, анализ выражений (23) дает:

$$(\partial \ln a / \partial p)_T = \chi - g, \quad (32.1)$$

$$(\partial \ln b / \partial p)_T = h + 2(\chi - g). \quad (32.2)$$

Таким образом, знание концентрационных зависимостей параметров χ , $C_w^{(0)}$, $T_0^{(0)}$, C^* , dT_0/dp предоставляет возможность оценить изменения под действием ГД всех параметров модели ангармонического осциллятора - эффективной поляризуемости α^* , а также коэффициентов a и b в выражении потенциальной энергии ангармонического осциллятора. Данные о $C_w^{(0)}$, $T_0^{(0)}$ и χ интересующих нас систем содержатся в [35,36,37]. В первом приближении вместо dT_0/dp можно использовать сдвиг температуры ФП под ГД - dT_c/dp . Концентрационные зависимости * величин h , g , $(\partial \ln \alpha^* / \partial p)_T$, $(\partial \ln a / \partial p)_T$, $(\partial \ln b / \partial p)_T$ определены при $T = 473$ К (табл.3).

Анализ параметров модели ангармонического осциллятора приводит к следующим выводам.

С повышением ГД: 1) поляризуемость α^* уменьшается для всех исследованных составов; 2) коэффициенты a и b разложения потенциальной энергии ангармонического осциллятора увеличиваются, при этом коэффициент упругой возвращающей

* Необходимо отметить, что наблюдаемый резкий рост параметра $|dT_c/dp|$ в области концентраций более 90 мол.% $SrTiO_3$ для СТР $(Ba,Sr)TiO_3$ и $(Pb,Sr)TiO_3$ [14,15] вызывает соответствующие изменения в значениях рассчитанных величин. Однако наша простая модель ангармонического осциллятора не претендует на объяснение явлений, связанных с возрастающей ролью квантовых эффектов при низких температурах [41]. Поэтому в дальнейшем эта область концентраций нами не рассматривается.

Т а б л и ц а 3

Концентрационные зависимости изменений параметров модели ангармонического осциллятора под действием ГД на основе графически сглаженных экспериментальных данных при 473 К для исследуемых СТР.

СТР	x, мол. %	$\left(\frac{\partial \ln \frac{b}{a^2}}{\partial p}\right)_T$	$\left(\frac{\partial \ln N \alpha^2}{\partial p}\right)_T$	$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial p}\right)_T$	$\left(\frac{\partial \ln b}{\partial p}\right)_T$	$\left(\frac{\partial \ln \alpha^2}{\partial p}\right)_T$
		10^4 ГПа ⁻¹	10^5 ГПа ⁻¹	10^4 ГПа ⁻¹	10^4 ГПа ⁻¹	10^4 ГПа ⁻¹
(Ba _{1-x} , Sr _x)TiO ₃	0	3,04	-0,95	1,22	5,40	-1,22
	20	1,12	-1,36	1,14	3,37	-1,14
	40	0,05	-1,74	1,04	2,14	-1,04
	60	-0,45	-2,06	0,98	1,50	-0,98
	90	-0,67	-2,37	0,90	1,12	-0,90
(Pb _{1-x} , Sr _x)TiO ₃	60	13,30	-0,25	0,85	15,01	-0,85
	70	9,83	-0,73	0,84	11,49	-0,84
	80	7,70	-1,06	0,81	9,33	-0,81
	90	6,41	-1,32	0,80	8,00	-0,80
(Ba _{1-x} , Ca _x)TiO ₃	2	3,20	-0,86	1,17	5,55	-1,17
	8	6,80	-0,44	1,08	8,97	-1,08
(Ba _{1-x} , Pb _x)TiO ₃	5	2,80	-0,90	1,11	5,26	-1,11
Ba(Ti _{1-x} , Zr _x)O ₃	1	3,70	-0,79	1,18	6,05	-1,18
	5	6,90	-0,36	1,14	9,17	-1,14
	10	8,70	-0,06	1,10	10,96	-1,10
Ba(Ti _{1-x} , Sn _x)O ₃	2,5	5,60	-0,54	1,16	7,92	-1,16
	7,5	7,90	-0,12	1,11	10,11	-1,11

силы a растет быстрее, чем это определяется одной сжимаемостью вещества χ (выр. (32.1)), так как возрастание обусловлено также изменением под ГД величины $N\alpha^*$; 3) параметр b/a^2 , характеризующий степень нелинейности колебания ангармонического осциллятора, увеличивается для всех исследованных СТР за исключением растворов с большими концентрациями титаната стронция в ряду $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$ (при $x > 50$ мол.% $SrTiO_3$); 4) произведение $N\alpha^*$ (характеризуется параметром g) уменьшается, что свидетельствует о преобладании роста возвращающих упругих сил по сравнению с ростом смещающих сил реактивного поля.

С повышением концентрации второго компонента в исследуемых СТР $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$, $(Pb_{1-x}, Sr_x)TiO_3$, $(Ba_{1-x}, Ca_x)TiO_3$, $Ba(Ti_{1-x}, Zr_x)O_3$, $Ba(Ti_{1-x}, Sn_x)O_3$: 1) изменение поляризуемости под ГД падает, т.е. $|\partial \ln \alpha^* / \partial p|_T$ уменьшается с повышением ионов с меньшей поляризуемостью; 2) уменьшается чувствительность силовой постоянной a к ГД; 3) изменение коэффициента b и степени ангармоничности b/a^2 под ГД уменьшается в системах $(Ba_{1-x}, Sr_x)TiO_3$ и $(Pb_{1-x}, Sr_x)TiO_3$, и увеличивается в $Ba(Ti_{1-x}, Zr_x)O_3$, $Ba(Ti_{1-x}, Sn_x)O_3$, а также в $(Ba_{1-x}, Ca_x)TiO_3$.

Для всех систем СТР во всем исследованном концентрационном интервале $(\partial \ln b / \partial p)_T$ преобладает над $(\partial \ln a / \partial p)_T$, кроме $(Ba, Sr)TiO_3$, в которой в районе концентраций 60-70 мол.% титаната стронция относительное изменение b становится сравнимым с соответствующим изменением для a . Возможно, с этим связано изменение знака параметра h в концентрационной зависимости СТР $(Ba, Sr)TiO_3$.

Проверка выражения (28) дает удовлетворительный результат. Несоответствие между величинами, полученными из правой и левой сторон выражения, не превышает 14%.

Анализ экспериментальных концентрационных зависимостей параметров S^* и r^* при постоянной температуре показывает, что они подобны концентрационным зависимостям константы Кюри - Вейсса $S_w^{(0)}$ и температуры Кюри - Вейсса $T_0^{(0)}$ [34], что и следовало ожидать на основе настоящего рассмотрения (выр. 24.3) и (24.4) и феноменологической теории.

4. Выводы

1. На основе экспериментального изучения диэлектрической проницаемости ϵ под действием ГД СТР со структурой перовскита систем $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$, $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ установлена выносливость эмпирического соотношения $\epsilon = C^*/(p-p^*)$, впервые предложенного Самара для некоторых сегнетоэлектрических соединений.

2. Получены концентрационные и температурные зависимости параметров C^* , p^* и концентрационные зависимости объемного эффекта изменения температуры фазового перехода $-d\ln T_c/d\ln V$ в концентрационных рядах систем, указанных в п.1.

3. На основании экспериментально полученных данных и феноменологического рассмотрения выявлены концентрационные зависимости коэффициента объемной электрострикции $Q_{11} + 2Q_{12}$ и изменения постоянной Кюри - Вейсса под ГД $-dC_w/dp$ во взаимных твердых растворах титанатов бария, свинца, кальция и цирконата, станиата бария.

4. В исследованных СТР обнаружена тесная корреляция между параметром Грюнайзена Γ_{70} для мягкой моды колебания и объемным эффектом сдвига температуры фазового перехода $-d\ln T_c/d\ln V$.

5. Для описания диэлектрических свойств сегнетоэлектрических твердых растворов под действием гидростатического давления показана применимость ангармонического осциллятора, дополненная предположением о линейной зависимости от гидростатического давления степени нелинейности колебания и отношения смещающей силы реактивного поля к возвращающей упругой силе. Получены зависимости $C^*(T)$ и $p^*(T)$ и соотношения, связывающие экспериментально определяемые макропараметры с микропараметрами модели. Установлен характер изменения последних под действием гидростатического давления и в зависимости от соотношения компонентов в концентрационных рядах исследуемых сегнетоэлектрических твердых растворов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Samara G.A. The Effects of Hydrostatic Pressure on Ferroelectric Properties. - In: Advances in High Pressure Research. New York, Academic Press, 1969, vol.3, p.155-239.
2. Кабалкина С.С., Верещагин Л.Ф. Рентгенографическое исследование влияния гидростатического давления на структуру титаната свинца до 18000 кг.см^{-2} . - Докл.АН СССР, 1962, т.143, с.818-822.
3. Кабалкина С.С., Шуленгин Б.М., Верещагин Л.Ф. Рентгенографическое исследование влияния гидростатического давления на структуру титаната бария. - Докл.АН СССР, 1962, т.144, № 5, с.1019-1021.
4. Ikeda T., Inoue K., Nakasu A. Pressure Dependence of the Lattice Parameters and Electrostriction of the Ferroelectric Perovskite PbTiO_3 . - Rev.Phys.Chem.Japan, 1975, Spec.Issue, p.236-239. (Proc.of the IV Intern.Conference on High Pressure, Kyoto, 1974.)
5. Samara G.A. Pressure and Temperature Dependence of the Dielectric Properties of the Perovskites BaTiO_3 and SrTiO_3 . - Phys.Rev., 1966, vol.151, N 2, p.378-386.
6. Hegenbarth E., Frenzel C. The Pressure Dependence of Dielectric Constant of SrTiO_3 and $(\text{Ba}_{0,95}, \text{Sr}_{0,05})\text{TiO}_3$ at Low Temperatures. - Cryogenics, 1967, vol.7, N 2, p.331-335.
7. Samara G.A., Giardini A.A. Pressure Dependence of the Dielectric Constant of Strontium Titanate. - Phys.Rev., 1965, vol.140, N 3a, p.A954-A957.
8. Moreno M., Granisher H. Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten Paraelektrischer Stoffe. - Helv.phys.acta, 1964, Bd.37, N 7/9, S.625.
9. Samara G.A. The Effects of Hydrostatic Pressure on Ferroelectric Properties. - J.Phys.Soc.Japan, 1970, vol.28, Suppl., p.399-403.
10. Samara G.A. Pressure and Temperature Dependencies of the Dielectric Properties and Phase Transitions of Ferroelectric Perovskites: PbTiO_3 and BaTiO_3 . - Ferroelectrics, 1971, vol.2, p.277-289.
11. Richard M. Hochdruckuntersuchungen on Bariumtitanat-Keramik. - Ann.der Phys., 1961, Bd.8, S.333-341.

12. Shirane G., Sato K. Effects of Mechanical Pressures on the Dielectric Properties of Polycrystalline Barium-Strontium Titanate. - J.Phys., Soc. Japan, 1951, vol.6, p.20-26.

13. Bosman A.J., Havinga E.E. Temperature Dependence of Dielectric Constant of Cubic Ionic Compounds. - Phys. Rev., 1963, vol.129, N 4, p.1593-1600.

14. Hegenbarth E. The Shifting of the Transition Temperature of $(\text{Ba}_x, \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ Solid Solutions ($x < 0,1$) by Hydrostatic Pressure. - J.Phys.Soc.Japan, 1970, vol.28, Suppl., p.407-409.

15. Мартин Г., Хегенбарт Э., Романовский Т.Б., Фрицберг В.Я. Особенности диэлектрических свойствах твердого раствора $(\text{Sr}_{1-x}, \text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ при низких температурах. - Физ.твёрд. тела, 1976, т.18, с.248-250.

16. Поландов И.Н. К вопросу о диэлектрических свойствах поликристаллического твердого раствора $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ при высоких давлениях. - Докл.АН СССР, 1963, т.150, № 4, с.779-780.

17. Поландов И.Н., Мылов В.П. Исследование сегнетоэлектрической керамики $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ при высоких давлениях. - Физ.твёрд. тела, 1967, т.9, вып.8, с.2319-2323.

18. Поландов И.Н. Исследование сегнетоэлектрического твердого раствора $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,95}, \text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$ при высоких давлениях. - Физ.твёрд. тела, 1965, т.7, с.1874-1876.

19. Поландов И.Н., Мылов В.П. Диэлектрические свойства поликристаллического твердого раствора $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ в области фазового перехода при высоких давлениях. - Физ.твёрд. тела, 1964, т.6, вып.2, с.499-502.

20. Klimovski J. Effect of High Hydrostatic Pressure on the Dielectric Properties of BaTiO_3 Single Crystals. - Phys.status solidi, 1962, vol.2, p.456-459.

21. Klimovski J., Pietrzak J. Effect of Hydrostatic Pressure on the Dielectric Properties of BaTiO_3 . - Proc. Phys.Soc., 1960, vol.75, p.456-459.

22. Klimovski J., Pietrzak J. Dielectric Permittivity Variations in BaTiO_3 Single Crystals and Ceramics Resulting from Hydrostatic Pressure. - Acta phys.pol., 1960, vol.19, p.369-381.

23. Поландов И.Н., Мылов В.П., Струков В.А. Исследование спонтанной поляризации титаната бария при гидростатических давлениях до 10000 кг.см^{-2} . - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1967, т.31, № 7, с.1208-1210.

24. Поляндов И.Н., Струков Б.А., Мылов В.П. Об изменении характера перехода в монокристаллическом титанате бария под действием гидростатического давления. - Физ.тверд.тела, 1967, т.9, вып.5, с.1477-1482.

25. Merz W.J. The Effect of Hydrostatic Pressure on the Curie Point of Barium Titanate Single Crystals. - Phys. Rev., 1950, vol.77, N 7, p.52-54.

26. Minomura S., Tanaka T., Okai B., Nagasaki H. Pressure Dependence of Transition Temperature and Electrostriction in Perovskite BaTiO_3 . - J.Phys.Soc.Japan, 1970, vol.28, Suppl., p.404-406.

27. Minomura S., Kawakubo T., Nakagawa T., Sawada S. Pressure Dependence of Curie Point and Tetragonal-Orthorhombic Transition Point of BaTiO_3 . - Jap.J.Appl.Phys., 1964, vol.3, p.562-563.

28. Klimovski J., Holderna K., Ožgo D., Wanarski W., Makovski R. Effect of Hydrostatic Pressure on the Dielectric Properties of Barium Titanate with Iron, and Cobalt Admixture. - Wydz.mat.fiz.i chem. UAM Poznania.Ser.fiz., 1974, N 12, p.101-117.

29. Леонидова Г.Г., Поляндов И.Н. Переход в параэлектрическое состояние титаната бария при высоком давлении. - Физ.тверд.тела, 1962, т.4, вып.9, с.2613-2615.

30. Леонидова Г.Г., Волк В. Исследование фазового перехода в титанате бария при высоком гидростатическом давлении. - Физ.тверд.тела, 1965, т.7, с.3344-3347.

31. Поляндов И.Н., Кафадарова Е.А., Петров В.М. Установка для измерения сверхвысокочастотной диэлектрической проницаемости при высоких давлениях. - Приборы и техн.эксперимента, 1970, № 4, с.201-203.

32. Фрицберг П.А., Фрицберг В.Я. Закон Кюри - Вейсса для гидростатического давления в твердых растворах системы $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$. - В кн.: Сегнетоэлектрические фазовые переходы. Рига, 1978, с.94-115. (Изд.Латв.ун-та.)

33. Samara G.A. The Gruneisen Parameter of the Soft Ferroelectric Mode in Cubic Perovskites. - Ferroelectrics, 1971, vol.2, p.177-182.

34. Брок А.Я., Фрицберг В.Я., Такере З.А., Олехнович Р.Я., Тункун З.А. Экспериментальные исследования обобщенного закона Кюри - Вейсса в системах твердых растворов со структурой типа перовскита. - Учен.зап.Латв.ун-та. 1974, т.189, с.5-46.

35. Такере З.А. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов $(\text{Ba},\text{Ca})\text{TiO}_3$. - В кн.: Сегнетоэлектрические фазовые переходы. Рига, 1978, с.145-161. (Изд. Латв. ун-та.)

36. Перро И.Т., Фрицберг В.Я. Исследования упругих свойств сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита. - Учен. зап. Латв. ун-та, 1976, т.250, с.47-58.

37. Fritsberg P.A., Fritsberg V.J. Hydrostatic Pressure Dependence of the Ferroelectric Properties in the Anharmonic Oscillator Model. - Phys. status solidi, a, 1980, vol.58, p.665-673.

38. Фрицберг П.А. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрического твердого раствора $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ в области фазового перехода при высоких давлениях. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, 1971, с.117-122.

39. Фрицберг П.А., Фрицберг В.Я. Закономерности диэлектрических свойств сегнетоэлектрических твердых растворов под действием гидростатического давления. - Тезисы докл. Всесоюзной конференции "Гидростатическая обработка материалов". Донецк, 1979, с.25-26.

40. Фрицберг П.А. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита в условиях высокого гидростатического давления. - Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. Саласпилс, Изд. АН ЛатвССР, 1980, 16 с.

41. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М., 1973. 327 с.

42. 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.

43. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и анти-сегнетоэлектрики. Д., 1971. 476 с.

44. Гинзбург В.Л. О поляризации и пьезоэффекте титаната бария вблизи точки сегнетоэлектрического перехода. - Ж. эксперим. и теор. физ., 1949, т.19, вып.1, с.36-41.

45. Гинзбург В.Л. Теория сегнетоэлектрических явлений. - Успехи физ. наук, 1949, т.38, вып.4, с.490-525.

46. Ширококов М.Е., Холоденко Л.П. К термодинамической теории сегнетоэлектрических явлений в кристаллах типа титаната бария. - Ж. эксперим. и теор. физ., 1951, т.21, вып.11, с.1239-1249.

47. Холоденко Л.П., Ширококов М.Е. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов типа $BaTiO_3$ вблизи точки Кюри при наличии упругих напряжений. - Ж.эксперим.и теор.физ., 1961, т.21, вып.11, с.1250-1261.
48. Goswami A.K. Theory of the Effect of Hydrostatic Pressure on the Permittivity and Curie Point of Single Crystal Barium Titanate. - J.Phys.Soc.Japan, 1966, vol.21, N 6, p.1037-1040.
49. Goswami A.K., Cross L.B. Pressure and Temperature Dependence of the Dielectric Properties of the Perovskite Barium Titanate. - Phys.Rev., 1970, vol.171, N 2, p.549-550.
50. Смоленский Г.А., Пасынков Р.Е. К термодинамической теории сегнетоэлектриков со структурой перовскита. - Ж.эксперим.и теор.физ., 1953, т.24, вып.1, с.69-77.
51. Clarke R., Benguigui L. The Tricritical Point in $BaTiO_3$. - J.Phys.C: Solid State Phys., 1977, vol.10, p.1963-1973.
52. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М., 1976. 583 с.
53. Фрицберг В.Я. Исследование нелинейности поляризации вблизи фазового перехода у перовскитовых сегнетоэлектриков на модели ангармонического осциллятора. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, 1971, с.5-21.
54. Гинзбург В.Л. Несколько замечаний о фазовых переходах второго рода и микроскопической теории сегнетоэлектриков. - Физ.тврд.тела, 1960, т.2, № 9, с.2031-2043.
55. Ролов Б.Н., Кркевич В.Э. Термодинамика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах. Рига, 1978. 214 с.
56. Ролов Б.Н., Кркевич В.Э. Фазовые переходы в твердых телах. Термодинамический формализм структурных превращений в упорядоченных кристаллах. Рига, 1977, ч.1. 98 с. (Изд.Латв.ун-та.)
57. 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.
58. Пуриныш Э.Х., Фрицберг В.Я. Исследование электрострикции в неполярной фазе у сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1974, т.189, с.161-180.

59. Cochran W. Crystal Stability and the Theory of Ferroelectricity. Part 1. - Advances Phys., 1960, vol.9, p.387-407.

60. Samara G.A., Sakudo T., Yoshimitsu K. Important Generalization Concerning the Role of Competing Forces on Displacive Phase Transitions. - Phys.Rev.Lett., 1975, vol. 35, N 26, p.1767-1769.

61. Peercy P.S., Samara G.A. Pressure Dependence of Acoustic-Soft-Optic-Mode Interactions in Ferroelectrics BaTiO₃. - Phys.Rev., B, 1972, vol.6, N 7, p.2748-2751.

Статья поступила 5 декабря 1980 года.

УДК 537.226.33

Fritsberg V., Shternberg A. PECULIARITIES OF PHASE TRANSITIONS IN PLZT SOLID SOLUTIONS. The results of the complex investigation of the physical properties of PLZT ferroelectric solid solutions are reported. The conclusion has been drawn that in the materials mentioned above a strongly defused phase transition appears starting at the temperature considerably higher than the maximum temperature of the dielectric permeability T_M and ends at $T < T_p$ (the dissociation temperature of polar phase induced by the macroscopic polarization field). Two stages which follow directly one after another in ferroelectrics with sharp phase transitions appear to be considerably transferred: the change of grating symmetry connected with the phase transition and the formation (dissociation) of domains.

УДК 537.226.33:531.228.3

Shternberg A., Hlidek P., Zvara M. ELECTRO-OPTIC EFFECT IN PLZT-CERAMICS IN THE INFRARED REGION OF IRRADIATION. The results of investigation of electrooptic effect in PLZT 9/65/35-ceramics in spectral range from 0,6 to 7,0 μm are reported. The half-wave voltage grows approximately linearly with the wavelength λ : the modulation in creases in the infrared. The short-wave decrease of the $\bar{R}(\lambda)$ and $\bar{M}(\lambda)$ curves is followed by a relative plateau and subsequently by another decay of the effective quadratic electro-optic coefficients \bar{R} and \bar{M} at $\lambda \gg 4 \mu\text{m}$. The DiDomenico - Wemple two-oscillator model has been used to describe the electro-optic properties of PLZT-ceramics; some parameters of the model have been calculated including the effective polarization potential $\bar{\beta}$ and birefringence dispersion constant K .

УДК 537.226.33

Kapenieks A., Kruminsh A. ELECTROOPTIC PROPERTIES OF THE TRANSPARENT PLZT-CERAMICS IN WEAK ELECTRIC FIELDS AND THE ROLE OF INTERFERENCE PHENOMENA OF LIGHT. Theoretical and experimental investigation has been carried out the transparency of the polarization optics system with the oblique plate of transparent ferroelectric ceramics in a monochromatic light. It has been observed that the obliquity of the plate exerts the influence upon the contrast ratio of the system and changes the dependence of transparency on the external electric field. It is determined mainly by interference phenomena of light.

УДК 537.224.33:537.228.3

- Dimza V. PHOTOINDUCED EFFECTS IN PLZT-CERAMICS. The dependencies of the anomalous photovoltaic effect on the intensity and wave length of light as well as on temperature in transparent polarized PLZT-ceramics are described. The dependencies of dark and photoconductivity on temperature, the voltamperic characteristics of the dark current testify that PLZT should be considered as highly doped and compensated semiconductor. It is suggested that the anomalous photovoltaic effect in PLZT is determined by large scale fluctuations of the potential occurring in the highly doped and compensated semiconductor. It is shown that photo-refraction in the absence of the external electric field in polarized PLZT ferroceramics is determined basically by the anomalous photovoltaic effect.

УДК 537.226.4:539.26

Fritsberg V. ON THE MECHANISM OF THE MORPHOTROPIC PHASE TRANSITION IN SOLID SOLUTIONS WITH THE OXYGEN-OCTAHEDRAL STRUCTURE. The appearance of the morphotropic phase transition in some systems of ferroelectric solid solutions is connected with the instability of the crystal lattice of

the solutions regarding the "concentration" soft mode. The most essential differences of the morphotropic phase transition compared with the usual ferroelectric phase transition of the displacive kind are pointed out. The "concentration" rule of Currie - Weiss and the temperature influence on the "concentration" dependence of dielectric permeability have been discussed by using the model of anharmonic oscillator. It is shown that theoretical conclusions are well fitted with the experimental data.

VAK 537.226.4:539.26

Kruchan J., Freimanis V. X-RAY ANALYSIS OF THE MORPHOTROPIC PHASE TRANSITION IN $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ ABOVE THE ROOM TEMPERATURE. The phase concentration and lattice parameters of coexisting or separate phase within the region of morphotropic phase transition are measured as functions of temperature. The rhombohedral-to-tetragonal phase transition is found to be of the first order. An approximate area of the phase diagram of PbTiO_3 - PbZrO_3 solid solution in the region of the morphotropic phase transition is given.

VAK 537.226.4:539.26

Freimanis V. THE CONNECTION OF DIELECTRIC PERMEABILITY WITH STRUCTURE IN THE REGION OF THE MORPHOTROPIC PHASE TRANSITION IN THE SOLID SOLUTIONS $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ AND $(\text{Pb},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$. The reciprocal dielectric permeability $1/\epsilon$ is found to be a linear function of the concentration of single-phase solid solutions in the region of morphotropic phase transition. A twin peak of ϵ is observed in the two-phase region of $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$. A model proposed to explain the twin peak is discussed.

УДК 537.224.33

Fritsberg V., Zajanchkovsky Z., Zvirgzds J. DIELECTRIC RELAXATION IN THE KILOHERTZ REGION OF THE SINGLE CRYSTAL OF BARIUM TITANATE IN THE REGION OF PHASE TRANSITION. Temperature dependence on the dielectric relaxation time has been determined experimentally in the region of K-T phase transition. The results are interpreted on the basis of the thermodynamic theory of thermal fluctuations utilized for the polar microregions of the "new" (tetragonal) phase.

УДК 537.226.33

Liberts G., Fritsberg V. DETECTION OF ORDERING IN THE PARAELECTRIC PHASE OF OXYGEN-OCTAHEDRA TYPE FERROELECTRICS BY THE OPTICAL SECOND-HARMONIC GENERATION TECHNIQUE.

A sensitive method of the optical second-harmonic generation (SHG) has been used to investigate the phenomenon of diffuse phase transition. The major objects of the investigations were the lead-magnesium niobate PLZT 9/65/35-ceramics and barium titanate single crystals. It is shown that the conceptions of defects and polarization fluctuations in an unideal cubic lattice allows to explain qualitatively and partly quantitatively the SHG experiments in these materials.

УДК 537.226.33

Perro I. THE ANALYSIS OF THE ELASTIC PROPERTIES OF FERROELECTRIC MATERIALS WITH A PEROVSKITE STRUCTURE. The paper suggests the main definitions of the elastic parameters of ferroelectric polycrystals. The correlation of the parameters is given. The techniques for measuring values of the elastic properties are described. The fields of the elastic properties of perovskites in the coordinates of elasticity modules are deduced. The values of the elastic properties of more than 260 various compositions of 12 solid solution systems with the perovskite structure are utilized.

УДК 537.226.33:539.89

Fritsberg P. POLARIZATION PROPERTIES OF THE PEROVSKITE TYPE FERROELECTRIC SOLID SOLUTIONS UNDER HIGH HYDROSTATIC PRESSURE. The relationship $\epsilon = C^*/(\rho - \rho^*)$ is checked and the cubic-to-tetragonal phase transition temperature shift with the volume change $d \ln T / d \ln V$ is obtained in $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$, $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ ferroelectric solid solutions. The results are discussed in terms of the phenomenological treatment and the lattice-dynamical approach. The corresponding theoretical expressions are derived to relate macroscopic parameters C^* and ρ^* to the parameters of the anharmonic oscillator model.

С О Д Е Р Ж А Н И Е

1. ФРИЦБЕРГ В.Я., ШТЕРНБЕРГ А.Р. Особенности фазовых переходов в твердых растворах ЦТСЛ.....	3
2. ШТЕРНБЕРГ А.Р., ХЛИДЕК П., ЗВАРА М. Электрооптический эффект в керамике ЦТСЛ в инфракрасном диапазоне излучения.....	13
3. КАПЕНИКС А.Э., КРУМИНЬ А.Э. Электрооптические свойства прозрачной ЦТСЛ сегнетокерамики в слабых электрических полях и роль интерференционных явлений света.....	23
4. ДИМЗА В.И. Фотоиндуцированные эффекты в сегнетокерамике ЦТСЛ.....	32
5. ФРИЦБЕРГ В.Я. О механизме морфотропного фазового перехода в твердых растворах с кислородно-октаэдрической структурой.....	44
6. КРУЧАН Я.Я., ФРЕЙМАНИС В.А. Рентгеноструктурные исследования морфотропного фазового перехода в $Pb(Ti,Zr)O_3$ при температурах выше комнатной.....	56
7. ФРЕЙМАНИС В.А. Связь диэлектрической проницаемости со структурой в области морфотропного фазового перехода в твердых растворах $Pb(Ti,Zr)O_3$ и $(Pb,Ba)Nb_2O_6$	64
8. ФРИЦБЕРГ В.Я., ЗАЯЧКОВСКИЙ З.Б., ЗВИРТЗДС Ю.А., БИРКС Э.Х., ЗВИРТЗДЕ Ю.В. Диэлектрическая релаксация в килогерцевом диапазоне у монокристалла титаната бария в области фазового перехода.....	71

9. ЛИБЕРТС Г.В., ФРИЦБЕРГ В.Я. Выявление упорядочения в параэлектрической фазе кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков методом ГВГ..... 78
10. ПЕРРО И.Т. Анализ совокупности упругих свойств сегнетокерамических веществ со структурой перовскита..... 90
11. ФРИЦБЕРГ П.А. Поляризационные свойства сегнетоэлектрических твердых растворов типа перовскита в условиях высокого гидростатического давления.. 116
- Рефераты статей на английском языке..... 154

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Межвузовский сборник научных трудов

Редакторы В.Фрицберг, Т.Фадеева
Технический редактор М.Дреймане
Корректор М.Дреймане

Подписано к печати 03.03.1981. ЯТ 06103. Ф/б 60x84/16.
Бумага М1. 10,3 физ.печ.л. 9,6 усл.печ.л. 7,9 уч.-изд.л.
Тираж 600 экз. Зак. № 457. Цена 79 к.

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

79 к.