



**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ**

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ ЛАТВИЙСКОЙ ССР
ЛАТВИЙСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ПЕТРА СТУЧКИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ**
МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Под общей редакцией В. Я. Фрицберга

ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. П. СТУЧКИ
РИГА 1983

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ сегнетоэлектрических фазовых переходов. Межвуз. сб. науч. трудов. — Рига: Латв. гос. ун-т им. Петра Стучки, 1983. — 144 с.

Настоящий сборник содержит оригинальные результаты изучения фазовых переходов при помощи классических (тепловое расширение, упругие резонансные спектры) и более современных (комбинационное рассеяние, генерация второй гармоники) методов. Обсуждается механизм сложного низкотемпературного фазового перехода в кристалле нитрата аммония, установлены закономерности появления микрообластей полярной фазы в матрице centrosymmetric фазы в ряде перовскитовых сегнетоэлектриков с различной степенью размытия фазового перехода, выявлена его эволюция в изучаемых рядах твердых растворов. Рассмотрено влияние внешних воздействий на свойства и фазовый переход сегнетоэлектриков. Обнаружено радиационное окрашивание и дальнейшее размытие фазового перехода в керамике ЦТСЛ в результате γ -облучения. Наложение электрического поля приводит к значительным изменениям упругих свойств и фазового состава в этом материале. Анализируется интересная проблема взаимосвязи условий возникновения сверхпроводимости с аномалиями структурных параметров в системе $BaV_xPb_{1-x}O_3$. В сборник включены также обзоры по проблеме образования и влияния некоторых типов точечных дефектов кристаллической решетки на физические свойства перовскитовых сегнетоэлектриков, по электрокалорическому эффекту и современным тенденциям в разработке и применении сегнето- и пьезоэлектриков.

Сборник предназначен для специалистов, работающих в области исследования сегнетоэлектриков, для аспирантов, а также для студентов старших курсов, специализирующихся в области физики твердого тела.

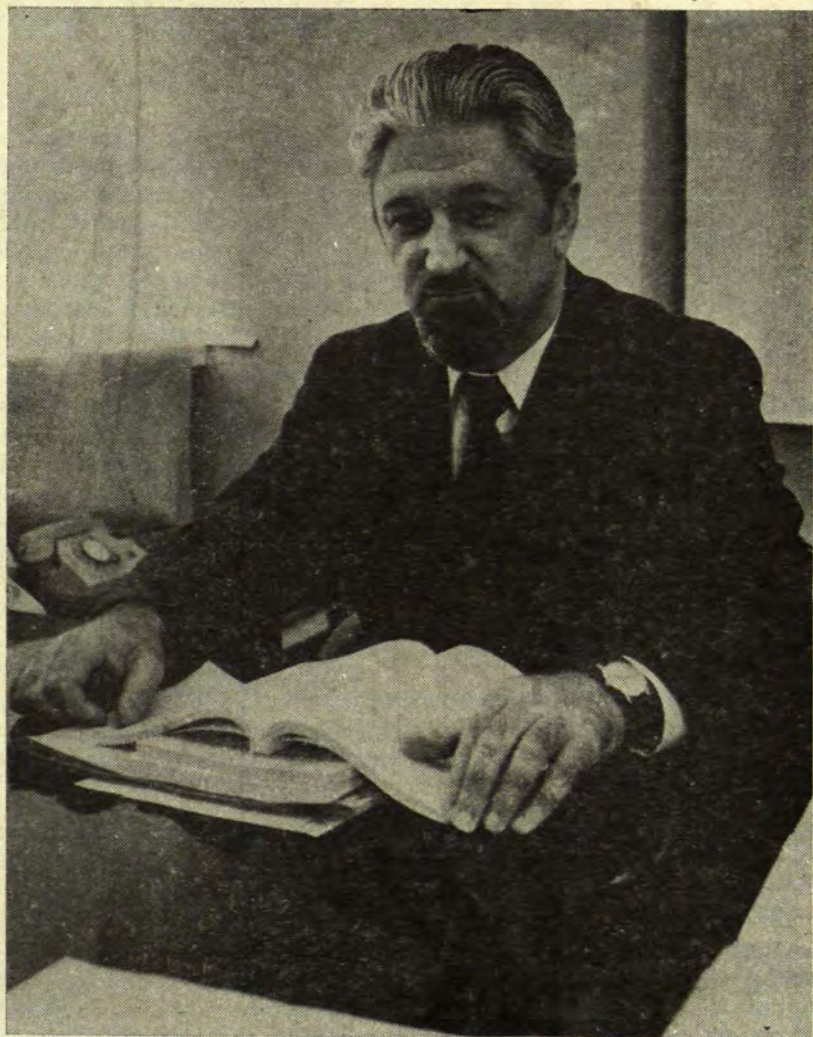
Печатается по решению редакционно-издательского совета ЛГУ им. П. Стучки.

© Латвийский
государственный
университет
им. П. Стучки, 1983



Priekš citiem darbodamies, attīstīti
Pats savus spēkus negurstošā karā —
Un mūžīgs darba lauks būs tavā varā,
Un mūžam jaunots spēks un ieroči.

Rainis



Latvijas PSR Nopelniem bagātais zinātnes un tehnikas darbinieks,
fizikas un matemātikas zinātņu doktors
profesors **VOLDEMĀRS FRICBERGS**

ВОЛДЕМАР ЯНОВИЧ ФРИЦБЕРГ

Латвийская наука понесла большую утрату. 2 августа 1982 года безвременно скончался видный советский ученый в области физики твердого тела, заслуженный деятель науки и техники Латвийской ССР, доктор физико-математических наук, заведующий отделением физики сегнетоэлектриков Научно-исследовательского института физики твердого тела Латвийского государственного университета им. Петра Стучки, профессор Волдемар Янович Фрицберг.

6 августа в Большую аулу университета проститься с Волдемаром Яновичем и проводить его в последний путь пришли не только его родные и друзья. Пришли также его товарищи студенческих лет, долголетние и молодые коллеги физико-математического факультета, Научно-исследовательского института физики твердого тела, представители ректората и общественных организаций, многочисленная научная общественность города Риги — физики и химики научных организаций и других высших учебных заведений.

Этот необычный симпозиум, на котором выражалась благодарность, уважение и любовь к В. Я. Фрицбергу, продолжался на Лесном кладбище. И щедро сияло летнее солнце, почтительно выстроились старинные сосны, а в листве шелестел теплый легкий ветерок. То было расставание навек.

Волдемар Янович Фрицберг ушел от нас, когда нынешнее лето было в самом разгаре, а в жизни профессора настали годы зрелости. Ему было только 56 лет. Родился он 24 июня 1926 года в г. Риге, в семье служащих. В городе прошли и его школьные годы — в 47-й школе и в 1-й средней школе.

Трудные послевоенные годы совпали с учебой в Латвийском государственном университете: в 1945 году он стал студентом физико-математического факультета. В период учебы молодой студент проявил исключительную жажду к знаниям: его привлекали занятия в студенческом научном обществе, он был активным его участником; настойчиво изучал английский язык, поняв, что русского и немецкого, которыми он уже владел, недостаточно для овладения научными знаниями.

Факультет был окончен в 1950 году с отличными успехами. Трудовая жизнь Волдемара Яновича Фрицберга — сначала как ассистента и аспиранта, а затем как преподавателя и профессора в дальнейшем так и осталась тесно связанной с Латвийским государственным университетом.

Первые шаги в практической науке были сделаны под руководством известного физика Латвии в области оптики и спектроскопии доцента Л. К. Янсона, выполняя дипломную работу по теме «Разработка и исследование кварцевого спектрографа». В годы аспирантуры (1952—1955) научной тематикой являлось исследование электрических свойств фотопроводящих кристаллов. При этом Волдемар Янович Фрицберг проделал большую экспериментальную работу по изучению центров окраски в кристаллах хлорида калия и сульфида цинка. Представление диссертации однако не состоялось, так как немногим раньше В. Я. Фрицберга группа советских ученых из Ленинграда и ученые из ФРГ опубликовали аналогичные результаты. Но такая относительная неудача не уменьшила интерес В. Я. Фрицберга к научной деятельности.

Он, занимая должность старшего преподавателя кафедры экспериментальной физики, в 1956 году совместно с нынешним профессором Рижского политехнического института Э. Ж. Фрейденфельдом начал исследования в области сегнето- и пьезокерамики, которая в то время только что появилась на горизонте проблем бурно развивающейся физики твердого тела.

Уже в самом начале научной деятельности Волдемару Яновичу Фрицбергу была свойственна целенаправленность, планомерность и изобретательность; этим его деятельность отличалась на протяжении 25 лет. В ней можно выделить определенные периоды, каждый из которых характеризуется осуществлением качественно новых идей.

В начальном периоде (1956—1966 гг.) он проявляет незаурядную работоспособность, редко присущее столь молодому ученому научное чутье и смелость. Первая его публикация появилась в 1957 году в «Известиях Академии наук Латвийской ССР».

На основе своих экспериментальных результатов он оппонировал идеям известного тогда авторитета в области физики диэлектриков профессора Г. И. Сканави относительно физической природы поляризации твердых растворов систем титанат свинца—титанат стронция—титанат висмута, титанат свинца—титанат кальция—титанат висмута. В. Я. Фрицберг стал единомышленником научной позиции ныне члена-корреспондента Академии наук СССР и координатора работ в области сегнетоэлектричества в Советском Союзе профессора Г. А. Смоленского в отношении размытых сегнетоэлектрических фазовых переходов. В этот же период В. Я. Фрицберг показал важные преимущества исследования керамических сегнетоэлектрических твердых рас-

творов. Варьирование химическим составом, невозможное при синтезе сегнетоэлектрических монокристаллов, сделало керамические твердые растворы в большей мере удобными для изучения ряда физических явлений и природы фазовых переходов.

В. Я. Фрицберг одинаково хорошо ориентировался в эксперименте и в теории, наряду с физикой, хорошо знал химию. У него всегда были очень ясные представления о моделях исследуемых физических процессов. Благодаря этим качествам В. Я. Фрицберг сумел привлечь к физике сегнетоэлектриков экспериментаторов, теоретиков и технологов, ранее не занимавшихся этой проблематикой. Он стал признанным лидером среди ученых. Официально это подтвердилось присуждением в 1962 году ученой степени кандидата физико-математических наук. Его выдвинули на должность декана физико-математического факультета (1962—1966). В 1965 году ему присвоено звание доцента. В. Я. Фрицберг проявил себя инициативным преподавателем, непрерывно совершенствующим свое лекторское мастерство, за что его любили студенты. Лекции по физике диэлектриков и по фазовым переходам, читаемые В. Я. Фрицбергом, наряду со студентами, всегда приходили слушать научные сотрудники и другие преподаватели. Он умел излагать любой вопрос просто и наглядно. Лекции читал увлеченно, эмоционально. Его выступления на любом языке (латышском, русском, немецком, английском) всегда были образны и изящны. Именно на его лекциях многие талантливые студенты определили свой дальнейший научный путь.

Следующий период в деятельности В. Я. Фрицберга характеризуется созданием ряда новых методик по изучению сегнетоэлектрических твердых растворов, в частности, по исследованию диэлектрических, поляризационных, структурных, упругих, тепловых и электромеханических свойств материала, по изучению температурной зависимости коэффициента линейного термического расширения, диэлектрической нелинейности, спонтанного электрооптического эффекта, диэлектрических свойств при воздействии высокого гидростатического давления.

Вокруг В. Я. Фрицберга постепенно создавался коллектив молодых ученых из бывших его студентов, навыки научной работы которые приобретали и на практических занятиях, и при разработке курсовых и дипломных работ. Логическим исходом энергичной организаторской деятельности В. Я. Фрицберга было основание в 1968 году при Латвийском государственном университете Проблемной лаборатории сегнето- и пьезоэлектриков, заведующим которой он стал. В. Я. Фрицбергом была уже проведена огромная и важная научная работа, признанная и советскими и зарубежными учеными, занимающимися подобными исследованиями. В 1968 году Рига стала местом проведения 6-й Всесоюзной конференции по сегнетоэлектричеству. Организованную В. Я. Фрицбергом лабораторию стали считать в некоторой

степени уникальным центром исследования сегнетоэлектрических твердых растворов. Коллективу удавалось проводить четко определенную системную научно-исследовательскую работу: на месте было организовано получение материала, на котором тут же проводили физические исследования и проверяли возможности его применения.

В. Я. Фрицберг являлся не только создателем и руководителем научной школы, но и основателем оригинального направления в области исследования сегнетоэлектрических твердых растворов. Результаты проведенных под руководством В. Я. Фрицберга фундаментальных исследований стали широко использоваться в других научных учреждениях.

Весьма плодотворный второй период научной деятельности В. Я. Фрицберга завершился докторской диссертацией «Физические явления в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита», защищенной в 1975 году, и утверждением в ученом звании профессора.

Значительны заслуги В. Я. Фрицберга в организации и развитии работ по изготовлению, исследованию и применению прозрачной керамики, начатых уже в 1970 году, но ставших одними из главных впоследствии. Под его руководством ставились опыты с целью изучения оптических, электрооптических и нелинейных оптических свойств сегнетоэлектрических кристаллов.

В 1978 году руководимая В. Я. Фрицбергом лаборатория стала отделением физики сегнетоэлектриков вновь созданного Научно-исследовательского института физики твердого тела Латвийского государственного университета им. Петра Стучки. Он являлся также заместителем директора института. Коллектив отделения считался одним из ведущих в нашей стране по изучению прозрачной сегнетокерамики, поэтому в апреле 1982 года ему была доверена организация 1-го Междугосударственного семинара по теме «Разработка, исследование и применение прозрачной сегнетокерамики»; председателем организационного комитета этого семинара был избран профессор Волдемар Янович Фрицберг.

Научная работа В. Я. Фрицберга проводилась в тесном сотрудничестве с ведущими научными центрами СССР по исследованию сегнетоэлектриков и координировалась Научным советом «Физика сегнетоэлектриков и диэлектриков» Академии наук СССР, руководимым членом-корреспондентом Академии наук СССР, профессором Г. А. Смоленским. Профессор В. Я. Фрицберг входил в состав трех научных советов всесоюзного масштаба по координации работы — «Физика сегнетоэлектриков и диэлектриков» Академии наук СССР, членом бюро Совета которого он являлся, «Физико-химические основы полупроводникового материаловедения» Академии наук СССР, «Получение и применение сегнето- и пьезоэлектрических материалов» Государственного комитета по науке и технике Совета Министров СССР.

В. Я. Фрицберг являлся также членом Специализированного совета по присуждению ученых степеней при Институте физики Академии наук Латвийской ССР.

Представляя советскую науку за рубежом, В. Я. Фрицберг пропагандировал передовые методы теоретического и экспериментального исследования по физике твердого тела и одновременно изучал опыт зарубежных коллег. Он установил деловые и научные контакты с учеными ГДР, ЧССР, ПНР, СФРЮ, США, Японии, Франции, ФРГ и других стран. В руководимом им коллективе проходили стажировку иностранные ученые. В. Я. Фрицберг на протяжении последних 15 лет своей жизни входил в состав организационных комитетов всех без исключения конференций и семинаров по сегнетоэлектричеству, проводимых в СССР, в том числе и X Всесоюзной конференции в Минске в сентябре 1982 года. В 1979 году он был приглашен для участия в организации Международного симпозиума по применению сегнетоэлектриков (Миннеаполис, США). В 1981 году его пригласили в Пенсильванию (США) прочитать обзорный доклад на V Международной конференции по сегнетоэлектричеству.

Научное наследие профессора Волдемара Яновича Фрицберга составляет свыше 150 научных работ, в том числе и написанных совместно с зарубежными исследователями-физиками. Он имеет более 10 изобретений.

Теперь уже насчитывается более десяти кандидатов физико-математических наук, научным руководителем которых был наш профессор. И в отделении физики сегнетоэлектриков института работает еще много энергичных научных сотрудников, которых он разумно воспитывал, очень любил и которыми руководил до последнего дня своей жизни, хотя и был уже тяжело болен.

За четыре дня до своей смерти он закончил статью о сегнетоэлектричестве для журнала «Наука и техника», но еще многое осталось незавершенным. Задумана и начата монография, в которой предстояло обобщить основные научные результаты. Не успел подписать своей рукой и отредактированный настоящий сборник научных трудов...

Член-корреспондент
Академии наук Латвийской ССР
профессор Ю. Р. ЗАКИС

Кандидат физико-математических наук
А. Р. ШТЕРНБЕРГ

ВЛИЯНИЕ ДИНАМИКИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ХАРАКТЕР ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ СО СЛОЖНЫМИ ИОНАМИ

Я. Я. АБОЛИНЬШ, С. В. КАРПОВ*, А. А. ШУЛТИН*

Латвийский государственный университет им. Петра Стучки

* Ленинградский государственный университет

Фазовые переходы (ФП) в кристаллах происходят тогда, когда внутренние энергии фаз выравниваются, а величина потенциальной энергии системы на перевале не слишком большая. Наличие высоких барьеров между структурами различных фаз может стать причиной устойчивости метастабильных модификаций в достаточно широком интервале температур и давлений. Примерами могут служить многие минералы. Высота перевала определяется конкретной траекторией в фазовом пространстве и зависит от характера многочастичного взаимодействия. В частном случае кристаллов с водородными связями важный вклад в это взаимодействие вносит динамика протонной подрешетки, причем статический или динамический характер этого вклада определяется степенью ее подвижности.

Иллюстрируем сказанное непрерывным фазовым переходом в кристалле кислого силиката NaCaHSiO_4 . Безуспешность попыток интерпретации внутренних колебаний SiO_4^{4-} в нем по одной из пространственных групп была связана с учетом различного влияния динамики протонов на эти колебания в зависимости от их частоты [1]. Увеличение подвижности протонов с повышением температуры приводит к тому, что состояние кристалла, упорядоченное при низких температурах, переходит в разупорядоченную (центросимметричную) фазу через широкую область промежуточных состояний, не описываемых в рамках единой симметрии. По механизму перехода между этими фазами кристалл NaCaHSiO_4 можно отнести к сегнетоэлектрикам типа PbHPO_4 .

Исследования сегнетоэлектрических ФП в твердых растворах со структурой перовскита также привели к обоснованным выво-

дам о том, что изменение межмолекулярного взаимодействия, обусловленного изменением концентрации компонент, приводит к изменению не только количественных параметров, но и характера самого перехода [2, 3].

Особенностью кристаллов с водородными связями является их способность к изменению динамики межмолекулярных взаимодействий с изменением температуры. Поэтому спектроскопические исследования фазовых превращений, позволяющие получать информацию о процессах, происходящих за время порядка 10^{-10} с, представляют особый интерес для понимания микромеханизма таких процессов и роли кооперативных явлений. Они были выполнены для кристаллов нитратов щелочных металлов [4—6], что позволило установить степень близости реализующихся в них фазовых переходов к переходам непрерывного типа.

Удачными объектами для исследования влияния динамики межмолекулярного взаимодействия на характер фазовых переходов являются кристаллы аммониевых соединений. В хлористом аммонии при 243 К наблюдается ФП типа порядок—беспорядок. Азотнокислый аммоний, состоящий из сложных ионов, связанных, помимо кулоновских сил, водородными связями, обладает рядом полиморфных модификаций, тогда как в перхлорате аммония, также имеющем в своем составе сложный анион, в широком интервале температур (от 12 до 513 К) фазовые переходы отсутствуют.

Исследования температурной зависимости колебательного спектра NH_4NO_3 в области ФП $\text{IV} \rightleftharpoons \text{V}$ показали [7], что кристалл проходит через область состояний с ориентационной неупорядоченностью ионов NO_3^- . Анализ температурного хода параметра порядка анионной подрешетки показал, что в кристалле отсутствует заметная кооперативность процесса. В то же время фаза IV, в которую осуществляется переход, является вполне упорядоченной, что в значительной мере обусловливается наличием водородных связей. Эти факты в совокупности с имеющимися в литературе данными по ядерному магнитному резонансу [8, 9] указывают на то, что именно водородные связи определяют характер ФП $\text{IV} \rightleftharpoons \text{V}$.

Существует несколько проявлений влияния водородных связей в колебательных спектрах кристаллов. Во-первых, полносимметричные колебания ионов при увеличении энергии водородной связи понижают свою частоту. Во-вторых, одновременно с этим частота либрационных колебаний молекул (ионов), связанных водородными связями, повышается из-за увеличения силовых взаимодействий, препятствующих поворотам. То же относится и к трансляционным колебаниям. Эти общие закономерности хорошо иллюстрируются данными табл. 1.

Таблица 1

Влияние водородной связи на частоту валентных и либрационных колебаний в аммониевых и азотнокислых солях

Кристалл	Длина связи N—X, Å	Частота колебаний, см ⁻¹		
		NH ₄ ⁺		NO ₃ ⁻
		ν_1	либр.	ν_1
NH ₄ F	2,66	2845	523	
NH ₄ Cl	3,34	3042	390	
NH ₄ Br	3,50	3055	319	
NH ₄ I	3,62	3075	285	
(NH ₄) ₂ SiF ₆	2,97	3162	235	
NH ₄ ClO ₄		3206		
NH ₄ NO ₃ —I				1050
NH ₄ NO ₃ —II				1054
NH ₄ NO ₃ —III				1047
NH ₄ NO ₃ —IV		3140		1043
NH ₄ NO ₃ —V				1055
KNO ₃				1050
NaNO ₃				1068
CsNO ₃ —II				1052
RbNO ₃				1056
Sr(NO ₃) ₂				1056

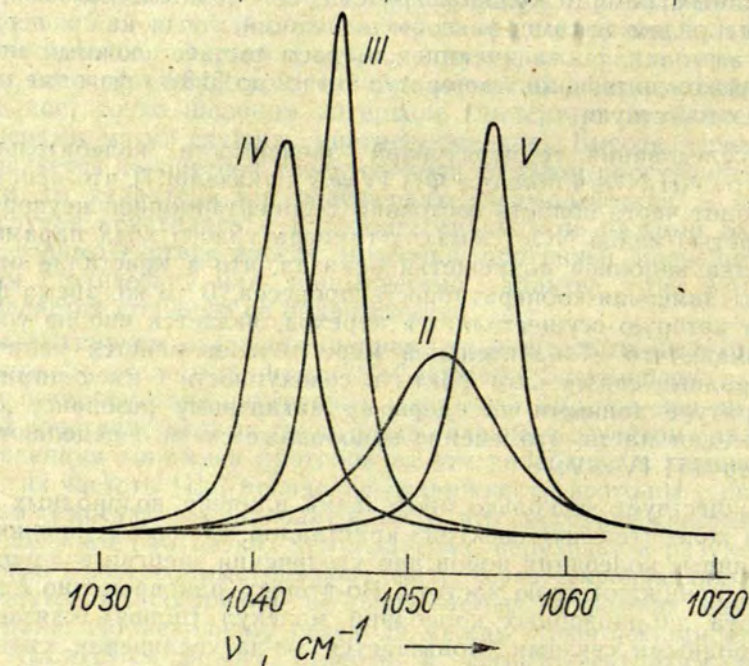


Рис. 1. Полоса комбинационного рассеяния полностью симметричного колебания иона NO₃⁻ в различных модификациях нитрата аммония.

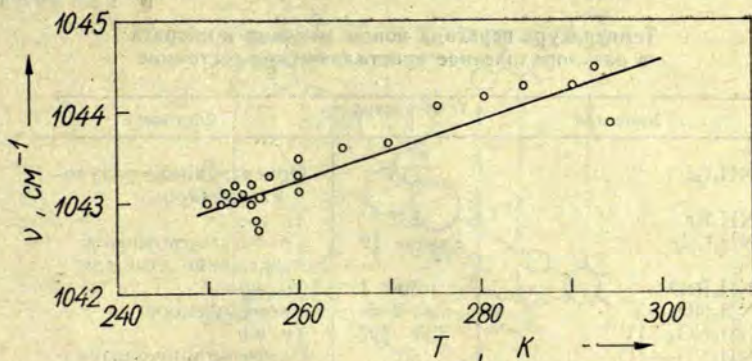


Рис. 2. Температурная зависимость частоты максимума полносимметричного колебания иона NO_3^- в пределах существования $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-IV}$.

Данные эксперимента по температурной зависимости полносимметричного колебания ν_1 (NO_3^-) показывают (рис. 1), что наиболее низкое значение его частоты наблюдается в фазе IV. Это говорит о том, что в фазе IV водородные связи обладают наибольшей энергией. В то же время в пределах существования самой этой фазы температурная зависимость (рис. 2) частоты колебания ν_1 имеет аномальный ход: повышается с повышением температуры, а это свидетельствует об ослаблении водородных связей по мере нагревания кристалла. Таким образом, даже в узкой температурной области существования фазы IV нитрата аммония в его колебательном спектре отчетливо наблюдается изменение величины межмолекулярного взаимодействия, обусловленного водородными связями.

В целом спектроскопические данные довольно однозначно указывают на то, что в фазе IV нитрата аммония водородные связи оказывают большое влияние на структуру кристалла. Поэтому переход при -18°C с увеличением параметра порядка анионной подрешетки представляется закономерным.

В других соединениях аммония, содержащих водородные связи, ориентационное разупорядочение наступает уже при более низких температурах (см. табл. 2). Таким образом, упорядоченность фазы IV нитрата аммония, сохраняющаяся при относительно высоких температурах, нельзя относить только за счет влияния водородных связей, а следует учитывать также склонность плоской группы NO_3^- к образованию полиморфных модификаций, отличающихся взаимной ориентацией анионов, и, соответственно, различной структурой водородных связей. Однако ориентационная свобода ионов NO_3^- во многом зависит от динамики протонной подрешетки, исследования которой в нитрате аммония и других аммониевых соединениях [8, 9] показывают, что ФП V \rightarrow IV в нитрате аммония предшествует область

Температура перехода ионов аммония и нитрата
в разупорядоченное кристаллическое состояние

Кристалл	Температура, К	Состояние
NH_4Cl	243	Ориентационно-разупорядоченное
NH_4Br	235	То же
NH_4ClO_4	выше 12	Слабозаторможенное вращение аммония
NH_4ReO	300	То же
$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—V}$	до 255	Упорядоченное
$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—IV}$	255—305	То же
$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—III}$	305	Ориентационно-разупорядоченные подрешетки аммония
NaNO_3	270	Признаки ориентационного разупорядочения

значительного нарастания подвижности протонов. Анализ температурной зависимости ширины полосы полносимметричного колебания иона аммония в области существования фазы V говорит о термоактивационном характере подвижности протонов при отсутствии кооперативности. Таким образом, разупорядоченность части NO_3^- групп вблизи ФП V→IV является следствием термической диссоциации водородных связей, фиксирующих ориентацию плоского аниона. Способность к ориентационному полиморфизму анионов создает условия для образования новой системы водородных связей, которая препятствует дальнейшей переориентации ионов NO_3^- и способствует локализации по крайней мере части протонов.

На рис. 3 представлены для сравнения псевдоячейки кристаллической решетки фаз IV и V нитрата аммония. В решетке фазы V водородными связями охвачены два атома кислорода иона NO_3^- , тогда как в фазе IV — только один. При этом кислороды оказывают более сильное возмущающее действие на протоны, лежащие в плоскости ac решетки фазы IV (см. рис. 3, в), так как в этой плоскости образуются более сильные (короткие) водородные связи. Протоны, лежащие в плоскости bc, сильнее связаны с атомом азота, их подвижность при переходе в фазу IV уменьшается. Именно эти протоны ответственны за уширение линии протонного магнитного резонанса, наблюдаемой при ФП V→IV [9]. Так как в фазе V все водородные связи в целом короче, чем в фазе IV, то возмущение, оказываемое атомами кислорода, там сильнее, и требуется меньше энергии для отрыва протона от атома азота. Таким образом, при температуре ФП тепловая энергия протонов оказывается достаточной для отрыва протона от NH_4^+ в фазе V нитрата аммония, но недостаточной для отрыва его в структуре фазы IV.

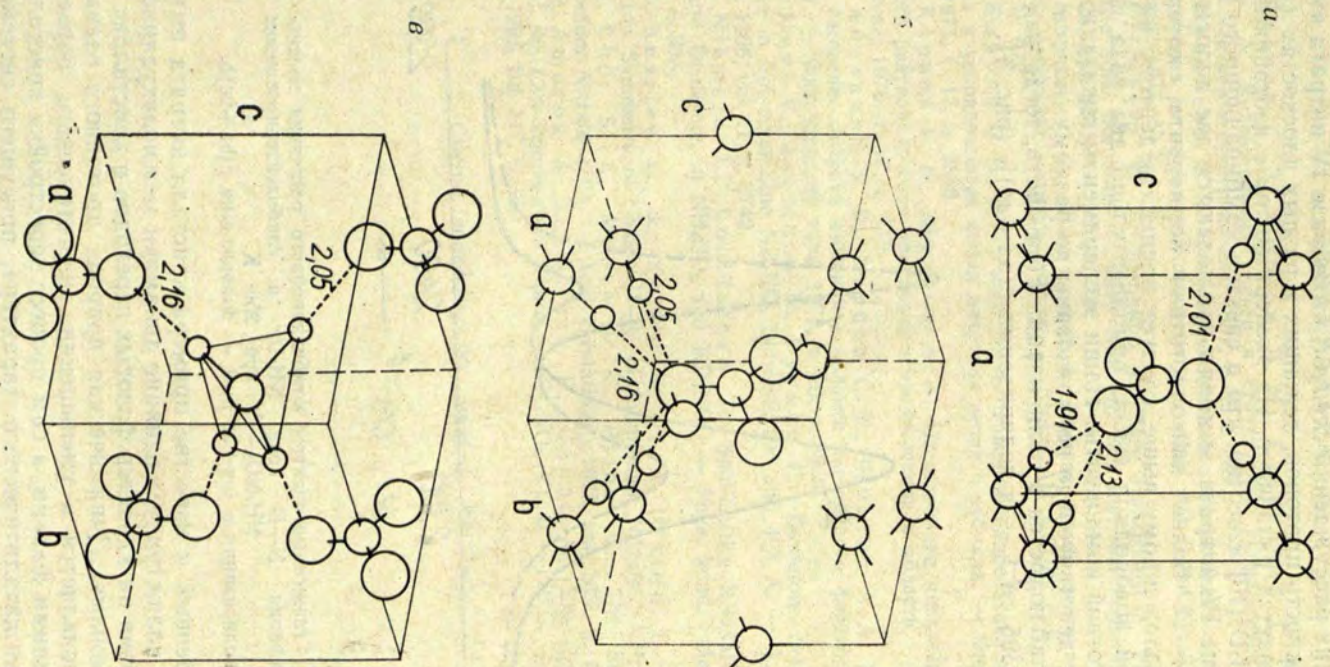


Рис. 3. Ближайшее окружение ионов NH_4^+ и NO_3^- и водородные связи в низкотемпературных модификациях нитрата аммония (по данным [11, 12]).
 а — псевдоячейка фазы V; б и в — псевдоячейки фазы IV.

Из наших рассуждений следует, что в фазе IV нитрата аммония подвижность протонов, лежащих в разных плоскостях (ac и bc), оказывается различной. Из экспериментов с изотопическим зондом NH_3D^+ [10] известно, что в спектре комбинационного рассеяния фазы IV нитрата аммония наблюдаются две полосы колебания N—D. Более низкочастотная компонента, которую, согласно изложенному выше, следует приписать дейтону на более сильной водородной связи, приблизительно два раза шире высокочастотной компоненты. Наши эксперименты показали, что эти полосы действительно поляризованы по-разному: полоса при 2305 см^{-1} наблюдается в поляризации $s(\text{ba}+\text{bc})b$, тогда как полоса при 2395 см^{-1} — в поляризации $s(\text{aa}+\text{ac})b$ (рис. 4).

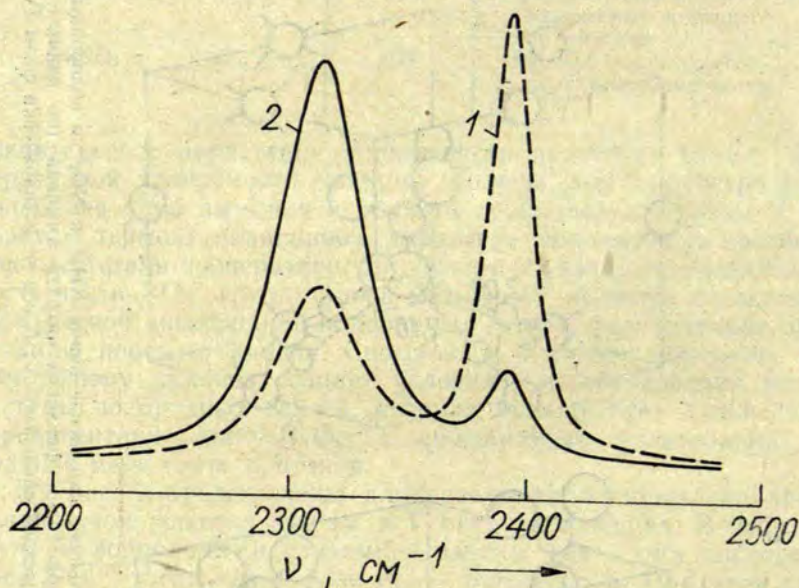


Рис. 4. Сглаженные спектры комбинационного рассеяния валентного колебания N—D иона NH_3D^+ в слабейтерированном NH_4NO_3 —IV при 256 К.

1 — поляризация $s(\text{aa}+\text{ac})b$; 2 — поляризация $s(\text{ba}+\text{bc})b$.

Рассмотренный в качестве примера кристалл нитрата аммония хорошо иллюстрирует влияние динамики межмолекулярного взаимодействия на характер фазовых переходов в кристаллах со сложными ионами. Динамическая природа протонного взаимодействия проявляется в уменьшении энергетического барьера между соседними фазами, а сам процесс перестройки кристалла не имеет автокаталитического характера, присущего системам многих частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпов С. В., Рыскин Я. И., Ставицкая Г. П., Шульгин А. А. Колебательный спектр и структурная упорядоченность силиката. — Оптика и спектроскопия, 1981, т. 50 с. 607.

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

3. Fritsberg V. J. Evolution of Phase Transitions in Ferroelectric Perovskite Solid Solutions. — Latv. SSR Ac. Sci. Inst. of Physics, Preprint LAFI-025, Apr. 1981.

4. Карпов С. В., Шульгин А. А. Инфракрасный спектр и колебания решетки кристалла нитрата натрия. — Докл. АН СССР. Сер. физ., 1968, т. 180, с. 572.

5. Карпов С. В., Шульгин А. А. Ориентационное плавление и предпереход в упорядоченных фазах нитратов цезия и рубидия. — Физ. твердого тела, 1975, т. 17, с. 2868.

6. Карпов С. В., Шульгин А. А. Исследование динамики ориентационного разупорядочения кристалла в предпереходной области. — Физ. твердого тела, 1976, т. 18, с. 730.

7. Аболиньш Я. Я., Карпов С. В., Шульгин А. А. Комбинационное рассеяние нитрата аммония в области растаянутого фазового перехода $IV \rightleftharpoons V$. — Физ. твердого тела, 1978, т. 20, с. 3660.

8. Hovi V., Jarvinen U., Pyukko P. Deuteron Magnetic Resonance in Polycrystalline ND_4NO_3 Between 100 and 403 K. — J. Phys. Soc. Japan, 1966, vol. 21, p. 2742.

9. Niemela L., Lohikainen T. Spin-Lattice Relaxation of Protons and Deuterons in NH_4NO_3 and ND_4NO_3 . — Phys. kond. Materie, 1967, Bd. 6, S. 376.

10. Kearley G. J., Kettle S. F. A., Oxton I. A. Ammonium Ion Symmetry in Phases II—V of Ammonium Nitrate. — Preprint.

11. Choi S. S., Mapes J. E., Prince E. The Structure of Ammonium Nitrate (IV). — Acta crystallogr., 1972, vol. B28, p. 1357.

12. Amoros J. L., Arrese F., Canut M. The Crystal Structure of the Low-Temperature Phase of NH_4NO_3 (V) at $-150^\circ C$. — Z. Kristallogr., 1962, Bd. 117, S. 92.

Статья поступила 30 декабря 1981 года.



ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ В ПАРАЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЕ ПЕРОВСКитОВЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Г. В. ЛИБЕРТС, В. Я. ФРИЦБЕРГ

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Исследование генерации второй оптической гармоники (ГВГ) вблизи фазового перехода (ФП) и в параэлектрической фазе сегнетоэлектриков представляет принципиальный интерес в рамках проблемы сосуществования фаз, так как в принципе возможно образование в матрице стабильной фазы флуктуационных зародышей смежных фаз [1]. Наш опыт показывает, что метод ГВГ является исключительно подходящим для наблюдения закономерностей сосуществования фаз, так как обладает высокой чувствительностью к нецентросимметричному искажению кубической структуры перовскита [2—4]. До сих пор методом ГВГ в основном исследована качественная сторона этого явления [5—9].

Нами уже сделана попытка выявления закономерностей возникновения сигнала второй гармоники (ВГ) в параэлектрической фазе перовскитовых сегнетоэлектриков, в частности, изучены и обсуждены температурные зависимости интенсивности ВГ [2—4]. К настоящему времени выявлены температурные зависимости сигнала ВГ для представительного ряда перовскитовых сегнетоэлектриков и предложена интерпретация наблюдаемых явлений.

В экспериментальной установке для измерения интенсивности слабых потоков света ВГ источником основного излучения на длине волны 1064 нм служил твердотельный неодимовый лазер ЛТИ-501 на АИГ (частота следования импульсов до 50 кГц, мощность и длительность импульсов, соответственно, 10 кВт и 200 нс). В регистрирующей части экспериментальной установки использован принцип двухканального стробоскопического счета фотонов ВГ от исследуемого образца и эталонного кристалла

кварца с последующим нормированием сигнала образца относительно эталона. Экспериментальная установка более подробно описана в работе [3].

В качестве объектов исследований были выбраны различные перовскиты, в том числе вещества, представляющие интерес с точки зрения изучения явлений размытия ФП. Представлены «классические» перовскитовые сегнетоэлектрики — титанат бария (ТБ), титанат свинца (ТС) и ниобат калия (НК), монокристаллы магнониобата свинца (МНС), никельниобата свинца (ННС) и скандониобата свинца (СНС). Наряду с упомянутыми монокристаллами исследовалась также прозрачная сегнетокерамика цирконата-титаната свинца, модифицированная лантаном (ЦТСЛ) х/65/35, и скандониобата свинца.

В сегнетоэлектрических монокристаллах и керамике с перовскитовой структурой в параэлектрической фазе обнаруживаются два типа температурных зависимостей сигнала ВГ $I_{2\omega}(T)$. Один из них более характерен для «высокотемпературной» области параэлектрической фазы, другой — для области вблизи ФП. В некоторых случаях наблюдается определенное перекрытие обеих зависимостей.

Экспериментально полученные температурные зависимости интенсивности ВГ $I_{2\omega}(T)$ в «высокотемпературной» области рассматриваемой фазы хорошо описываются формулой для классических флуктуаций поляризации, модифицированной для описания ГВГ в параэлектрической фазе [3, 10]:

$$I_{2\omega}(T) = \frac{D}{V} \cdot \frac{T}{T - T_K}, \quad (1)$$

где T — температура, T_K — температура Кюри, $I_{2\omega}$ — нормированная относительно $I_{2\omega}^{SiO_2}$ величина интенсивности ВГ, V — корреляционный объем флуктуации поляризации, D — постоянная, которая содержит данные о линейной восприимчивости кристалла и эталона, геометрии эксперимента, постоянную Кюри—Вейсса C_w для исследуемого кристалла и некоторые универсальные физические постоянные. Правомерность флуктуационной модели удобно проверить графически методом спрямления, используя координаты $I_{2\omega}^{-1} T \sim T - T_K$ (см. рис. 1). Из выражения (1) следует, что микропараметр в флуктуационной модели — корреляционный объем V можно определить из экспериментальных кривых $I_{2\omega}^{-1} \cdot T = f(T - T_K)$. Значения корреляционного объема, рассчитанные согласно (1), для монокристаллов с четкими фазовыми переходами (ФП) имеют значения $V_{BaTiO_3} = (1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$, $V_{KNbO_3} = (2,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$, $V_{PbTiO_3} = (5,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$, что хорошо согласуется с результатами других

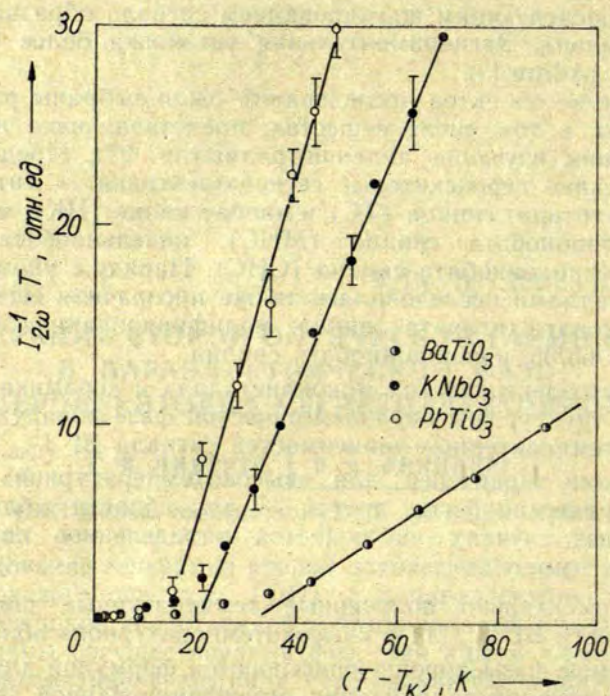


Рис. 1. Зависимости $I_{2\omega}^{-1} \cdot T = f(T - T_K)$ в параэлектрической фазе монокристаллов ТБ, НК и ТС. Охлаждение проведено со скоростью 2 К/мин. $E_{\omega} \parallel E_{2\omega} \parallel c$.

работ [10, 11, 12], в которых оценивались величины корреляционных сбоев флуктуаций поляризации в перовскитовых сегнетоэлектриках. Таким образом видно, что в определенном интервале температур флуктуационная модель локальной поляризации дает не только качественное согласие с экспериментом, но и согласие с некоторыми оценками.

Опыт далее показывает, что в «низкотемпературной» области параэлектрической фазы (более близкой к ФП или к T_K) $I_{2\omega}(T)$ хорошо описывается экспоненциальной зависимостью:

$$I_{2\omega}(T) \sim \exp \frac{2\Delta_{\Phi}}{kT} \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана, Δ_{Φ} — энергия образования (разрушения) гипотетического кластера поляризации. Это утверждение можно проверить методом спрямления, если экспериментальные данные по $I_{2\omega}(T)$ отложить в координатах $\ln I_{2\omega} \sim \sim 1/T$ (см. рис. 2). По наклону прямых $\ln I_{2\omega} \sim 1/T$ можно рассчитать величину энергии активации Δ_{Φ} . Примечательно, что

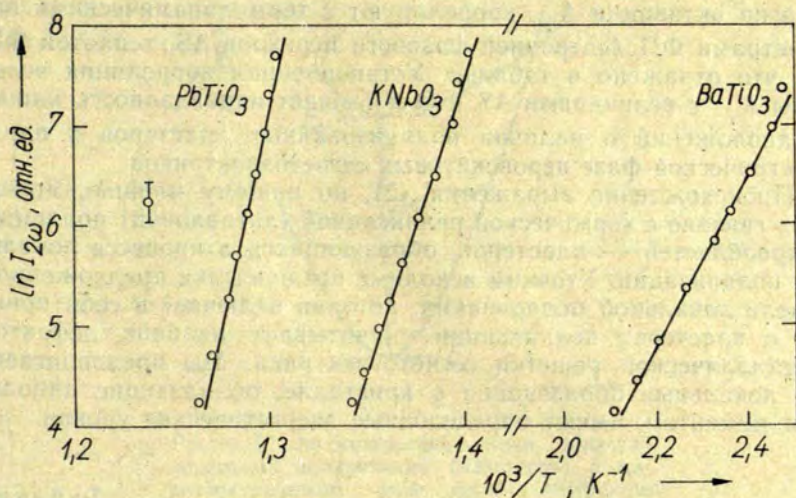


Рис. 2. Зависимости $\ln I_{2\omega} \sim 1/T$ в параэлектрической фазе монокристаллов ТБ, НК и ТС. Охлаждение проведено со скоростью 2 К/мин.

закономерность типа (2) более свойственна сегнетоэлектрикам с размытыми ФП, т. е. она наблюдается в более широком температурном интервале по сравнению с сегнетоэлектриками, имеющими четкие ФП (см. рис. 3). Полученные значения величин

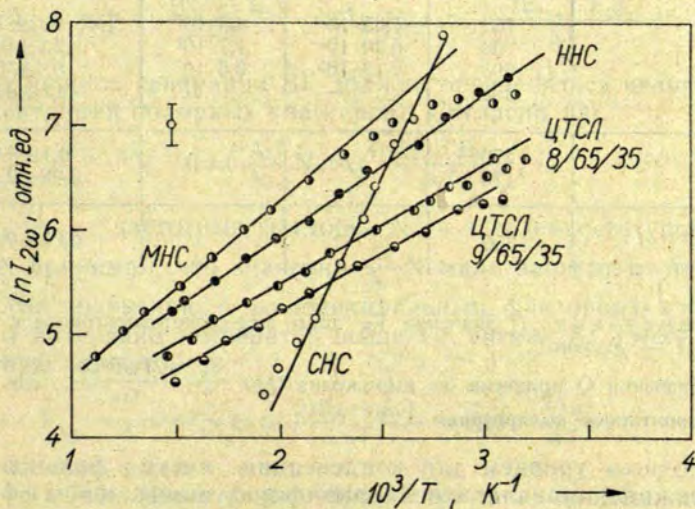


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивности ВГ в координатах $\ln I_{2\omega} \sim 1/T$ для сегнетоэлектриков с размытыми ФП. Скорость охлаждения 2 К/мин.
 $E_{\omega} \parallel E_{2\omega} \parallel c$.

энергии активации Δ_{Φ} коррелируют с термодинамическими параметрами ФП (энтропией фазового перехода ΔS , теплотой ФП Q), что отражено в таблице. Установленная корреляция величины Δ_{Φ} с величинами ΔS и Q повышает оправданность наших предположений о наличии поляризованных кластеров в параэлектрической фазе перовскитовых сегнетоэлектриков.

Происхождение выражения (2), по нашему мнению, может быть связано с термической релаксацией (активацией) полярных микрообластей — кластеров, образующихся в процессе локальной поляризации. Уточним исходные предпосылки предложенной модели локальной поляризации, которая включает в себя понятие о кластерах поляризации и учитывает наличие дефектов кристаллической решетки сегнетоэлектрика. Мы предполагаем, что локальные образования в кристалле, обладающие дипольным моментом, имеют определенные энергетические уровни.

Таблица

Значения величин T_K сегнетоэлектриков, энтропии ФП ΔS , теплоты ФП Q и экспериментально полученного параметра Δ_{Φ} для сегнетоэлектриков с перовскитовой структурой

Кристалл	T_K	ΔS , Дж. м ⁻³ . град ⁻¹	Q , Дж. м ⁻³	Δ_{Φ} , эВ
PbTiO ₃	763	$1,65 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^7$	$4,2 \pm 1$
KNbO ₃	708	$0,30 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^7$	$2,6 \pm 0,7$
BaTiO ₃	393	$0,13 \cdot 10^5$	$0,6 \cdot 10^7$	$0,4 \pm 0,1$
СНС	358			$0,2 \pm 0,05$
МНС	270			$0,1 \pm 0,03$
ННС	170			$0,08 \pm 0,02$
ЦТСЛ 8/65/35	350			$0,05 \pm 0,01$

Примечания. 1. Значения T_K даны для сегнетоэлектриков с размытыми ФП — условно.

2. Значения Q получены из выражения $Q = \frac{i}{2} \frac{T_K P_{sc}^2}{C_w}$, где P_{sc} — скачок спонтанной поляризации.

Исходным уровнем для конденсации мягких фононов (для «замораживания» длинноволновых флуктуаций) на дефекте является уровень E_c . Обладающие нецентросимметричной (полярной) структурой кластеры оказываются локализованными в потенциальной яме с минимумом энергии E_{Π} (см. рис. 4). Деполяризация и распад кластера осуществляется путем термической активации, преходя барьер $E_c' - E_{\Pi}$, определенный точкой

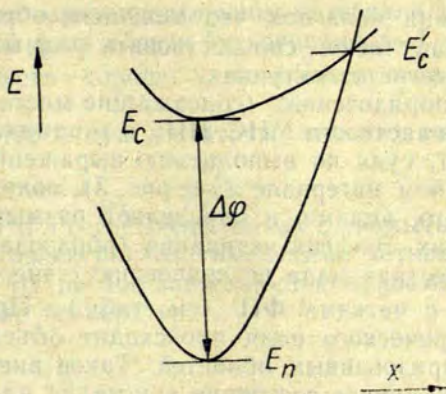


Рис. 4. Энергетическая схема областей локальной поляризации (кластеров) в параэлектрической фазе сегнетоэлектриков.

пересечения конфигурационных кривых. Далее следует либо обратный переход $E_c \rightarrow E_n$ (через E'_c), либо полное «размораживание» кластера.

Если процесс локальной поляризации на дефектах рассматривать как равновесный (при данной температуре), то можно записать:

$$A_1 \cdot p \cdot \exp \frac{-(E'_c - E_n)}{\kappa T} = A_2 \cdot N \cdot \exp \frac{-(E'_c - E_c)}{\kappa T}. \quad (3)$$

Эффективность генерации ВГ должна определяться величиной p (концентрация полярных кластеров). Согласно (3),

$$p = \frac{A_2}{A_1} N \cdot \exp \frac{E_c - E_n}{\kappa T}, \quad (4)$$

где A_1, A_2 — частотные факторы, N — заселенность уровня E_c . Далее, принимая, что значения $\frac{A_2}{A_1} N$ мало зависят от температуры (по сравнению с экспоненциальным фактором) в определенном интервале температур выше T_K , сигнал ВГ имеет температурную зависимость:

$$I_{2\omega} \sim \chi \sim p^2 \sim \exp \frac{2(E_c - E_n)}{\kappa T} \sim \exp \frac{2\Delta\varphi}{\kappa T}, \quad (5)$$

где χ — обобщенная нелинейная восприимчивость. Как показывает выражение (5), при повышении температуры (вдали от T_K) экспоненциальный множитель уменьшается и можно ожидать преобладание обычных флуктуаций в процессе локальной поляризации. В принципе и флуктуации поляризации могут быть связаны с дефектами решетки, как это было показано в [3].

Есть основания полагать, что механизм образования кластеров может существенно способствовать размытию ФП в разупорядоченных сегнетоэлектриках.

Сильно разупорядоченные (содержащие много дефектов) сегнетоэлектрики, в частности МНС, ННС и керамика ЦТСЛ $x/65/35$ ($x > 8$ ат. % La), судя по выполнению выражения (2) в широком температурном интервале (см. рис. 3), сохраняют кластерное строение, что, видимо, и определяет размытие ФП в этих сегнетоэлектриках. Энергия активации (образования кластеров) $\Delta_{\text{ф}}$ в этих веществах мала по сравнению с энергией $\Delta_{\text{ф}}$ в сегнетоэлектриках с четкими ФП (см. табл.). При воздействии внешнего электрического поля происходит объединение и стабилизация поляризованных областей. Такое внешне индуцированное поляризационное состояние кристалла или керамики характеризуется также меньшими величинами энергии разрушения полярного состояния (напр., данные по ГВГ в монокристалле МНС дают $\Delta_{\text{ф}} \approx 0,02$ эВ).

Зависимости $I_{2\omega}(T)$ соответствующих керамических неполяризованных образцов, аналогично монокристаллам с размытыми ФП, хорошо описываются выражением (2). В керамике ЦТСЛ 9/65/35 выше 500°C для $I_{2\omega}(T)$ было обнаружено выполнение закономерности $I_{2\omega} \frac{T}{T - T_{\text{макс}}}$, что аналогично случаю сегнетоэлектриков с четкими ФП. Этот факт подтверждает применимость выражения (1) для описания ГВГ также в сильно разупорядоченных сегнетоэлектриках.

Следует отметить, что ГВГ, обусловленная локальной поляризацией в параэлектрической фазе перовскитовых сегнетоэлектриков, в настоящей работе рассмотрена с единых позиций как для сегнетоэлектриков с четкими, так и для сегнетоэлектриков с размытыми фазовыми переходами, или, точнее, для сегнетоэлектриков с различной степенью разупорядоченности исходной структуры перовскита. В представленной работе не индивидуализирован характер дефектов решетки, за исключением предположения о взаимодействии дефектов с длинноволновыми колебаниями решетки, ответственной за сегнетоэлектрический ФП. В этой связи в будущем следует изучать ГВГ в ряде модельных перовскитовых кристаллов с искусственно введенными и достоверно контролируемыми дефектами решетки.

Выводы

Установлены закономерности температурных зависимостей сигнала второй гармоники $I_{2\omega}(T)$ в параэлектрической фазе и вблизи фазового перехода в ряде монокристаллов с перовскитовой структурой и в керамике ЦТСЛ $x/65/35$ и СНС.

Показано, что при определенном интервале температур в параэлектрической фазе вблизи T_K зависимости $I_{2\omega}(T)$ для исследованных веществ хорошо описываются выражением $I_{2\omega} \sim \exp \frac{2\Delta}{kT}$, которое при достаточно высоких температурах сменяется выражением $I_{2\omega} \sim \frac{T}{T-T_K}$.

Показано, что в сегнетоэлектриках с размытыми ФП по сравнению с сегнетоэлектриками, имеющими четкие ФП, аппроксимация сигнала ВГ первой зависимостью правдоподобна в более широком интервале температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шубников А. В., Копчик В. А. Симметрия в науке и искусстве. М., 1972.
2. 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.
3. Либертс Г. В., Фрицберг В. Я. Выявление упорядочения в параэлектрической фазе кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков методом ГВГ. — В кн.: Физические свойства сегнетоэлектрических материалов. Рига, 1981, с. 78—89.
4. Liberts G. V., Fritsberg V. J. SHG Investigations in the Paraelectric Phase of Perovskite Type Ferroelectrics. — *Phys. status solidi*, a, 1981, vol. 67, p. K81—K84.
5. Ortman L., Schwalbe C., Vogt H. Study of Centrosymmetric Crystal Phases by Optical Second Harmonic Generation. — *Ferroelectrics*, 1976, vol. 12, p. 189—190.
6. Betzler K. Second Harmonic Generation Near the Phase Transition of $SrTiO_3$. — *Ferroelectrics*, 1980, vol. 26, p. 819—822.
7. Betzler K., Bäuerle D. Second-Harmonic Generation in «Cubic» PLZT Ceramics. — *Appl. Phys.*, 1979, vol. 18, p. 271—274.
8. Горелик В. С., Максимов О. П., Митин Г. Г., Сущинский М. М. Температурная зависимость интенсивности второй оптической гармоники в титанате бария. — *Физ. твердого тела*, 1973, т. 15, вып. 6, с. 1688—1692.
9. Dougherty J. P., Kurtz S. K. A Second Harmonic Analyser for the Detection of Non-Centrosymmetry. *J. Appl. Cryst.*, 1976, vol. 9, part 2, p. 145—158.
10. Wemple S. H., DiDomenico M. D., Joyraman A. Electron Scattering in Perovskite — Oxide Ferroelectric Semiconductors. — *Phys. Rev.*, 1969, vol. 180, N 2, p. 547—556.
11. Fritsberg V. J. Evolution of Phase Transitions in Ferroelectric Perovskites Solid Solutions: Influence of Lattice Defects. Riga, 1981. Report to the International Conference «Defects in Insulating Crystals», Preprint LAFI-025, p. 1—21.
12. Фрицберг В. Я., Заянчковский З. Б., Звиргзде Ю. А., Биркс Э. Х., Звиргзде Ю. В. Диэлектрическая релаксация в килогерцевом диапазоне у монокристалла титаната бария в области фазового перехода. — В кн.: Физические свойства сегнетоэлектрических материалов. Рига, 1981, с. 71—77.

Статья поступила 1 апреля 1982 года.

**ОСОБЕННОСТИ МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ
ПРИ РАЗНЫХ СТЕПЕНЯХ РАЗМЫТИЯ ФАЗОВЫХ
ПЕРЕХОДОВ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ С ПЕРОВСКитОВОЙ СТРУКТУРОЙ**

И. Т. ПЕРРО

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Упругие свойства твердых тел весьма чувствительны к малейшим изменениям структуры вещества и выявляют выраженные аномалии при фазовых переходах (ФП). Иногда аномалии упругих свойств являются единственными экспериментально уловимыми признаками ФП. Однако экспериментальные данные об упругих свойствах сегнетоэлектрических твердых растворов (СЭТР) в области ФП пока малочисленны. Обычно измерения скоростей распространения звука, резонансных частот образца, поглощения звука проводятся лишь в одной фазе, не охватывая всей области ФП. Результаты проведенных нами исследований упругих свойств перовскитовых окислов в самой области ФП важны при определении истинной картины физических явлений сегнетоэлектрических ФП и структурных ФП.

Чувствительность применяемой аппаратуры такова, что для детектирования резонансных колебаний образца обычно нет необходимости в предварительной его поляризации, хотя механизм возбуждения, как это следует из характера «отклика», является пьезоэлектрическим, а не электрострикционным [1]. В температурном интервале выше сегнетоэлектрического ФП (для BaTiO_3 при $35-40^\circ\text{C}$, для твердых растворов с размытыми ФП — при $100-150^\circ\text{C}$) источниками пьезоколебаний образца при возбуждении электрическим полем, очевидно, являются «реликтовые» микрообласти, в которых сохраняется спонтанная поляризация. Доказательство существования таких областей получено в опытах по генерации второй оптической гармоники [2]*. В последнее

* Либертс Г. В., Фрицберг В. Я. Генерация второй оптической гармоники в параэлектрической фазе перовскитовых сегнетоэлектриков. — См. наст. сб.

время целый ряд исследований, проводимых различными методами и на различных объектах, показывает, что даже на довольно большом удалении от ФП на фоне стабильной фазы возможно флуктуационное существование смежной — нестабильной фазы, в том числе для сегнетоэлектриков с четкими ФП.

Анализ температурных зависимостей модуля объемной упругости $K(T)$ и коэффициента Пуассона $\sigma(T)$ показывает, что для всех исследуемых нами соединений и СЭТР в области четкого ФП модуль K проходит через небольшой минимум, а коэффициент Пуассона σ резко уменьшается (при нагревании). На достаточном удалении от сегнетоэлектрического ФП модуль K довольно мало отличается в полярной и неполярной фазах. Температуры минимумов K , а также основных резонансных частот и механической добротности образца лежат на несколько градусов ниже температур максимумов диэлектрической проницаемости ϵ . Имеет место корреляция между температурами минимумов модулей упругости и температурами максимумов ϵ , а также с шириной температурного максимума диэлектрической проницаемости при T_m^ϵ . Разность $T_m^\epsilon - T_m^K$ больше у соединений с размытыми ФП, что становится понятным, если воспользоваться известным соотношением [3]:

$$S_{II}^E = S_{II}^P + AP_s^2 \epsilon_{33},$$

где A — постоянная, P_s — спонтанная поляризация, ϵ_{33} — компонента тензора диэлектрической проницаемости, S_{II}^E и S_{II}^P — коэффициенты податливости при постоянном поле и постоянной поляризации, соответственно. При температуре T_m^ϵ (напр., у $BaTiO_3$) величина S_{II}^P обычно испытывает только небольшой скачок и при охлаждении быстро возрастает P_s , однако из-за некоторого размытия ФП значительной величины P_s достигает лишь при температурах, которые на несколько градусов ниже T_m^ϵ . Минимум модуля K имеет место при температурах максимального значения $P_s^2 \epsilon_{33}$.

Температуры минимумов механической добротности T_m^Q , минимумов резонансных частот T_m^f и модуля объемной упругости T_m^K тоже не совпадают. Как правило, $T_m^K \approx T_m^Q < T_m^f < T_m^\epsilon$. Различия между температурами минимумов механической добротности, основной радиальной частоты и модуля объемной упругости объясняются обстоятельством, что названные параметры упругости при сегнетоэлектрическом ФП определяются совокупностью физических величин, имеющих различные температурные коэффициенты в области ФП: аномалия механической добротности в значительной мере определяется особенностями доменной структуры, изменения которой имеют максимум при температуре, соответствующей температуре минимума радиальной частоты

$f_{(R,1)}$; модуль объемной упругости определяется квадратом резонансной частоты и коэффициентом Пуассона, что приводит к различию температурных кривых K и $f_{(R,1)}$ в области сегнетоэлектрического ФП, особенно заметному для СЭТР с размытыми ФП.

При температурах, значительно превышающих температуры T_M^K , коэффициент Пуассона σ стремится к некоторой граничной величине, при еще более высоких температурах наблюдается слабо выраженный рост σ вплоть до температур плавления. Для всех соединений и СЭТР с четкими ФП со структурой перовскита эта граничная величина $\sigma \cong 0,20$, и можно полагать, что

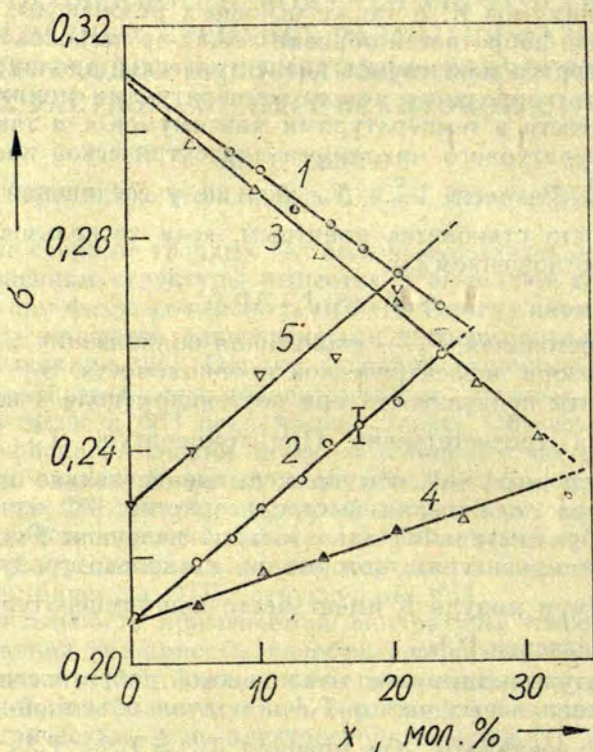


Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициента Пуассона σ .

1 — σ в сегнетоэлектрической фазе для СЭТР $(Ca_xBa_{1-x})TiO_3$; 2 — σ в параэлектрической фазе при $T = T_c + 40^\circ C$ для $(Ca_xBa_{1-x})TiO_3$; 3 — σ в сегнетоэлектрической фазе для СЭТР $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$; 4 — σ в параэлектрической фазе при $T = T_c + 40^\circ C$ для $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$; 5 — σ в параэлектрической фазе при $T = T_c + 100^\circ C$ для $x \cdot Bi_{2/3}TiO_3 \cdot (1-x) \cdot (0,15Pb \cdot 0,855r) \cdot TiO_3$.

она характерна для неискаженной кубической фазы. У СЭТР свинецсодержащих сложных составов с размытыми ФП (магнониобаты, скандониобаты и цинкониобаты свинца, твердые растворы ЦТСЛ) в кубической фазе при температурах выше области T_M^f значение коэффициента Пуассона намного больше, т. е. $\sigma \cong 0,280 - 0,286$.

Из рис. 1 видно, что для СЭТР титанатов кальция-бария, титанатов-цирконатов бария и стантанов-титанатов бария характерно постепенное линейное увеличение σ в параэлектрической фазе и уменьшение σ в сегнетоэлектрической фазе при увеличении доли второго компонента твердых растворов (см. рис. 1). Если для последних двух это сопровождается размытием ФП, то для первой системы СЭТР характер сегнетоэлектрического

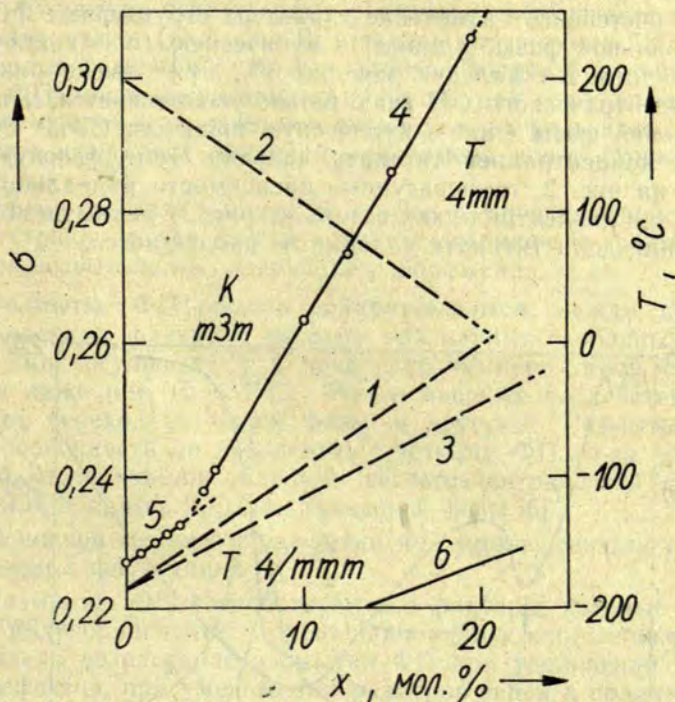


Рис. 2. Концентрационные зависимости коэффициента Пуассона σ и температур ФП для $(Ca_xSr_{1-x})TiO_3$ и $(Bi_{2/3x}Sr_{1-x})TiO_3$.

1 — σ в параэлектрической фазе при $T = T_n + 100^\circ C$ для $(Ca_xSr_{1-x})TiO_3$; 2 — σ в низкотемпературной фазе для $(Ca_xSr_{1-x})TiO_3$; 3 — σ при $T = T_n + 100^\circ C$ ($T_n \cong 72 \pm 3^\circ C$) для $(Bi_{2/3x}Sr_{1-x})TiO_3$; 4 — температуры структурных ФП из тетрагональной фазы $4mm$ в кубическую $m3m$ для $(Ca_xSr_{1-x})TiO_3$; 5 — температуры структурных ФП из тетрагональной фазы $4/mmm$ в кубическую $m3m$ для $(Ca_xSr_{1-x})TiO_3$; 6 — температуры сегнетоэлектрических ФП для $(Ca_xSr_{1-x})TiO_3$.

ФП не меняется. При концентрациях СЭТР, близких к пределу образования сегнетоэлектрических твердых растворов, σ для первой системы в обеих фазах приблизительно одинаков $\sigma=0,26$. Для двух последующих — $\sigma=0,237-0,239$.

Аналогичное изменение σ при приближении к границе образования СЭТР наблюдается в системах титанатов кальция—стронция и стронция—висмута (см. рис. 2): в параэлектрической фазе $\sigma \approx 0,26$, что однако ниже величин σ в параэлектрической фазе для свинецсодержащих СЭТР с размытыми ФП ($\sigma \approx 0,286$). Это, по всей вероятности, связано со специфическим поведением ионов свинца.

Интерес к изучению упругих свойств твердых растворов титанатов кальция—стронция связан и с тем обстоятельством, что в этой системе при замене ионов стронция ионами кальция происходит постепенное изменение характера структурных ФП: ФП тетрагональной фазы (4/mmm) в кубическую (m3m) для СЭТР с долей титаната кальция меньше 6%, при замене размытие сегнетоэлектрического ФП значительно увеличивается, а из тетрагональной фазы 4mm в кубическую m3m для СЭТР с более высокой концентрацией титаната кальция (см. фазовую диаграмму на рис. 2, температурные зависимости радиальной частоты $f_{(R,1)}$ и диэлектрических потерь на рис. 3) размытие ФП при увеличении доли титаната кальция не наблюдается.

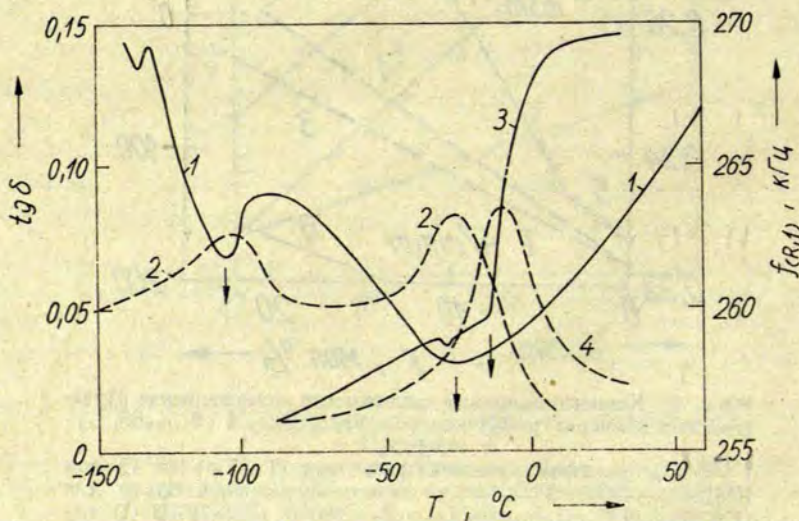


Рис. 3. Корреляции между минимумами $f_{(R,1)}$ и максимумами диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$.

1 — $f_{(R,1)}$ для PMN; 2 — $\text{tg } \delta$ для PMN; 3 — $f_{(R,1)}$ для $(0,08\text{Ca} \cdot 0,92\text{Sr})\text{TiO}_3$;
4 — $\text{tg } \delta$ для $(0,08\text{Ca} \cdot 0,92\text{Sr})\text{TiO}_3$.

Температурный ход модулей упругости титанатов стронция—висмута и твердых растворов титанатов кальция—стронция при тетрагонально-кубическом ФП аналогичен, только у последних изменения упругих свойств заметнее: температурная зависимость $f_{(R,1)}$ выше структурного ФП увеличивается на 5—7% по сравнению с 0,3—0,5% у $(\text{Bi}_{2/3}\text{Sr})\text{TiO}_3$ при температуре 70°С. С повышением доли Bi^{3+} глубина аномалий увеличивается, расширяются температурные интервалы с положительным температурным коэффициентом резонансной частоты до 120—150°С (у чистого SrTiO_3 всего 8—9°С) [4]. У всех составов с Bi^{3+} от 2,5 до 25% минимумы резонансных частот наблюдались при $T \cong -72 \pm 3^\circ\text{C}$, что, должно быть, связано с ничтожными изменениями симметрии кристаллической решетки, хотя четкое изменение структуры, в отличие от СЭТР $(\text{Ca, Sr})\text{TiO}_3$, фиксировать нельзя. Структура этих твердых растворов кубическая с катионными вакансиями (два иона Bi^{3+} замещают три иона Sr^{2+} , образуя твердые растворы типа вычитания). Вопрос о наличии размытых ФП при вышеуказанных температурах пока остается открытым, однако возможно, что определенную роль здесь играет появление катионных вакансий при замене ионов стронция на ионы висмута [5].

Анализируя связь упругих и других физических свойств сегнетоэлектриков с четкими и сегнетоэлектриков с размытыми ФП, можно высказать следующие соображения.

1. Размытые ФП обычно обнаруживаются между сегнетоэлектрическими фазами с малыми различиями свободных энергий, и они сосуществуют в некоторой температурной области (иногда даже при 15—30°С). Малое внешнее воздействие уже вызывает переход из одной фазы в другую*. Размытые ФП имеют особенности по сравнению с четкими ФП из-за ориентационной поляризации областей сегнетоэлектрической фазы в окружении областей параэлектрической фазы [6].

2. Основной механизм размытия ФП можно связать с моделью фазовых флуктуаций [7].

3. Размытию ФП способствуют все факторы, которые увеличивают разупорядочение и уменьшают радиус корреляции. Этим обусловлено возрастание размытия ФП при увеличении примесей и дефектов, при уменьшении размеров зерен в поликристаллических СЭТР, при увеличении концентрации областей внутренних локальных напряжений [4—6].

Исследования упругих свойств СЭТР с различной степенью размытия ФП позволяют сделать также некоторые общие выводы относительно главных отличий температурных зависимо-

* Перро И. Т. Определяемое методом резонансных спектров влияние электрического поля на фазовый состав в сегнетоэлектрических твердых растворах. — См. наст. сб.

стей упругих свойств сегнетоэлектриков с размытым ФП и четким ФП (см. рис. 4).

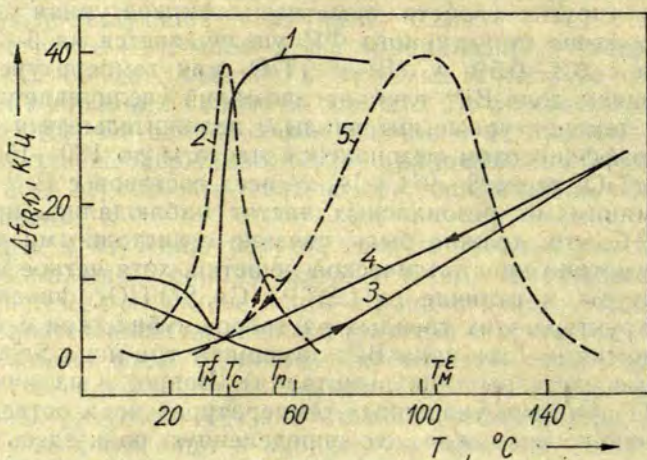


Рис. 4. Схематическое сравнение особенностей температурных зависимостей основной радиальной частоты $f_{(R,1)}$ и диэлектрической проницаемости ϵ для СЭТР с четкими ФП. 1 — $i_{(R,1)}(T)$; 2 — $\epsilon(T)$ и с размытыми ФП; 3 — $i_{(R,1)}(T)$ при нагревании; 4 — $i_{(R,1)}(T)$ при охлаждении; 5 — широкий максимум ϵ при T_M^E для СЭТР с размытыми ФП, иногда небольшой максимум ϵ при T_p в процессе нагревания после предварительной поляризации.

Во-первых, не наблюдаются резкие изменения параметров упругости в области температур минимумов скорости ультразвука или основной резонансной частоты T_M , как это характерно для «четких» СЭТР, но выявляются пологие экстремумы упругих свойств, простирающиеся на интервал шириной до 200—250°С. Во-вторых, разница между температурами максимумов диэлектрической проницаемости T_M^E и минимумами основной радиальной частоты T_M^f составляет десятки градусов (при четком ФП 1,5—5°С). При T_M^E аномалии упругих свойств не наблюдаются, при T_M^f обычно наблюдаются только максимумы диэлектрических потерь (см. рис. 3).

В-третьих, температурный гистерезис упругих свойств для составов с размытыми ФП на порядок больше (до 30—50°С), чем при изменениях упругих свойств СЭТР с четким ФП.

Интересные результаты получены при замещении в СЭТР титанатов свинца—стронция катионов Pb^{2+} и Sr^{2+} катионами Vi^{3+} , тем самым создавая дефектную структуру СЭТР с катионными

вакансиями. В таком случае также происходят следующие изменения упругих свойств (см. рис. 5).

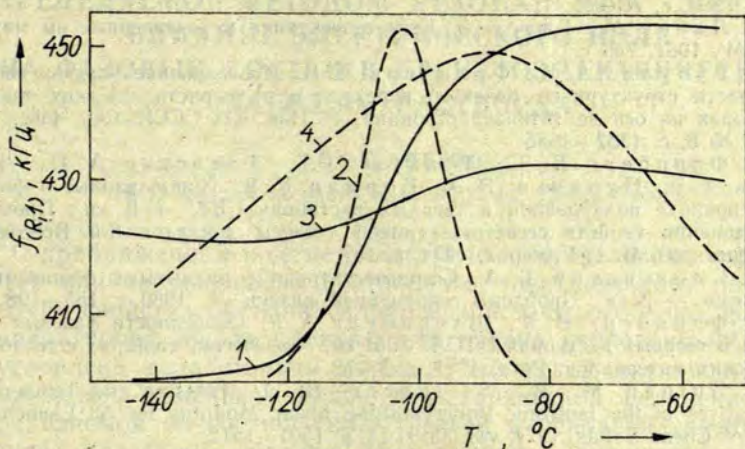


Рис. 5. Схематическое изображение температурных зависимостей $f_{(R,1)}(T)$ и $\epsilon(T)$ при размытии сегнетоэлектрического ФП в СЭТР $(0,15\text{Pb}\cdot 0,85\text{Sr})\text{TiO}_3$ (замещая в этом СЭТР первый компонент на 20% титаната висмута $\text{Bi}_{2/3}\text{TiO}_3$):
 1 — $f_{(R,1)}(T)$ и 2 — $\epsilon(T)$ для $(0,15\text{Pb}\cdot 0,85\text{Sr})\text{TiO}_3$; 3 — $f_{(R,1)}(T)$ и 4 — $\epsilon(T)$ для $0,8(0,15\text{Pb}\cdot 0,85\text{Sr})\text{TiO}_3\cdot 0,2\text{Bi}_{2/3}\text{TiO}_3$.

1. Характер упругих аномалий при постепенном увеличении доли Bi^{3+} в СЭТР $(\text{Bi}, \text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ меняется от четкого к размытому ФП.

2. Коэффициент Пуассона σ резко увеличивается, стремясь к предельной величине $\sigma \approx 0,286$, что характерно для СЭТР с размытыми ФП, а также для обширного ряда поликристаллических веществ [8], имеющих величину модуля объемной упругости K , равную удвоенным значениям модуля сдвига G .

3. Модуль объемной упругости немного уменьшается при замене в твердом растворе ионов Sr^{2+} и Pb^{2+} на Bi^{3+} .

4. В сегнетоэлектрической фазе такая замена ионов не приводит к значительному (не больше $\pm 10\%$) изменению σ .

5. После замещения ионов Pb^{2+} и Sr^{2+} на Bi^{3+} в параэлектрической фазе на $150\text{--}200^\circ\text{C}$ выше T_M^f имеет место положительный температурный коэффициент резонансной частоты $f_{(R,1)}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перро И. Т. Определение упругих параметров сегнетокерамики по спектрам резонансных колебаний образцов. — В кн.: Поликристаллические сегнетоэлектрики. Рига, 1976, с. 52—80.

2. Либертс Г. В., Фрицберг В. Я. Выявление упорядочения в параэлектрической фазе кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков методом ГВГ. — В кн.: Физические свойства сегнетоэлектрических материалов. Рига, 1981, с. 78—89.

3. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М., 1981. 736 с.

4. 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.

5. Фрицберг В. Я., Тункун З. А., Гаевскис А. П., Круминь А. Э., Пуриньш Э. Х., Борман К. Я. Новые данные о физической природе поляризации в твердых растворах СВТ. — В кн.: Проблемы исследования свойств сегнетоэлектриков (тезисы докладов 8-й Всесоюзной конференции). Ч. 1. Ужгород, 1974, с. 157.

6. Смоленский Г. А. Сегнетоэлектрики с размытыми фазовыми переходами. — В кн.: Проблемы современной физики. Л., 1980, с. 185—198.

7. Фрицберг В. Я., Штернберг А. Р. Особенности фазовых переходов в твердых растворах ЦТСЛ. — В кн.: Физические свойства сегнетоэлектрических материалов. Рига, 1981, с. 3—12.

8. Guinan M. W., Steinberg D. J. Pressure and Temperature Derivatives of the Isotropic Polycrystalline Shear Modulus for 65 Elements. — J. Phys. Chem. Solids, 1974, vol. 35, N 11, p. 1501—1512.

Статья поступила 30 декабря 1981 года.

ОПРЕДЕЛЯЕМОЕ МЕТОДОМ РЕЗОНАНСНЫХ СПЕКТРОВ ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

И. Т. ПЕРРО

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

С приближением к сегнетоэлектрическому фазовому переходу (ФП) влияние внешнего постоянного электрического поля на упругие свойства образца сильно возрастает, особенно, если на температурной шкале близко расположено несколько ФП. Это обусловлено возрастанием пьезоэлектрической активности, подвижностью доменных стенок и механической нелинейностью, определяемой по соотношению третьей и основной гармоник в спектре колебаний образца. Под влиянием внешнего электрического поля напряженностью до $35\text{--}40 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ фазовый состав обычных сегнетоэлектрических твердых растворов (СЭТР) не меняется. Однако для некоторых систем СЭТР под влиянием электрического поля меняется соотношение удельных объемов кристаллических фаз. Характерный пример такого явления наблюдается в образцах системы ЦТСЛ.

Применяемый нами метод определения фазового состава СЭТР путем акустических измерений основан на пьезоэлектрическом эффекте при использовании пьезоактивности образца после кратковременного воздействия постоянного электрического поля [1]. Упругие резонансы образца возбуждаются переменным электрическим полем радиочастотного диапазона. Это поле прикладывается к одному сектору образца, а регистрация колебаний происходит через другой симметричный сектор [2]. На противоположные плоскости исследуемого сегнетокерамического образца цилиндрической или дискообразной формы, изготовленного по известной керамической технологии по схеме двухстадийного синтеза или методом горячего прессования [3], наносятся электроды: на одну плоскость образца — сплошной электрод, на другую плоскость — расщепленный на две части. К сплошному электроду и к одной части расщепленного электрода прикладывается переменное электрическое поле напряженностью до $20 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$, действие которого изучается. К другой части расщепленного электрода и к сплошному электроду присоединяют вход широкополосного усилителя, с помощью которого усиливается возбужденный в образце пьезоэлектрический сигнал. Иногда регистрацию резонансных колебаний образца удобнее производить с помощью чувствительного пьезошупа, прижатого в одной точке к торцу образца (см. рис. 1).

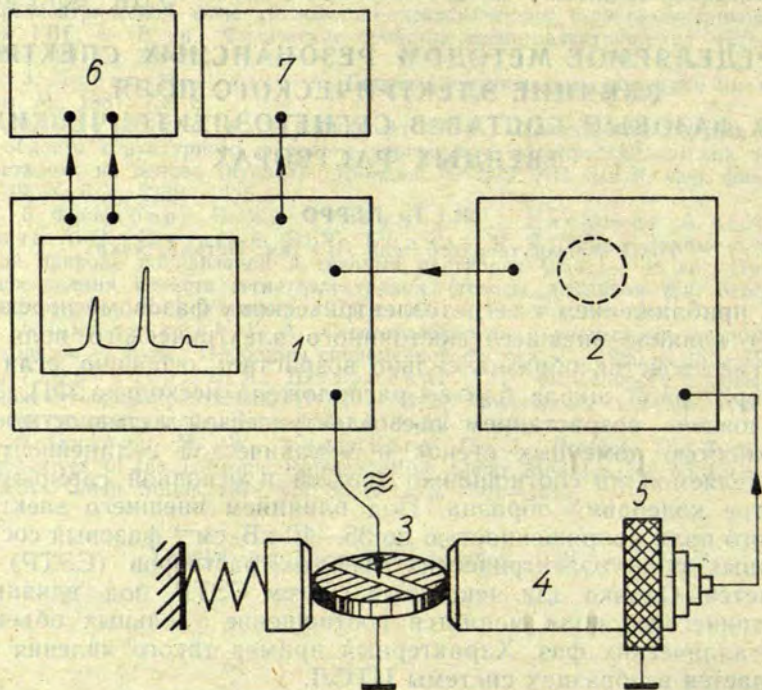


Рис. 1. Структурная схема акустической установки для снятия упругих резонансных спектров.

1 — амплитудно-частотный анализатор (XI-27); 2 — усилитель ($k \approx 3 \cdot 10^5$); 3 — образец; 4 — звукопровод из плавленного кварца; 5 — пьезопреобразователь; 6 — двухкоординатный самописец; 7 — частотомер.

Амплитудно-частотная характеристика образца исследуется в интервале 5—6% от частоты основной радиальной моды колебаний. У двухфазных образцов максимумы резонансов основных мод колебаний (радиальных, толщинных) расщепляются на два максимума с амплитудами, пропорциональными объему каждой из фаз. Частоты обоих максимумов отличаются обычно не больше чем на 0,2—0,5%. Можно полагать, что оба максимума упругих колебаний образца соответствуют различным фазам [2]. Фазовое соотношение находят по формуле:

$$\xi = \frac{a_I}{a_I + a_{II}}$$

где a_I — амплитуда максимума первой фазы, a_{II} — амплитуда максимума второй фазы. Кристаллическую структуру, соответствующую каждому из максимумов, определяют по модулю

упругости, характерному каждой из фаз. Надо отметить, что данным методом можно определить только соотношение кристаллических фаз в образце, а симметрию каждой фазы, если надо, необходимо устанавливать рентгеновским методом.

Количественный рентгеновский фазовый анализ, как известно, основан на зависимости интенсивности дифракционных максимумов от содержания соответствующей фазы в исследуемом образце. Определение фазового соотношения сводится к нахождению интенсивностей дифракционных максимумов. Когда дифракционные максимумы расположены очень близко и на дифрактограмме появляется один общий максимум сложного профиля, определить фазовое соотношение трудно. Дифракционные максимумы сложного профиля обычно разделяются на гауссовы

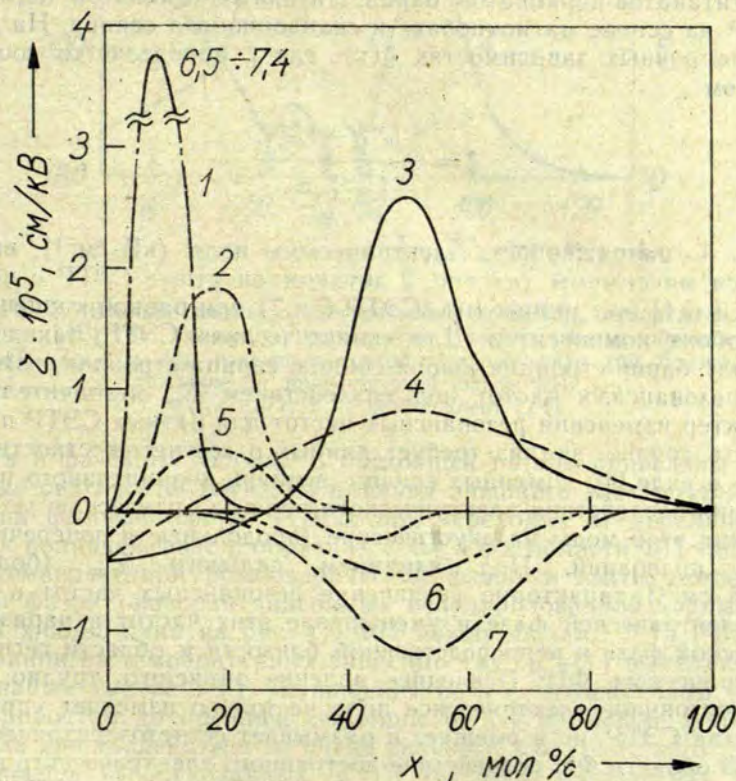


Рис. 2. Влияние внешнего электрического поля на величины основных радиальных частот $f_{(R,1)}$ образцов СЭТР в интервале температур $15-50^\circ\text{C}$.

1 — для $\text{Ba}(\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($T_c = T_{\text{ком}}$ при $x=0,15$); 2 — $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($T_c = T_{\text{ком}}$ при $x=0,2$); 3 — $(1-x)\text{PMN} \cdot x\text{PSN}$ ($T_c = T_{\text{ком}}$ при $x=0,30$); 4 — $(1-x)\text{PMN} \cdot x\text{PZN}$ ($T_c = T_{\text{ком}}$ при $x=0,20$); 5 — $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ($T_c = T_{\text{ком}}$ при $x=0,35$); 6 — $(\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x})\text{TiO}_3$; 7 — $(\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($T_c = T_{\text{ком}}$ при $x=0,35$).

составляющие только с применением электронно-вычислительной техники. В то же время часто нужен экспресс-анализ фазового состава синтезированных сегнетокерамических материалов. Акустический метод в этом случае имеет некоторые важные преимущества перед рентгенографическим: простота измерительной аппаратуры, короткое время измерений (2—3 минуты вместо 4—5 часов) и несложная расшифровка полученных данных.

Полевые зависимости модулей упругости для большинства рассмотренных нами сегнетоэлектрических соединений и твердых растворов слабо выражены и не превышают 2—3% для модуля Юнга при напряженности поля $E_{\perp} = 15\text{--}20 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ (см. рис. 2). Видно, что более заметно влияние электрического поля на величины основных радиальных резонансных частот $f_{(R, 1)}$ для составов титанатов-цирконатов бария, титанатов-станнатов бария и СЭТР на основе магнониобата и скандониобата свинца. На концентрационных зависимостях $\zeta(x)$, где ζ определяется соотношением

$$\zeta = \frac{f_{(R, 1)}^{E \neq 0} - f_{(R, 1)}^{E = 0}}{f_{(R, 1)}^{E = 0} \cdot E_{\perp}}$$

и E_{\perp} — напряженность электрического поля ($\text{кВ}\cdot\text{см}^{-1}$), выделяются максимумы (на рис. 2 двухкомпонентные СЭТР с номерами 3 и 4) или минимумы (СЭТР 6 и 7) при равной концентрации обоих компонентов. Для «классических» СЭТР, таких как титанат бария-стронция, бария-свинца, свинца-стронция, изменения резонансных частот под воздействием E_{\perp} незначительны. Характер изменения резонансных частот для разных СЭТР предсказать трудно, анализ требует данных о «сегнетожесткости», о числе и виде 90° доменных границ, величин коэрцитивного поля, влияния воздействия электрического поля на оптическую моду и влияния этой моды на акустические (продольные и поперечные) моды колебаний. Под влиянием сильного E_{\perp} (больше $15 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$) характерно увеличение резонансных частот в сегнетоэлектрической фазе и уменьшение этих частот в параэлектрической фазе в непосредственной близости к области сегнетоэлектрического ФП. Последнее явление объяснить трудно, так как постоянное электрическое поле не только изменяет упругие свойства СЭТР, но и смещает и размывает сегнетоэлектрический ФП. В области ФП воздействие постоянного электрического поля на упругие свойства гораздо заметнее, чем вдали от ФП. Особенно это выражено у СЭТР, имеющих несколько близко лежащих ФП (см. рис. 3).

Для некоторых систем СЭТР, в том числе прозрачной сегнетокерамики цирконата-титаната свинца с добавками лантана (ЦТСЛ х/65/35) наложение электрического поля $E_{\perp} = 8\text{--}10 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ уже приводит к значительным изменениям упругих

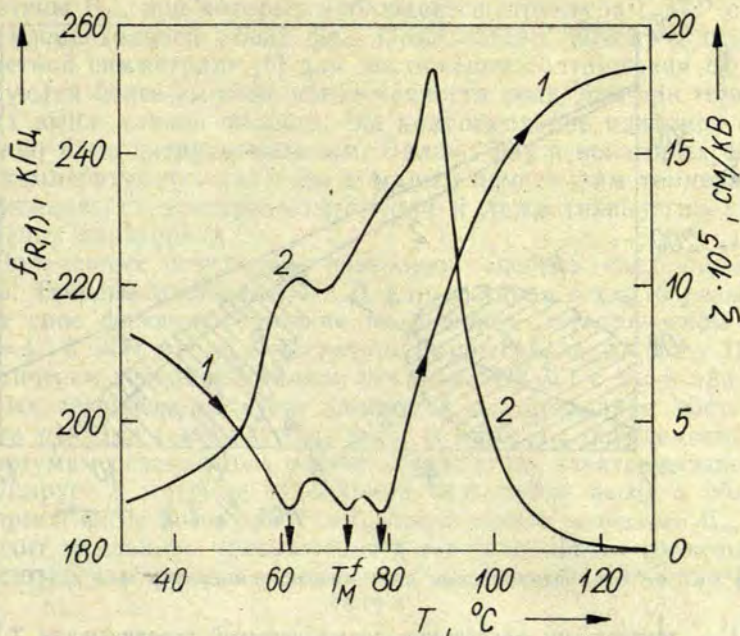


Рис. 3. Влияние внешнего электрического поля (E — отображено через $\zeta(E)$) на основную радиальную частоту $f_{(R,1)}$ образца $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})\text{O}_3$ при изменении температуры, включая три близко лежащие по температурной шкале ФП.
1 — $f_{(R,1)}(T)$; 2 — коэффициент $\zeta(T)$.

свойств и фазового состава. В настоящей работе приведены некоторые результаты изучения влияния внешнего электрического поля на фазовый состав ЦТСЛ при переходах от неполярной фазы к полярной фазе в образцах с $x \leq 6$ и в области ФП между низкотемпературной ромбоэдрической фазой и высокотемпературной фазой (фазовая диаграмма неполяризованной керамики ЦТСЛ $x/65/35$ дана на рис. 4). ФП между фазами P_1 и P_2 при нагревании на температурных зависимостях $f_{(R,1)}(T)$ выявляются как слабые (менее 1%) уменьшения $f_{(R,1)}$ с последующим резким приростом до прежней величины $f_{(R,1)}$ в интервале 2—3°С.

Если при воздействии не очень сильного электрического поля на образцы вышеуказанных СЭТР основная резонансная частота образца плавно меняется без значительного изменения формы резонансного максимума, то при изменении фазового состава в достаточно сильном поле (4—7 кВ·см⁻¹) резонансный максимум расщепляется на две составляющие (различие частот на несколько долей процента), соотношение амплитуд резонансных максимумов меняется с изменением напряженности E . Для ЦТСЛ $x/65/35$ с $x \leq 5$ это происходит скачкообразно, в узком

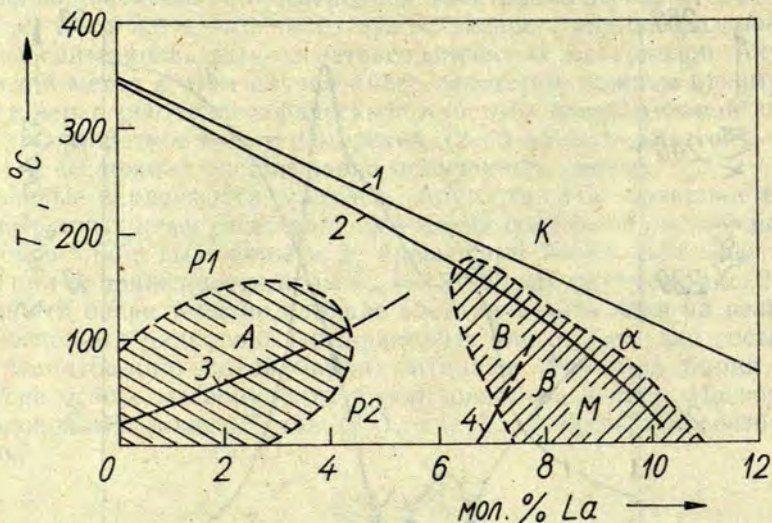


Рис. 4. Концентрационные зависимости температур ФП в ЦТСЛ $x/65/35$.

1 — температуры максимумов диэлектрической проницаемости T_m^e ; 2 — температуры минимумов $f_{(R,1)}$ при ФП $T \approx T_n$; 3 — температуры минимумов $f_{(R,1)}$ при ФП от P_1 к P_2 ; 4 — температуры минимумов $f_{(R,1)}$ при ФП от моноклинной к ромбоэдрической фазе. А-область — сосуществование обеих ромбоэдрических фаз; В-область — область «нечеткой симметрии»; P_1 — низкотемпературная ромбоэдрическая фаза; P_2 — высокотемпературная ромбоэдрическая фаза.

интервале напряженности E_+ ; для $6 \leq x \leq 9$ более плавно и сосуществование фаз простирается на интервал 3—5 $\text{kB} \cdot \text{cm}^{-1}$ (см. рис. 5). В обоих случаях величины коэрцитивных полей, т. е. величины электрических полей, при которых амплитуды обоих максимумов упругих резонансов двухфазного образца равны (1:1), мало отличаются (4—5 $\text{kB} \cdot \text{cm}^{-1}$). Скачкообразное изменение $f_{(R,1)}$ для СЭТР с $x \leq 5$ наблюдается также при наложении гидростатического давления 0,2—0,3 ГПа (около 2—3 $\cdot 10^3$ техн. атмосфер) [5]. Самой большой разностью частот $\Delta f = f_{P_2}^{(R,1)}$ —

$f_{P_1}^{(R,1)}$ соответствующей двум ромбоэдрическим фазам P_1 и P_2 , обладают составы с добавкой лантана 2—3% при $T = 50 \pm 20^\circ \text{C}$.

Для СЭТР с $6 \leq x \leq 9$ в интервале напряженности электрического поля от 3,5 до 6 $\text{kB} \cdot \text{cm}^{-1}$ в широком интервале температур, даже на 40—50°С превышающем T_n (температуры ФП от полярной к неполярной фазе при $E_+ = 0$), можно электрическим полем плавно менять соотношение фаз. На рис. 6 даны

величины $E_{\text{н}}$, при которых наблюдается структура СЭТР с равной концентрацией обеих фаз. Пока неясно, почему в области «нечеткой симметрии» [6] для достижения соотношения фаз 1:1 требуются более высокие напряженности поля, чем при температурах выше данной области, где индуцирование полярной фазы должно быть затруднительным. Баланс фаз в некоторых областях температур чувствителен к малым изменениям температуры напряженности электрического поля и даже технологии приготовления образцов.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Твердые растворы ЦТСЛ для составов с $x \leq 10$ резко меняют свое фазовое состояние во внешнем электрическом поле $E_{\text{н}} = 4-5 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ в температурном интервале от 0 до 120°C . Термически деполаризованная керамика ЦТСЛ с $x > 8$ при комнатных температурах уже находится в однофазном состоянии (фаза α). При температурах выше и ниже $T_{\text{н}}$, определяемой по минимумам резонансных частот образцов [2], электрическое поле индуцирует в матрице неполярной изотропной фазы α области полярной фазы β , но при $T > T_{\text{н}}$ после снятия внешнего $E_{\text{н}}$ происходит медленное превращение $\beta \rightarrow \alpha$ (изменяется соотношение амплитуд максимумов резонансных колебаний). Известно [7, 8],

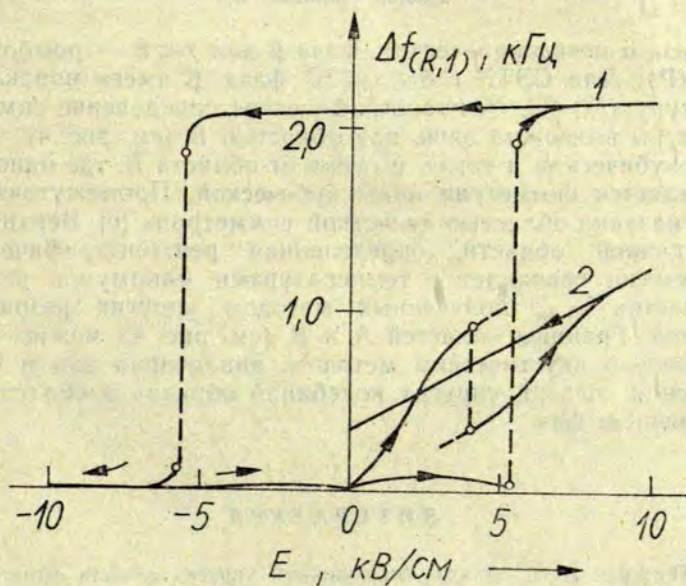


Рис. 5. Зависимости основной радиальной частоты диска $f_{(R,1)}$ от внешнего электрического поля в области температур ФП P_1-P_2 и $T_{\text{н}}$.
 1 — $f_{(R,1)}$ для ЦТСЛ 2/65/35 при $T=40^\circ \text{C}$; 2 — $f_{(R,1)}$ для ЦТСЛ 8,5/65/35 при $T=82^\circ \text{C}$ ($T_{\text{н}} \approx 90^\circ \text{C}$).

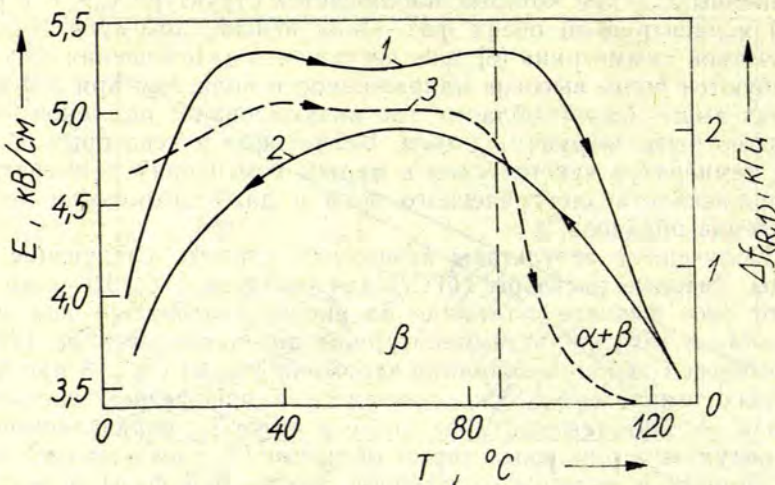


Рис. 6. Напряжение $E_{=}$, при котором достигается равновесие фаз (1:1) в ЦТСЛ 8,5/65/35 при нагревании (кривая 1) и охлаждении (кривая 2), и температурная зависимость разности резонансных частот двух фаз у ЦТСЛ 2/65/35 (кривая 3).

что фаза α псевдокубическая, фаза β для $x < 8$ — ромбоэдрическая (P). Для СЭТР с $8 \leq x \leq 10$ фаза β имеет моноклинную структуру (M) [6]. Рентгенографическое определение симметрии структуры возможно лишь над областью В (см. рис. 4), где она псевдокубическая и снизу, и слева от области В, где однозначно определяется симметрия ниже кубической. Промежуточная область названа областью «нечеткой симметрии» [6]. Верхняя граница данной области, определенная рентгенографически [6], практически совпадает с температурами минимумов резонансных частот $f_{(R,1)}$, полученных методом упругих резонансных спектров. Границы областей А и В (см. рис. 4) можно определить только акустическим методом, анализируя вид и степень изменения спектра упругих колебаний образца в области сосуществования фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перро И. Т. Анализ совокупности упругих свойств сегнетокерамических веществ со структурой перовскита. — В кн.: Физические свойства сегнетоэлектрических материалов. Рига, 1981, с. 90—121.
2. Перро И. Т. Определение упругих параметров сегнетокерамики по спектрам резонансных колебаний образцов. — В кн.: Поликристаллические сегнетоэлектрики. Рига, 1976, с. 52—80.
3. Окадзак К. Технология керамических диэлектриков. М., 1976. 335 с.

4. Фрейманис В. А., Кручан Я. Я., Гаварс П. Э. Методика и некоторые результаты исследования фазового состава твердых растворов $(\text{PbBa})\text{Nb}_2\text{O}_6$. — В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, 1971, с. 131—137.

5. Fritz I. J. Effects in Two Modified Lead Zirconate-Titanate Ferroelectric Ceramics. — *J. Appl. Phys.*, 1979, vol. 50, N 8, p. 5265—5271.

6. 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 х/65/35. — В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика. Рига, 1977, с. 138—167.

7. Meitzler A. H., O'Bryan H. M. Lanthanum Dependence of Elastic and Piezoelectric Properties of PLZT Ceramics with 65/35 Zr/Ti Ratio. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1972, vol. 55, N 10, p. 504—509.

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

9. Ищук В. М., Морозов Е. М. Фазовые превращения в цирконате-титанате свинца, легированного лантаном. — *Физ. твердого тела*, 1979, т. 21, вып. 7. с. 1937—1942.

Статья поступила 29 марта 1982 года.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКитОВОЙ КЕРАМИКИ

А. Р. ШТЕРНБЕРГ, Г. Ж. ГРИНВАЛД, Л. А. ШЕБАНОВ,
А. Э. КАПЕНИЕКС, Г. В. ЛИБЕРТС, У. Я. УЛМАНИС*

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

* Институт физики АН Латвийской ССР

Своеобразным и эффективным способом воздействия на структуру кристаллов является радиационная обработка [1], особенно в рамках проблемы «реального кристалла», которая в настоящее время стала одной из центральных в исследовании твердого тела [2].

Важными объектами радиационно-физического исследования считаются сегнетоэлектрики, в том числе сегнетоэлектрики типа перовскита [3—9]. Но единого мнения о механизмах радиационного воздействия на эти материалы в настоящее время нет. Последнее вполне относится и к сегнетокерамике, физическая картина которой дополнительно усложняется структурными особенностями (зерна, межкристаллитные прослойки, поры).

Однако радиационное легирование, радиационно-управляемая диффузия и ряд других радиационных методов стали современными и незаменимыми приемами получения материалов с заданными свойствами [8]. В этой связи необходимо указать на цикл работ Ленда и Пирси в области прозрачной сегнетокерамики. При помощи ионной имплантации им удалось увеличить на четыре порядка чувствительность фотосегнетоэлектрического эффекта (при $\lambda = 365$ нм) в керамике цирконата-титаната свинца, модифицированной лантаном (ЦТСЛ) [9]. Энергия на запись информации в керамике после имплантации ионов Ag^+/Ne составляет ≈ 10 мкДж/см² по сравнению с ≈ 100 мДж/см², необходимых для записи в обычном материале ЦТСЛ (чувствительность мелкозернистой голографической фотопленки примерно 100 мкДж/см²).

Последние исследования [10] показали, что при помощи имплантации химически активных ионов (напр., Al, Cr, Fe) можно значительно повысить фоточувствительность керамики ЦТСЛ и в видимой области спектра.

Нами ставилась задача исследовать влияние γ -излучения на ряд физических свойств (реверсивную нелинейность, оптические и электрооптические свойства) под воздействием этого излучения в сегнетокерамике составов, близких к уже исследованным под воздействием радиации (напр., варикондам серии ВК [5, 11]) или составов, для которых степень воздействия радиации, насколько нам известно, пока не исследована (прозрачная керамика ЦТСЛ и скандата-ниобата свинца — СНС). Цель исследований — получение новой дополнительной информации о воздействии γ -излучения на сегнетоэлектрические материалы, а также получение данных о радиационной стойкости изучаемой сегнетокерамики. Последнее немаловажно, так как, например, может возникнуть необходимость работы устройств из электрооптической сегнетокерамики (является перспективным материалом для создания твердотельных светомодулирующих приборов [12, 13], уже налажен промышленный выпуск свето- и термозащитных очков на основе керамики ЦТСЛ [14]) в условиях естественной или искусственной радиации.

Для изучения были выбраны:

— прозрачная сегнетокерамика ЦТСЛ $x/65/35$ (ЦТСЛ La/Zr/Ti), полученная из химически соосажденного сырья по общей формуле $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-x}/4O_3$ ($x=8-10$ ат. % La) методом двухступенчатого горячего прессования — в вакууме с последующей обработкой в воздухе;

— сегнетоэлектрик скандат-ниобат свинца $Pb(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$, впервые полученный нами в виде прозрачной сегнетокерамики по оригинальной технологии изготовления, включающей горячее прессование [15—17]; существенно, что материал по некоторым параметрам превосходит известную керамику ЦТСЛ;

— твердый раствор $Ba(Ti, Zr)O_3$, полученный по обычной технологии.

Образцы облучали γ -лучами в радиационном контуре при температуре 45—50°С с мощностью дозы около 1050 Р/с; средняя энергия излучения $\approx 1,15$ МэВ, а доза облучения $(1-4,2) \cdot 10^8$ рад.

Методика изучения облученных образцов характеризовалась комплексным подходом, уже ранее использованным нами для изучения физико-химических свойств прозрачной сегнетокерамики состава ЦТСЛ и СНС [15—18]; в этих же работах приводится технология подготовки образцов к экспериментам.

Проведенные нами исследования включают:

- измерение реверсивной нелинейности по методике [19];
- получение петель диэлектрического гистерезиса в квазистатическом режиме по схеме Сойера—Тауэра;

— рентгеноструктурные измерения, проведенные на дифрактометре ДРОН-2 с применением методики просчета дифракционных профилей по точкам и непрерывного сканирования для определения относительных интегральных интенсивностей;

— снятие кривых светопропускания образцов на автоматическом спектрофотометре «Spectord»;

— получение электрооптических петель в квазистатическом режиме поляриционно-оптическим методом;

— измерение интенсивности второй гармоники (ВГ) в зависимости от температуры на установке с неодимовым лазером ЛТИПЧ-7 на АИГ с модуляцией добротности.

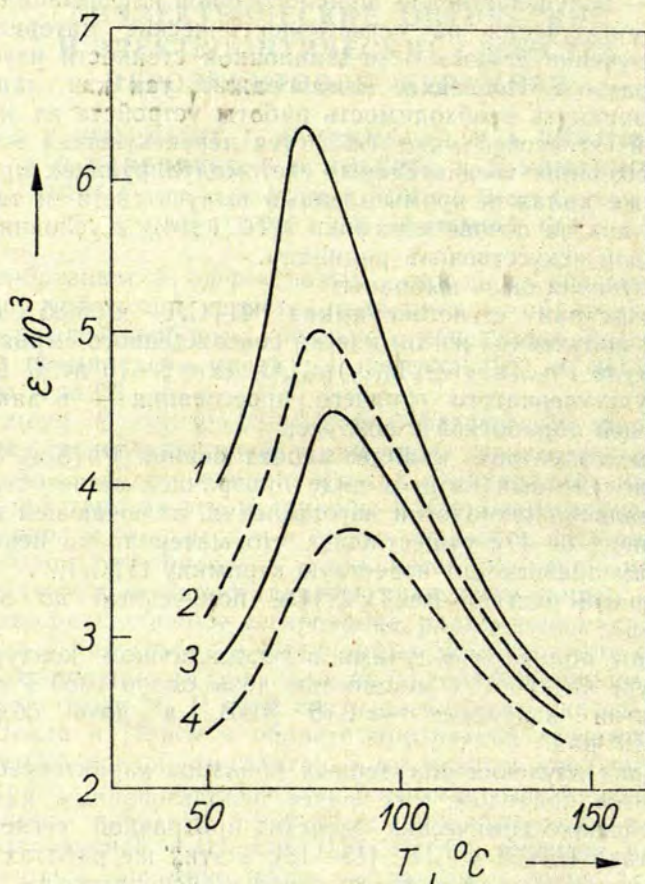


Рис. 1. Температурные зависимости реверсивной диэлектрической проницаемости $\epsilon_E(T)$ до и после облучения в γ -контуре (доза облучения 10^8 рад) для сегнетокерамического твердого раствора $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$. $E=0$ (кривые 1, 2); $E=10$ кВ/см (кривые 3, 4).

Для получения кривых восстановления диэлектрических и электрооптических свойств облученных образцов проводился изохронный (длительностью 1 час) отжиг до соответствующей (постепенно возрастающей) температуры, после чего образец быстро охлаждался до 20°C .

Температурные зависимости реверсивной диэлектрической проницаемости $\epsilon_E(T)$ до и после облучения в γ -контуре для одного из изученных твердых растворов $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ приводятся на рис. 1. Как видно, γ -излучение понижает ϵ и незначительно сдвигает температуру максимума диэлектрической проницаемости T_m в сторону высоких температур. Существенно, что коэффициент управляемости $k = \epsilon(0)/\epsilon(E)$, где $\epsilon(0)$ и $\epsilon(E)$, соответственно, реверсивные диэлектрические проницаемости без смещающего поля и с полем, практически не меняется. Если предположить (как это делается, напр., в работах [4, 20]), что действие радиационных дефектов в сегнетофазе сводится к созданию внутреннего поля, то, сравнивая сдвиг T_m с данными работы [19], получаем, что эффективное поле дефектов не превышает 2—3 кВ/см. Однако дефекты, как это уместно указывается в [3] (идея далее развита в [5, 6]), ослабляют силы взаимодействия, приводящие к возникновению спонтанной поляризации. Дополнительно заметим, что обычно в сегнетоэлектриках при уменьшении ϵ уменьшается также диэлектрическая нелинейность и вместе с тем коэффициент k . В нашем случае после облучения образцов γ -лучами коэффициент управляемости в параэлектрической фазе не меняется, а в сегнетоэлектрической фазе — увеличивается. Это коррелирует с результатами работы [11], согласно которым керамика типа ВК-2 и ВК-4 при относительно небольших дозах γ -лучей ($4 \cdot 10^7$ рад) по данным измерения $\epsilon(E \sim)$ становится более сегнетомягкой.

Зависимости поляризации P и полуволновой напряженности $U_{\lambda/2}$ γ -облученной керамики ЦТСЛ 10/65/35 от температуры ступенчатого изохронного отжига приводятся на рис. 2. Видно, что в результате воздействия γ -лучей поляризация уменьшается, а полуволновая напряженность, наоборот, характеризуется большей величиной. Поскольку значения P и $U_{\lambda/2}$ практически остаются постоянными при повышении температуры отжига выше $\approx 150^{\circ}\text{C}$, можно заключить, что образовавшиеся в результате воздействия γ -лучей дозой 10^8 рад дефекты характеризуются относительно небольшой энергией активации. Коэрцитивная сила E_c облученных образцов ЦТСЛ 8/65/35 и 8,5/65/35 уменьшается по сравнению с E_c необлученных образцов.

Общие характеристики кристаллической структуры образцов (измерения проведены на керамике ЦТСЛ 8/65/35) после воздействия γ -лучей не меняются вплоть до доз $4,2 \cdot 10^8$ рад, значения параметров элементарной ячейки сохраняются [18, 21] в пределах $\pm 4 \cdot 10^{-4}$ Å для линейного ромбоэдрического параметра и

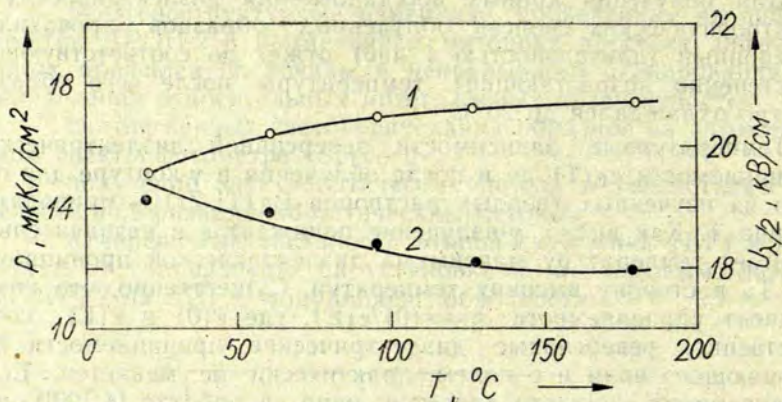


Рис. 2. Изменение поляризации P (кривая 1) и полуволновой напряженности $U_{\lambda/2}$ (кривая 2) для γ -облученной (доза 10^8 рад) электрооптической селенотокермики состава ЦТСЛ 10/65/35 в зависимости от температуры изохронного отжига (длительность 1 час). Температура измерений 20°C ; длина волны = 633 нм.

$\pm 0,02^\circ$ для ромбоэдрического угла α . Сохраняются также однофазность и характер искажения элементарной ячейки. Однако обнаружено изменение отношения интегральных интенсивностей $I_{h_1k_1l_1} / I_{h_2k_2l_2}$, где в комбинации $\{h_1k_1l_1\}$ количество четных индексов равно 2 или 0, а $\{h_2k_2l_2\}$ содержит 3 или 1 четный индекс. Для γ -облученных образцов отношения увеличиваются (см. табл.), причем эффект усиливается при возрастании дозы облучения.

Таблица

Изменения отношения интегральных интенсивностей $I_{h_1k_1l_1} / I_{h_2k_2l_2}$ для γ -облученной и необлученной керамики ЦТСЛ 8/65/35 и СНС

Состояние образца	ЦТСЛ 8/65/35		СНС
	I_{221}/I_{310}	I_{210}/I_{211}	I_{221}/I_{310}
Термически деполаризованный (необлученный образец)	0,2320	0,1902	0,3891
γ -облученный образец	0,2652	0,2065	0,4156
γ -облученный образец после отжига	0,2346	0,1912	0,3847

Примечание. Доза облучения $4,2 \cdot 10^8$ рад. Условия отжига — при 200°C в течение 15 мин. Точность измерения $\pm 0,0045$; $T = 20^\circ\text{C}$.

Анализ факторов, влияющих на отношения интегральных интенсивностей, показывает, что их изменение в случае ЦТСЛ может быть связано с изменением характера распределения вакансий, в результате чего меняются относительные числа заполнения подрешеток А и В перовскитовой структуры ABO_3 (более подробно о дефектах структуры ЦТСЛ см. в работах [22, 23] и в их литературных ссылках). Данные таблицы показывают также, что низкотемпературный отжиг (здесь — до 200°C) приводит к первоначальному значению (для необлученных образцов) отношения $I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2}$, т. е. разрушает индуцированное γ -излучением новое (по нашим представлениям) распределение вакансий в керамике ЦТСЛ.

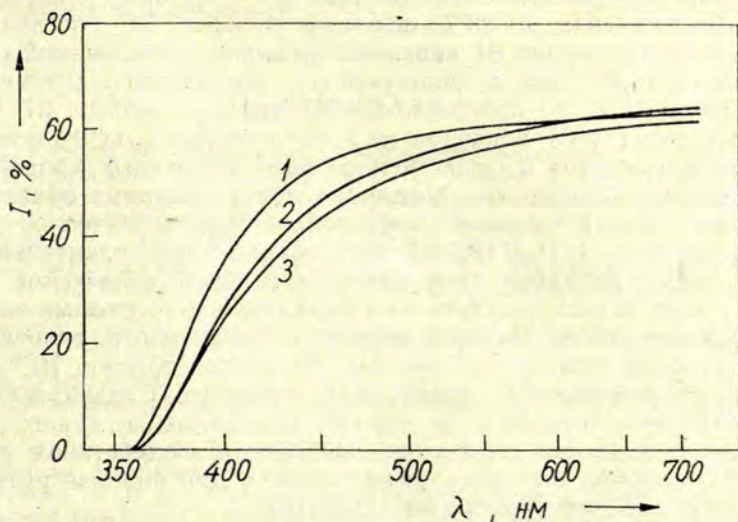


Рис. 3. Спектральная зависимость светопропускания для керамики ЦТСЛ 8,5/65/35 до (кривая (1) и после γ -облучения дозами 10^8 рад (кривая 2) и $4,2 \cdot 10^8$ рад (кривая 3), соответственно. Толщина пластинки 280 мкм; $T = 20^\circ\text{C}$.

В настоящей работе впервые сообщаются результаты по радиационному окрашиванию прозрачной сегнетокерамики (см. данные для ЦТСЛ 8,5/65/35 на рис. 3). Образцы приобретают желтоватый оттенок, что обуславливается появлением широкой полосы поглощения с максимумом в области 390—400 нм; с дозой облучения степень окрашивания увеличивается (см. кривые 2, 3 на рис. 3). Аналогичные данные получены и для остальных изученных образцов керамики ЦТСЛ, в том числе ЦТСЛ 8/65/35. Так как после воздействия γ -лучей имеет место также и сдвиг края поглощения (в сторону больших длин волн), очевидно, в результате происшедших в керамике электронно-дырочных про-

цессов и (или) влияния ионной подсистемы происходят изменения в зонной структуре (в электронной подсистеме) облученного вещества.

Метод генерации второй оптической гармоники для выявления поляризованных микрообластей в ЦТСЛ применяется сравнительно недавно [24, 25]; в этих работах, в частности, показано, что в макроскопически centrosymmetric термически деполаризованной керамике ЦТСЛ 8/65/35; 9/65/35 существуют области, генерирующие сигнал ВГ. Температурные зависимости сигнала ВГ образцов ЦТСЛ 8/65/35 и 10/65/35 до и после воздействия γ -лучами (доза 10^8 рад) не указывают на заметное влияние радиации на локальную поляризацию материала. После нагрева образцов до 400°C (скоростью ≈ 5 град/мин) и последующего охлаждения до 20°C величина сигнала ВГ составляла примерно $1/3$ значения ВГ керамики до цикла исследований (как для облученного, так и необлученного материала). Примерно через 48 часов после прогрева, однако, уровень сигнала ВГ был близок к сигналу ВГ образцов, не подвергавшихся эксперименту, что свидетельствует о существенной роли медленных процессов релаксации в образовании локальных поляризованных областей. Возможно, ввиду сильной дефектности кристаллической решетки керамики ЦТСЛ [22, 23] образование в ней значительного числа новых дефектов (искажений идеальной кубической решетки) посредством γ -излучения (по крайней мере, дозами около 10^8 рад) действительно мало вероятно. Такая мысль основывается на предположении о пропорциональности сигнала ВГ концентрации равновесных дефектов в керамике. Следовательно, подтверждается вероятность другого механизма, т. е. перераспределения вакансий в керамике ЦТСЛ под воздействием γ -излучения, который был предложен также и при анализе результатов рентгеноструктурного исследования.

По предварительным результатам, керамика СНС по сравнению с керамикой ЦТСЛ оказалась более устойчивой к воздействию γ -излучения. Так, например, при дозе 10^8 рад практически не установлено (сравнением значений параметров материала до и после облучения, снимая кривые восстановления) изменение величин поляризации P и коэрцитивной силы E_c , а также окрашивание керамики СНС. Здесь уместно дополнить, что, как это было показано нами раньше, керамический СНС приблизительно в 3 раза более стоек к оптической радиации (эффекту фото-рефракции) [15, 16]. Однако интересно, что в результате рентгеноструктурных исследований керамики СНС, облученной большими дозами ($4,2 \cdot 10^8$ рад) γ -лучей, установлено изменение отношения интегральных интенсивностей I_{221}/I_{310} (см. табл.). Последнее, возможно, свидетельствует об увеличении степени упорядоченности Sc^{3+} и Nb^{5+} после облучения, если сравнить с их первоначальным статистическим распределением, при этом последующий отжиг способен это упорядочение разрушить (см. табл.).

Дальнейшие исследования физических параметров СНС, облученного большими дозами γ -лучей ($>4 \cdot 10^8$ рад), могут выявить правомерность или несоответствие выдвинутой гипотезы. Определенным критерием служит также работа [26], авторы которой упорядоченное распределение ионов в подрешетке в керамике СНС осуществляли длительным воздействием высоких температур (около 900°C), они же приводят результаты измерения диэлектрических свойств образцов.

Авторы считают приятным долгом поблагодарить коллег из Отдела синтеза НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки за предоставление образцов и проф. В. Я. Фрицберга за постоянный интерес к работе и содействие в проведении настоящего исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кэлли Б. Радиационное повреждение твердых тел. М., 1970. 236 с.
2. Леванюк А. П., Осипов В. В., Сигов А. С., Собянин 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.
3. Смоленский Г. А., Бокóв В. А., Исупов В. А., Крайник Н. Н., Пасынков Р. Е., Щур М. С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971. 476 с.
4. Hilczer B. Influence of Lattice Defects on the Properties of Ferroelectrics. — Materials Science, 1976, vol. 11, N 1—2, p. 3—12.
5. Соловьев С. П., Кузьмин И. И., Закуркин В. В. Радиационно-физические исследования сегнетоэлектриков типа BaTiO_3 . — В кн.: Физика и химия твердого тела. М., 1973, № 4, с. 45—76.
6. Пешиков Е. В., Мухтеремов Д. Н. Влияние нейтронного облучения на электрофизические свойства кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков. — В кн.: Радиационно-стимулированные явления в кислородсодержащих кристаллах и стеклах. Ташкент, 1978, с. 154—162.
7. Комлякова Н. С., Лазорина Е. И., Лихолитов А. И., Соколова И. Д., Сорока В. В., Филатов В. М. Влияние облучения на свойства керамики системы ЦТСЛ-19. — В кн.: Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Калинин, 1979, с. 176—181.
8. Вопросы радиационной технологии полупроводников / Под ред. Л. С. Смирнова. Новосибирск, 1980. 296 с.
9. Sandia Scientists Improve PLZT with Ions. — Amer. Ceram. Soc. Bull., 1980, vol. 59, N 8, p. 868.
10. Land C. E., Peercy P. S. The Effects of Ion Implantation on the Photoferroelectric Properties of Lead Lanthanum Zirconate Titanate Ceramics. — Ferroelectrics, 1981, vol. 38, p. 947—950.
11. Кузьмин И. И., Соловьев С. П., Вербицкая Т. Н., Харченко В. А. Влияние облучения на вариконды. — Электронная техника, 1967. Сер. 8, Радиодетали, вып. 1, с. 57—62.
12. Land C. E. Optical Information Storage and Spatial Light Modulation in PLZT Ceramics. — Opt. Engineering, 1978, vol. 17, N 4, p. 317—326.
13. Штериберг А. Р. Современное состояние в технологии получения, в исследовании и применении электрооптической сегнетокерамики. — В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика. Рига, 1977, с. 5—104.
14. Session 10. PLZT Goggles. — Ferroelectrics, 1980, vol. 27, p. 173—202.

15. Штернберг А. Р., Бруверис И. Э., Кните М. Э., Шебанов Л. А., Либертс Г. В., Фрицберг П. А., Борман К. Я., Капениекс А. Э., Бирк Э. Х., Зирните А. В., Капостиньш П. Л. Получение и физические свойства прозрачной сегнетокерамики $Pb(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$. — В кн.: Физика и химия твердого тела. М., 1978, с. 75—86.
16. Антонова М. К., Бруверис И. Э., Добре А. Я., Капениекс А. Э., Озолиньш М. П., Штернберг А. Р. О подборе состава прозрачной сегнетокерамики для применения в определенных светомодулирующих устройствах. — Автометрия, 1980, № 2, с. 95—101.
17. Sternberg A. R., Fritsberg V. Y., Shebanov L. A., Dobre A. Y. Transparent Ferroelectric Ceramics: Phase Transitions and New Materials. — *Ferroelectrics*, 1981, vol. 32, p. 33—35.
18. 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.
19. Фрицберг В. Я., Гринвалд Г. Ж., Гаевскис А. П. Исследование диэлектрической нелинейности в твердых растворах выше точки Кюри. — В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита. Рига, 1974, с. 47—98.
20. Пешиков Е. В., Мухтеремов Д. Н., Панфилова Л. К. Структурно-чувствительные свойства поляризованных поликристаллических сегнетоэлектриков разного состава. — Физика и химия твердого тела. М., 1973, с. 84—90.
21. Keve E. T. Structure-Property Relationships in PLZT Ceramic Materials. — *Ferroelectrics*, 1976, vol. 10, N 1—4, p. 169—174.
22. Holman R. L. The Defect Structure of 8/65/35 PLZT as Determined by Knudsen Effusion. — *Ferroelectrics*, 1976, vol. 10, N 1—4, p. 185—190.
23. Шебанов Л. А. Особенности образования дефектной структуры прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ. — В кн.: Сегнетоэлектрические фазовые переходы. Рига, 1978, с. 73—93.
24. Betzler K., Bäuerle D. Second-Harmonic Generation in «Cubic» PLZT Ceramics. — *Appl. Phys.*, 1979, vol. 18, p. 271—274.
25. Liberts G. V., Fritsberg V. Y. SGH Investigations in the Paraelectric Phase of Perovskite Type Ferroelectrics. — *Phys. status solidi*, a, 1981, vol. 67, p. K81—K84.
26. Stenger C. G. F., Burggraaf A. J. Order-Disorder Reactions in the Ferroelectric Perovskites $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ and $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$. — *Phys. status solidi*, a, 1980, vol. 61, p. 653—664.

Статья поступила 30 декабря 1981 года.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В РАЗРАБОТКЕ И ПРИМЕНЕНИЯХ СЕГНЕТО- И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКОВ*

И. С. РЕЗ

Тривиальным стало утверждение, что одной из основ переживаемой нами научно-технической революции является бурный прогресс полупроводниковой твердотельной электроники, обеспечивающей, особенно на уровне сверхбольших интегральных схем, микропроцессоров и создаваемых на их основе систем электронных устройств, а также быстрое развитие практически всех отраслей науки и техники. Целью настоящего краткого обзора является анализ современного состояния разработки и применения диэлектрических материалов электронной техники, в первую очередь полярных диэлектриков, т. е. пьезо- и сегнетоэлектриков. Как будет показано в последующем, имеются все основания полагать, что наметившиеся тенденции и достигнутые результаты в изучении физических основ процессов, протекающих в полярных диэлектриках, и в их практическом использовании по своему масштабу и значимости делают правомерным утверждение, что в развитии электронной техники — в широком понимании этого — наступила стадия диэлектроники, не отрицающая, а сосуществующая с исторически ей предшествовавшими стадиями вакуумной и полупроводниковой электроники.

Рабочими телами приборов и устройств диэлектроники в поставленных нами рамках являются структуры, принадлежащие к 20 нецентросимметричным классам кристаллов или образованных ими текстур. У них возможно проявление пьезоэлектрических и нелинейных оптических свойств, обусловленных квадратичной поляризуемостью. У входящих в их число веществ, относящихся к 10 классам с особенными полярными направле-

* По материалам лекций, прочитанных в ЛГУ им. П. Стучки в сентябре 1981 года, и доклада на 1-й Всесоюзной конференции по получению и применению сегнето- и пьезоэлектриков (Москва, ноябрь 1981 года).

ниями, в свою очередь, возможно также проявление пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических свойств. Для многих ацентрических структур (а. ц. с.) характерно наличие структурных фазовых переходов, в окрестности которых наблюдаются порой весьма значительные аномалии диэлектрических, упругих и оптических свойств, служащие основой для создания особо эффективных приборов и устройств, использующих повышенную лабильность структуры вблизи фазовых переходов для обеспечения наибольшей энергетической экономичности воздействий управляющих полей.

В этой связи, учитывая отмеченное столетие со дня обнаружения пьезоэлектричества братьями П. Ж. Кюри [1] и 60 лет с момента открытия сегнетоэлектричества Валашеком в 1921 году [2], уместно попытаться кратко охарактеризовать динамику и состояние выявленности в настоящее время у а. ц. с. пьезо-, сегнетоэлектрических, а также некоторых родственных свойств. Приводим таблицы 1 и 2, составленные на основе обработки автором имеющихся в литературе материалов, в первую очередь справочника [3], а также предшествующих сводок [4—11].

Таблица 1

Динамика обнаружений и измерений пьезоэлектрических и родственных свойств

Год	Выявленные структуры с особыми свойствами	В т. ч. измерены количественно	Всего структур с установленной простр. группой	В том числе а. ц. с.
1880	10	2	—	—
1950	450	26	2500	450
1960	1252	100	5500	1000
1968	1500	350	9000	2300
1980	2000	600	20 000	6500

Таблица 2

Динамика выявления особых свойств а. ц. с.

Свойства	Количество измеренных а. ц. с. по годам		
	1950	1968	1980
Пьезоэлектрические	26	214*	385*
Пьезоэлектрические	17	43*	98*
Сегнетоэлектрические	12	278*	405*
Линейные электрооптические	10	69	189*
Нелинейные оптические	—	41	148

* Включая керамику и полимеры.

Представляет интерес также оценка меры выявленности а. ц. с. с особыми свойствами. Сейчас известно более 2 миллионов индивидуальных веществ, в том числе около 3000 минералов и более 40 000 неорганических и комплексных соединений; остальные — органические и биоорганические соединения и полимеры. Средний статистический вес а. ц. с. в общем числе определенных с точностью до пространственной группы превышает 30%. Следовательно, возможное количество а. ц. с. превосходит 600 000 (!); из них, как уже указывалось, особые свойства выявлены примерно у 2000, а используются в технике не более чем у 50. Сказанное иллюстрирует безграничность поля предстоящих исследований по выявлению, изучению и применению пьезоэлектрических и остальных, сопряженных с ацентричностью структуры свойств веществ.

Однако именно необъятность перспективы требует концентрации внимания и усилий на возможно более ограниченном числе направлений как уже четко определившихся, так и становящихся актуальными. Характерным для нарастания масштаба публикаций, в первом приближении коррелирующего с масштабом использования, является экспоненциальный рост их числа. По данным Барфута и Тэйлора [12], количество публикаций, посвященных исследованию только сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков, может быть выражено формулой вида $N = \exp\{0,14(y - 1921)\}$; учет дополнительных публикаций по пьезоэлектрическим и нелинейным оптическим свойствам и материалам лишь увеличит крутизну нарастания (y — год учета публикаций).

Исходя из основной задачи, вынесенной в название, попытаемся весьма укрупненно рассмотреть главнейшие особенности современной стадии изыскания и разработки пьезо- и сегнетоэлектрических материалов и их важнейших применений. Можно выделить следующие основные области технических применений, обусловленные наличием соответствующих свойств у конкретных материалов.

1. Классическая пьезоэлектроника, использующая различные варианты возбуждения пьезоэлектрических колебаний в объемных элементах — монокристаллических, поликристаллических (керамических) и пленочных, в том числе полимерных. Ультразвуковая техника, электрогидроакустика — в части использующей пьезоэлектрические преобразователи (приемники, излучатели, фильтры, трансформаторы и т. п.).

2. Акустоэлектроника, использующая в приборах и устройствах объемные и преимущественно поверхностные акустические волны.

3. Собственно диэлектроника, использующая для конденсаторов, варикондов, позисторов, различных пироэлектрических и параэлектрических приборов и устройств соответствующие ма-

териалы в сегнето-, пиро- и параэлектрических фазах в индивидуальном, гибридном и интегральном исполнении.

4. Квантовая электроника, использующая а. ц. с. для генерации, перестройки частоты и управления пучками лазерного излучения, а также в качестве двумерных и трехмерных регистрирующих сред.

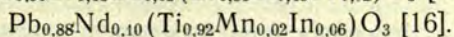
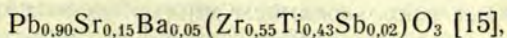
5. Полифункциональная диэлектроника, использующая различные сочетания особых свойств у а. ц. с., включая смектические хиральные жидкие кристаллы и поляризованные сегнетоситаллы для создания многовходных компонентов электронных схем с независимыми каналами управления.

6. Особому выделению подлежат работы по созданию и совершенствованию технологических процессов, применяемых в производстве исходного сырья, получении монокристаллов, керамики (в т. ч. поляризованной) и пленок (в т. ч. текстурированных).

Остановимся на некоторых примерах, показывающих современный уровень разработок.

1. Наиболее старыми из применений являются пьезоэлектрические. В свою очередь, старейший из пьезоэлектриков — монокристаллический пьезокварц продолжает господствовать в области стабилизации частоты многообразных радиоэлектронных устройств, включая бытовые часы, так же как в прецизионных фильтрах на объемных и поверхностных акустических волнах. Кристаллы пьезокварца выращиваются в количестве десятков тонн в основных промышленно развитых странах и используются при производстве десятков миллионов пьезорезонаторов, самых разнообразных назначений и точности — вплоть до эталонов частоты с добротностью порядка 10^8 и суточной стабильностью лучше 10^{-10} . Основными по тоннажу пьезоэлектрическими материалами, используемыми в ультразвуковой и электроакустической (включая гидроакустическую) аппаратуре являются различные виды поляризованной сегнетокерамики, преимущественно на основе цирконата-титаната свинца со структурой типа перовскита. В последнее время начали применяться обладающие резко повышенной механической податливостью текстуры высокополимеров типа поляризованных пленок поливинилиденфторида и имеющие рекордную чувствительность в режиме приема композитные пьезоматериалы со специальной структурой. После первых образцов «ЦТС со структурой коралла» в настоящее время перешли к композитам с трехмерным каркасом из пьезокерамики, погруженным в эпоксидную смолу или полисилоксановый каучук [13, 14]. Особо необходимо подчеркнуть дальнейшее повышение многокомпонентности керамических сегнето- (пьезо-) материалов, сочетающееся с обеспечением жесткого соблюдения локальной и интегральной стехиометрии с точностью до 10^{-4} [15, 16]. В качестве примера приведем лишь два состава пьезокерамики, кстати, характеризую-

щиеся крайне малыми температурными коэффициентами (ТК) задержки:



Значительные успехи достигнуты в использовании электрострикционных свойств перовскитов с размытым фазовым переходом для микропозиционеров, у которых получено перемещение до 10^{-3} при управляющих напряжениях менее 100 В. Составы типа $0,9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 \cdot 0,1\text{PbTiO}_3$ не требуют поляризации, стабильны в интервале температур $\pm 100^\circ\text{C}$; успешно используются в адаптационной оптике для управления перемещением зеркал, в том числе при юстировке сложных многоканальных систем для лазерного термоядерного синтеза, для подстройки периметра резонаторов лазерных гироскопов, формирования многоэлементных зеркал телескопов сверхвысокого разрешения с синтезированной апертурой [17, 66]. (Пьезоэлектрические керамические датчики позволили обеспечить измерение деформаций до 10^{-11} с сохранением линейности отклика [63].)

Необходимо отметить, что достигла хорошего инженерного уровня разработка различных типов пьезоэлектрических трансформаторов и пьезоэлектрических двигателей, находящих все более широкое применение — от высоковольтных источников питания до двигателей лентопротяжек магнитофонов высшего класса [18, 19].

Достижение перечисленных и ряда других технически изощренных результатов оказалось возможным благодаря разработке более совершенных технологических процессов синтеза исходных веществ и шихтовых материалов с заданными стехиометрией и гранулометрией, включая форму и характеристики поверхности частиц шихт, широкому применению в технологии керамики горячего и изостатического прессования, существенному прогрессу в автоматизации процессов выращивания кристаллов, а также резкому улучшению процессов формообразования рабочих элементов, таких как прецизионная размерная обработка, ионная, электронная и лазерная обработка, литография субмикронного разрешения, специальные приемы текстурирования и монодоменизации и ряд других. Не останавливаясь подробнее на детальной характеристике технологических процессов, как существенно выходящей за рамки данного обзора, ограничимся указанием на то, что этим вопросам посвящена значительная часть монографий [12, 20, 21], тезисов конференций [22—25] и большое число других более частных публикаций.

2. Вторая группа принятой нами классификации охватывает сферу действия акустоэлектроники, использующей в приборах и устройствах объемные и, преимущественно, поверхностные акустические волны. Этот раздел физики твердого тела, находясь

на рубеже науки и техники, имеет огромное поле технических приложений. Естественно, это области техники, развитие которых обусловлено использованием многообразных операций преобразования и аналоговой обработки сигналов, такие как радиоэлектроника, информатика, телевидение и связь, а также ряд частных направлений в современном научном приборостроении и автоматике. В связи с тем, что в монографии [20], в предисловии редактора к ней [26] и тезисах последних конференций [22, 23] вопросы акустоэлектроники и относящаяся к ним библиография рассмотрены весьма подробно, ограничимся выделением лишь некоторых тенденций, выявляющихся в самое последнее время и еще не ставших общим достоянием. К ним относятся работы по слоистым структурам пьезоэлектрик—полупроводник, позволившие создать полностью интегральные акустоэлектронные устройства [27, 28], в том числе эпитаксиальные приборы с зарядовой связью [29], хорошо совместимые с устройствами интегральной оптики. Необходимо отметить также успешную разработку широкополосных перестраиваемых фильтров на ПАВ для волоконно-оптических линий связи [30]. Значительный интерес для техники связи представляют работы по освоению акустооптического взаимодействия в волноводах среднего ИК-диапазона [31, 32]. Выявлены новые физические механизмы, например, нелинейное взаимодействие ПАВ в пьезодиэлектриках с вторичными электронами [33], существенно превосходящее по эффективности нелинейность в слоистой системе пьезоэлектрик—полупроводник. Последующие работы этой же группы авторов [25] позволили осуществить визуализацию процесса свертки, открывая перспективу создания нового класса приборов на ПАВ с оптическим выходом. Показана возможность низкорогового параметрического возбуждения звука СВЧ-диапазона в непьезоэлектрических твердых телах, основанного на электрострикционной нелинейности некоторых диэлектриков, что создает условия для дальнейшей микроминиатюризации электронных устройств [34] и дополнительно подчеркивает целесообразность работ в области электрострикционных материалов, ранее показанную в [17]. Значительный интерес представляет использование зарядовых решеток в слоистых структурах пьезоэлектрик—полупроводник [35]. Эти решетки являются перестраиваемыми и высокотехнологичными и могут найти широкое применение в приборах с отражательными структурами. Заметные успехи достигнуты в бесконтактном исследовании поверхностных состояний твердых тел [36, 37]. Особо нужно отметить такие прогрессивные технологические решения, как создание эффективных преобразователей ПАВ с емкостным взвешиванием электродов [38] и широкополосное возбуждение ПАВ СВЧ-диапазона торцевыми пьезопреобразователями [39, 46].

Значительное развитие получили работы по изысканию новых активных материалов для ПАВ, в том числе с нулевыми

температурными коэффициентами скорости звука, например, относящихся к структурному типу сульфанита [40, 41, 88, 89] или дешевых эпитаксиальных структур окиси цинка на стекле [42]. Как четко проявившуюся материаловедческую тенденцию можно отметить стремление управлять скоростью звука и ее температурным ходом путем программного легирования активной матрицы [43, 44] или регулируемого механического напряжения [47] — в последнем случае в материалах типа [16, 48, 49]. В качестве одного из последних по времени применений ПАВ назо-

Таблица 3

Важнейшие материалы акустоэлектроники

Название и формула материала	Ориентация	Коэффициент эл.-мех. связи на ПАВ	Скорость звука, м/с	Наличие срезов с нулевым ТК задержки	Акустич. потери на воздухе (дБ/мкс на $f=100$ МГц)	Примечание
α -кварц-SiO ₂	ST, x	0,0017	3158	есть	0,03	Промышленный выпуск
Ниобат лития LiNbO ₃	Y, Z	0,045	3488	нет	0,03	„
Танталат лития LiTaO ₃	X, 112°	0,05	3295	есть	0,03	„
Германосилленит Bi ₁₂ GeO ₂₀	[110] [111] [110]	0,015	1681	нет	0,0145	„
Фресноит Ba _{1,2} Sr _{0,8} TiSi ₂ O ₈	[110]	0,015	2640	есть \geq	0,03	Лабораторная технология
PKN PbKNb ₅ O ₁₅ KLN	Z, 74,4°	0,073	2505	есть \geq	0,05	Трудно воспроизводимая лабораторная технология
K _{2,98} Li _{1,55} Nb _{5,11} O ₁₅	[100]	0,09	3100	есть \geq	0,05	„
Галлиевый сульфанинит Ti ₃ VS ₄	[110] 24°	0,062	1010	есть \geq	0,05	„
Керамика фирмы «Тосиба» Pb _{0,91} In _{0,03} X X[Zr _{0,44} Ti _{0,53} X X(Li _{3/5} W _{2/5})]O ₃		0,01	2270	нет \geq	0,10	Промышленно производится горячим прессованием для ТВ ФПЧ
Керамика фирмы «Ниппон электрик» Pb[(Mn _{1/3} X X Sb _{2/3}) _{0,08} X Zr _{0,42} Ti _{0,50}]O ₃		0,01	2300	нет \geq	0,10	„

вом «карманный» телевизор с фильтрами на ПАВ, выпущенный фирмой «Мацусита» [45]. Основным технологическим приемом, способствующим дальнейшей миниатюризации устройств на ПАВ с доведением разрешения ВШП до 0,5 мкм и менее, является использование методов УФ и электронной литографии [50]. Успешно показано резкое возрастание чувствительности измерительных датчиков давлений, ускорений, перемещений при использовании нелинейности ПАВ [51].

В заключение приведем составленную по упомянутым выше источникам таблицу 3 — сводку основных характеристик важнейших материалов, применяемых или предложенных к использованию в технике ПАВ, в частности для телевизионных фильтров промежуточной частоты (ТВ ФПЧ).

Из табл. 3 следует, что для дальнейшего развития акустоэлектроники остро необходимо совершенствование технологии производства керамических материалов — в целях улучшения температурных характеристик и уменьшения потерь, создания промышленной технологии производства «медленных» монокристаллов типа сульванита и силленита и разработки комплекса мер обеспечения массового высокоэкономичного производства «быстрых» кристаллов типа ниобата лития, в том числе со структурой тетрагональной калий-вольфрамовой бронзы.

3. Собственно диэлектроника в данном выше определении охватывает наиболее массовые (с тиражом до миллиардов элементов) производства конденсаторов и резисторов, включая вариконды и позисторы, на основе сегнетоэлектрических керамических материалов, в том числе в параэлектрической фазе с сильно размытым фазовым переходом (релаксаторов). Попутно укажем, что многие из перечисленных материалов обладают повышенной стойкостью к воздействию проникающей радиации и жестких механико-климатических условий. В соответствии со сформулированной задачей кратко остановимся на относительно новых и наиболее заманчивых по перспективности результатах.

Этот перечень открывают пьезоэлектрические материалы и устройства на их основе. Укажем на резкое улучшение характеристик пьезоприемников при оптимизации среза [52], получение высокоэффективных пьезоэлектрических ситаллов на основе β-эвкритита и фресконтита [53], достижение у пьезоприемников пикосекундного разрешения [54], повышение на порядок обнаружительной способности при оптимальном экранировании [55] и получение телевизионного разрешения (350 строк) в динамических тепловизорах с ретикулированной мишенью из легированного ТГС [56]. При создании композитов типа поливинилиденфторид—титанат свинца реализован наивысший пирокоэффициент для полимерных материалов ($\gamma = 13 \text{ нК} \cdot \text{см}^{-2} \text{К}^{-1}$) [57].

Особую значимость приобретает показ возможности создания конкурентоспособного пьезоэлектрического преобразователя энергии [58] — был достигнут съем мощности 17 Вт/л и ожидается,

при оптимизации, до 2 кВт/л при термическом к. п. д. цикла более 10%. При подобных характеристиках явно начинает ощущаться конкурентоспособность пироэлектрических — электрокалорических преобразователей энергии с классическими (см. табл. 4, составленную по данным [58, 59]).

Таблица 4

Сравнение различных типов преобразователей энергии

Вид преобразователя энергии	Вес, кг/кВт	К. п. д., проц.	Примечание
Радиоизотопный термоэлектрический	400	3	Эксплуатируется
Фотогальванический полупроводниковый («солнечные батареи»)	40	12*—30**	*) Эксплуатируется **) Ожидается
Ядерные энергоустановки большой мощности	4	40	Данные расчета
Пироэлектрический каскадный, многоступенчатый	4	0,4*	*) Получен [58] на одноступенчатом макете без оптимизации
		20—30**	Ожидается

В [60, 61] рассматривается возможность создания низких температур при использовании сегнетоэлектрических материалов, а в [62] сообщается об измерении рекордной величины электрокалорического эффекта ($2,6^{\circ}\text{C}$) у фазового перехода в антисегнетоэлектрической керамике системы цирконат—станнат—титанат свинца. Сказанное позволяет считать данное направление весьма перспективным в энергетике и криогенике малых и средних мощностей, пока не начнут проявлять свое сдерживающее действие налагаемые спецификой материалов ограничения предельно достижимой плотности потоков энергии — интенсивности теплообмена.

Вопросам применения сегнетоэлектриков в СВЧ-технике посвящена монография [64]. В этой связи подчеркнем лишь, что остается нерешенной задача создания дешевой технологии выращивания монокристаллов танталата калия и титаната стронция и по-прежнему актуально изыскание новых материалов для указанных целей. обстоятельный анализ современного уровня разработок в конденсаторостроении дан в [65]; так как этот аспект применений является своего рода классическим, ограничимся сказанным.

4. В качестве следующей крупной группы применений полярных диэлектриков в нашем членении была выделена квантовая электроника. Подробная классификация полярных материалов применительно к этому аспекту их использования была дана в [67]. В настоящей работе остановимся лишь на некоторых, наиболее новых явлениях и устройствах.

По имеющимся оценкам, в ближайшем десятилетии ожидается бурный рост систем оптической связи, основанных на широком использовании разработанной, начиная с 1970 года, материальной и элементной базы. Создание волоконных световодов с оптическими потерями в области нулевой материальной дисперсии порядка 10^{-6} см⁻¹ ($0,4$ дБ·км⁻¹) [68] позволяет передавать сигналы полосой до 100 ГГц, причем система связи оказывается невосприимчивой к магнитным полям, характеризуется малыми весами и объемами и не требует затрат огромных количеств остро дефицитных цветных металлов на кабели и коммутирующие устройства. При использовании технически реализованных волоконных световодов на основе легированного кварцевого стекла особой чистоты оптимальная рабочая длина волны лежит у 1,3 мкм. Наиболее очевидным является применение в качестве генераторов оптического излучения гетеропереходных лазерных диодов на основе сложных структур арсенида-фосфида галлия-индия-алюминия [69]. У них достигнута требуемая долговечность эксплуатации в 10^4 часов и более, но ни в одной из технически прогрессивных стран не организовано массового производства дешевых когерентных полупроводниковых излучателей. Это ограничение носит принципиальный характер в связи со сложностью воспроизводимого выращивания практически бездефектных, для обеспечения «живучести» в работе, многослойных структур методами жидкостной, газовой или молекулярно-лучевой эпитаксии [21]. Кроме того, при крупных масштабах производства сдерживающее воздействие неизбежно окажут малые кларки индия и галлия, вдобавок не имеющих собственных минералов, и, соответственно, получаемых как побочные элементы при производстве цинка и свинца [70]. Дополнительно осложняет использование полупроводниковых инжекционных лазеров трудно достижимая малая расходимость генерируемого излучения и затруднительность согласования собственно лазера с волноводной линией связи из-за большого различия в показателях преломления ($3,5$ у ПКГ и $1,5$ — $1,6$ у ВОЛС). Поэтому на протяжении последних 7—8 лет проводились обширные исследования возможности создания новых твердых лазерных материалов, способных эффективно излучать в диапазоне 1,3 мкм, с повышенным содержанием активных лазерных ионов, но с ослабленным концентрационным тушением. Эти работы позволили выявить ряд новых матриц, в которых активируемые в процессе накачки ионы редкоземельных элементов, в особенности, неодима, могут занимать до 100% соответствующих узлов кристаллической решетки без заметного концентрационного тушения. К ним, в частности, относятся кристаллы типа бората иттрия—алюминия со структурой ханитита (NAB) [71, 72], кристаллы пентафосфата неодима (NPP) [73] и тетрамета-фосфата лития-неодима (LNP) и ряд их структурных аналогов [74]. В работе [76] был сформулирован критерий отсутст-

вия концентрационного тушения, требующий расстояния между ближайшими ионами неодима в решетке, превышающего 5,5 Å. В перечисленных статьях, так же как и в монографии [75] и работах [77—85] приведены данные по генерационным параметрам и иным характеристикам новых миниатюрных лазеров, обобщая которые, составляем табл. 5. Предварительно укажем, что практически у всех «концентрированных активных сред» для мини-лазеров показатели преломления не превышают значения 1,8 и по своей симметрии они могут генерировать излучение заданной поляризации, что облегчает согласование активных элементов с волноводами и систему обработки сигналов.

Таблица 5

Сравнение основных материалов для твердотельных мини-лазеров

Материал (условное название, формула)	Концентрация $C \equiv 10^{21} \text{ г. см}^{-3}$	Время жизни спонтанной флуоресценции τ , мкс	$\sigma_{эфф.}$ 10^{-19} см^2 для λ		Р _{погл.} порог, МВт		Кэффи-циент преобразования, проц.		Качество, отн. сч. С. Т. У
			1,06 мкм	1,32 мкм	1,06 мкм	1,32 мкм	1,06 мкм	1,32 мкм	
АИГ: Nd ³⁺ Y _{2,97} Nd _{0,03} Al ₅ O ₁₂	0,14	230	7	1	4 $\frac{\text{Вт}}{\text{см}^2}$	8 $\frac{\text{Вт}}{\text{см}^2}$	5	3—4	1
ЛФС литиевое фосфатное стекло	1—1,2	140	0,2	0,04	20 $\frac{\text{Вт}}{\text{см}^2}$...	1	...	0,2
NAВ									
NdAl ₃ (BO ₃) ₄	5,4	20	10	1,7	1,5	48	8—12	5	4,8
NPP									
NdP ₅ O ₁₄	3,96	120	1,1	0,24	0,32	70	8—12	5	5,3
LNP									
LiNd(PO ₃) ₄	4,37	120	3,2	0,6	0,08	2,3	16	5	7,4
KNP									
KNd(PO ₃) ₄	4,08	110	1,5	0,24	5,5	48	8	...	2

Необходимо оговорить, что данные табл. 5, как составленной по многим источникам, должны считаться справедливыми до тенденции и относительной величины, а не до числа. Однако и при таком подходе выявляются существенные преимущества концентрированных лазерных сред, из которых NAB и KNP — нецентросимметричные, обладают значительной оптической нелинейностью, а NPP и LNP — центросимметричные сегнетоэластики, у которых можно ожидать высокой акустооптической

эффективности у T_c [86]. Укажем, что эти материалы при мультилегировании, например, Nd^{3+} и Cr^{3+} , характеризуются повышенным использованием излучения накачки, благодаря эффективности межзонного переноса возбуждения [84], что открывает известные перспективы создания лазеров с солнечной накачкой [123]. Как и в большинстве рассмотренных ранее новых направлений использования полярных диэлектриков, подлежат весьма серьезной доработке вопросы создания экономичной технологии получения этих монокристаллов. Из числа нетривиальных работ указанной направленности выделим [87], в которой продемонстрировано получение эпитаксиальных структур NPP из растворов в расплавленных металлах, что позволяет использовать накопленный огромный опыт жидкофазной эпитаксии полупроводников.

После рассмотрения роли полярных материалов в обеспечении эффективной генерации лазерного излучения, в первую очередь, для систем ВОЛС, перейдем к вопросам обеспечения перестройки частоты лазерного излучения — дискретной и непрерывной модуляции и отключения лазерного излучения. Во всех этих случаях преимущественно используются нелинейные оптические свойства ацентрических твердых тел, поскольку, несмотря на экстремальные значения нелинейностей высших порядков у паров металлов и ионизированных газов, неконденсированные среды не обеспечивают обработки потоков когерентного излучения сколько-нибудь значительной мощности. Как и в предыдущих случаях, в связи с наличием большого числа обзоров и монографий, в которых детально изложены основные, относящиеся к этому разделу данные [90—100], ограничимся указанием лишь на некоторые новейшие тенденции развития.

В последние годы созданы лазерные системы огромной импульсной мощности, достигающей тераватт при энергии импульса в несколько килоджоулей [101] на $\lambda = 1,054$ мкм; в то же время для увеличения эффективного сечения взаимодействия фотонов лазерного импульса с D—T-мишенью при экспериментах по имплозионному термоядерному синтезу необходимо преобразование коротких импульсов излучения лазеров на стекле с неодимом во вторую и третью гармонику. В качестве нелинейных элементов в этом случае применяются кристаллы KDP большой апертуры (до 250 мм). Высокая эффективность каскадного преобразования частоты необходима также при ультрафиолетовой литографии [50], используемой, в частности, для программного синтеза топологии сверхбольших интегральных схем и микропроцессоров. Возможность отказа от последовательного использования большого числа трудных в изготовлении шаблонов сверхвысокого разрешения, т. е. отказа от сложных операций совмещения в состоянии значительно поднять процент выхода годных СБИС. Для этих целей эффективна либо после-

довательная генерация второй и четвертой гармоник, либо генерация третьей, а также пятой гармоник в процессе сложения в нелинейном кристалле четных гармоник с основной. Когерентное ультрафиолетовое излучение с возможно большей энергией фотонов необходимо также при решении задач нелинейной оптической спектроскопии, в том числе биологических объектов [97, 98, 100]; при этом в ряде случаев требуется непрерывная плавная перестройка длины волны излучения. Из сказанного следует высокая актуальность продолжения работ по изысканию, изучению и отработке технологии получения оптических нелинейных кристаллов, существенно превосходящих известные по сочетанию важных для практики свойств.

Приведем лишь два примера последних достижений в этой области. В 1976 году в США был синтезирован новый кристалл: калий-титанилфосфат (KTiOPO_4 — КТР) [102], удачно сочетающий высокую оптическую нелинейность, присущую кислородно-октаэдрическим сегнетоэлектрикам с высокой лучевой прочностью, характерной для кристаллов типа KDP. В последующих работах в США и в СССР [103, 104] были проведены измерения, подтвердившие значительную перспективность КТР и родственных по структуре кристаллов. Для большей наглядности сводим основные характеристики важнейших из известных оптических нелинейных кристаллов в табл. 6.

В качестве второй тенденции укажем на выявление огромной оптической нелинейности у органического кристалла «МАР» [106]. Этот кристалл обладает коэффициентом эффективной нелинейности A в 10^3 раз выше, чем у KDP при лучевой прочности, намного больше 1 ГВт/см^2 при $\lambda = 1,06 \text{ мкм}$, что позволило получить с кристалла длиной 1 мм 30% выход второй гармоники с $\lambda = 0,53 \text{ мкм}$. Недостатком молекулярных кристаллов этого типа являются их плохие теплофизические свойства, часто — спайность и высокая токсичность. Отметим, что некоторые органические кристаллы, в частности, карбамид и его производные позволили осуществить эффективное преобразование излучения лазеров на АИГ с неодимом в коротковолновое УФ (4-ю и 5-ю гармоники) см. [106—112], на важную практическую значимость которого указывалось выше и в [50]. Сказанное подчеркивает целесообразность дальнейших работ в этом направлении, причем для «захода» в вакуумный УФ-диапазон, вероятно, потребуется получение и исследование ацентрических кристаллов с решеткой из легких атомов типа LiBO_2 , LiMgAlF_6 и др. [113].

Сравнительные характеристики важнейших оптических нелинейных кристаллов

Кристалл (условное наименование, формула)	Диапазон прозрачности, мкм	Порог повреждения Р, МВт/см ²	Коэффициент качества, усл. ед.		
			К _{эфф. нел.} А)	К _{нел. нмп.} АР ²	К _{нел. непр.} АР ² % (**)
BNN — Ba ₂ NaNb ₅ O ₁₅	0,4—4,5	100	18,6	18,6	9,3
КТР — КTiOPO ₄	0,35—4,5	500	9,6	240	240
LN — LiNbO ₃	0,4—4,5	300	3,9	35	***)
LJ — LiJO ₃	0,3—4,5	100	1,0	1,0	***)
CDA — CsH ₂ AsO ₄	0,23—1,2	300	0,25	2,25	***)
D-KDP — KD ₂ PO ₄	0,2—1,6	500	0,25	6,25	***)
Прустит — Ag ₃ AsS ₃	0,6—13	25	8,2	0,5	***)
Тиогаллат серебра — AgGaS ₂	0,5—12	50	11,0	2,75	***)
Теллур — Te	4,0—30	1	3600	0,36	***)

*) Коэффициент эффективной нелинейности по Робинсону [105] $\frac{d^2_{eff}}{u^2_{eff}}$, расчет проведен в СИ с опусканием множителя.

**) κ — теплопроводность, усл. ед.

***) Преобразование в непрерывном режиме не достигнуто.

Наряду с серьезными успехами в полупроводниковой оптике, включая интегральную оптику [96, 114—116], непрерывно ведутся работы по диэлектрической интегральной оптике, позволившие добиться значительного прогресса в создании большого числа разнообразных элементов и устройств отклонения и модуляции пучков лазерного излучения. Эти успехи сопровождались одновременным резким улучшением характеристик приборов и устройств с объемными активными элементами из полярных кристаллов [113, 117—119].

Основными материалами, применяемыми в электрооптических устройствах амплитудной и фазовой модуляции, а также — отклонения лучков излучения лазеров, являются монокристаллы семейства дигидрофосфата калия (KDP—DKDP, ADP, CDA, DCDA), ниобата и танталата лития, германо- и силикосилленита. Их использование позволило создать работающие в реальном масштабе времени устройства обработки и отображения информации, вплоть до процессоров проекционного цветного телевидения типа «Титус» и «Пром», позволяющих осуществлять усиление света и просмотр в незатемненном зале изображений площадью до 5 м², формируемых на рабочем элементе площадью менее 10 см².

Электрооптические модуляторы в объемном и интегрально-оптическом исполнении обеспечивают ширину рабочей полосы

частот более 2 ГГц при контрасте в режиме затвора более 10^3 . Электрооптические дефлекторы позволяют осуществить отклонение на 256—512 позиций по столбцу и строке с тактовой частотой произвольной выборки до 1 МГц.

Высокая лучевая прочность кристаллов типа KDP позволяет использовать их в качестве модуляторов добротности в задающих генераторах систем лазерного термоядерного синтеза, многократно выдерживающих воздействие плотности лучевой мощности до 1 ГВт/см².

На основе использования прозрачной электрооптической сегнетокерамики в США разработаны и внедрены в производство самозатемняющиеся очки, достигающие оптической плотности 3 за время 10 мс, предохраняющие от поражения световой вспышкой ядерного взрыва, а также пригодные для использования при производстве сварочных работ, в металлургической и плазменной технологии.

Нельзя не остановиться на некоторых сложностях разработки ряда устройств оптического отображения, обусловленных анизотропией — записи [120], индуцируемой подсветкой примесной фотопроводимостью [121] в германо- и силикосиллените для ПВМС типа ПРИЗ [122] и др. Особое место занимают ведущиеся широким фронтом работы по уточнению масштабов применимости сегнетоэлектрических монокристаллов и пленок в запоминающих устройствах различного типа. После выхода монографии [124] и большого числа обзоров в отечественной и зарубежной литературе четко сформулировался вывод о высокой конкурентоспособности ряда сегнетоэлектрических материалов с классическими средами для фотографической и фототермопластической регистрации. В числе наиболее интересных работ этого плана назовем серию отечественных публикаций [125—128] по обладающим большой фоточувствительностью кристаллам ниобата бария-стронция, легированным церием, особенностям голографической записи в чистых [129] и легированных железом [130] кристаллах ниобата лития. Отметим работу [131], в которой обсуждены условия оптического стирания голограмм, и работу [132], предлагающую модельную теорию сенсibilизации (на 3 порядка) фотосегнетоэлектрического отображения при ионной имплантации керамики ЦТСЛ ионами аргона с энергией 400 КэВ. Продолжают предлагаться новые конструктивные варианты комбинированных запоминающих устройств с электрической адресацией и неразрушающей вычиткой на основе создания гибридных ячеек — сегнетоэлектрик с аномальным фотовольтаическим эффектом — транзистор с большим входным сопротивлением [133], так же как новые полярные среды для запоминающих устройств сесквисульфид лантана [134], таллиевые симтиты ($\text{TlAsC}_2^{\text{VI}}$, где $\text{C}^{\text{VI}} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [135].

В заключение раздела кратко укажем на значительные успехи в создании на интегральнооптических элементах высоко

экономичных акустооптических конвольверов [136], модуляторов [137, 138], дефлекторов [139], преобразователей мод [140] и на обстоятельный анализ волновых процессов в интегральной оптике, данный в [141].

5. В 1968 году были опубликованы первые оценки автора о целесообразности изыскания сегнетоэлектрических полифункциональных материалов [142, 143]; в 1975 году [113] было показано начало достижения результатов. В настоящее время уже созданы образцы приборов, в которых в качестве активных элементов используются кристаллы семейства NAB [123], обладающие одновременно высокой оптической нелинейностью и электрооптическим эффектом. У оптических нелинейных кристаллов КТР измерены высокие электрооптические характеристики, сочетающиеся с весьма большой интенсивностью линий в спектрах комбинационного рассеяния [103], что открывает перспективы создания оптических параметрических генераторов с универсальным нелинейным элементом. В [84] есть указания на проводимое изучение пьезоэлектрических кристаллов типа мелилита, вошедших еще в первые «рекомендательные» перечни автора [6, 7, 113], в качестве «комбинированных активных сред» (КАС) по [144]. По существу у всех кристаллов фосфатов редких земель, перспективных в качестве матриц для мини-лазеров, установлено наличие сегнетоэластических фазовых переходов [156], предполагающихся в технически «удобном» интервале температур ($120-180^\circ\text{C}$), что позволяет рассчитывать на создание лазеров с активными элементами, работающими в режиме акустооптической самосинхронизации мод. Сегнетоэластические свойства выявлены также у пьезоэлектриков со структурой лангбейнита [157, 158], причем в последней из работ рассматривается вопрос об использовании аномального возрастания упругой податливости S_{66} у T_c , что может быть применено, например, для создания ультразвуковых линий задержки с изменяемой длительностью задержки. Практически подтверждена реальность создания нелинейных оптических материалов с изменяемой дисперсией (НОМИД), на что впервые было указано еще в 1972 году [145, 146]. Была получена [147] искусственная оптическая анизотропия порядка 10^{-4} в кубическом кристалле фосфида галлия и продемонстрированы [148] индуцированные светом гиротропия и анизотропия в кристаллах арсенида индия. Показана также [149, 150] возможность получения у поляризованных текстур полимеров коэффициента электромеханической связи, превышающего 0,1 при величине индуцированного двулучепреломления намного больше 0,1, что с избытком удовлетворяет ранее сформулированным требованиям к реализации НОМИДов. Особое место в этом плане занимает выявленная в последнее время высокая оптическая нелинейность жидких кристаллов [151], у которых предсказана и обнаружена гигантская оптическая нелинейность вблизи порога перехода Фредерикса [152]. Вероятно обнаруже-

ние фотохромизма и, может быть, перехода металл—диэлектрик у ванадиевого аналога электрооптического кристалла фресноита [153, 154]. Пока не получено сколько-нибудь удовлетворяющих требованиям техники сегнетомагнитных материалов, но можно считать остающимися в силе высказанные в [113] соображения о целесообразности программного модифицирования электрооптических и оптических нелинейных структур элементами, способными к спиновому ускорению. В [155] продемонстрировано усиление света в сегнетоэлектрике — фотопроводнике ниобате калия (до $g=10 \text{ см}^{-1}$) при двухволновых процессах. Ограничимся сказанным для иллюстрации бесспорной оправданности дальнейшего проведения работ по изысканию новых полифункциональных материалов и созданию на их основе новых типов многоходовых устройств с независимым управлением по каждому из каналов. Особо подчеркнем целесообразность исследований в практически «девственной» области полифункциональной интегральной оптики, в первую очередь — гибридной. Это необходимо в связи с общей тенденцией к сверхминиатюризации и дальнейшему повышению быстродействия оптической электроники — в диапазоне от 0,2 до 12 мкм.

6. В предшествующих разделах неоднократно указывалось на возрастающий интерес к исследованию и использованию пьезо-пиро-сегнетоэлектрических свойств различных поляризованных полимерных текстур, главным образом поливинилиденфторида (ПВФ) и его сополимеров. Обстоятельный обзор совокупности вопросов, относящихся к пьезоэлектричеству в полимерах, дан в [150]. Вопросам использования сегнетоэлектрических полимеров в качестве преобразователей электромеханических и механоэлектрических, термоэлектрических, электрокалорических и оптикомеханических посвящен доклад [159] на последней международной конференции по сегнетоэлектричеству. В [160] сообщается о необычно высокой чувствительности в ИК-диапазоне устройств из пленок ПВФ, работающих на волнах Лэмба, в [161] — об успешном применении для визуализации ультразвуковых изображений на частотах зондирования до 5 МГц многоэлементных пленочных преобразователей — приемников из пленок ПВФ, сформированных методами фотолитографии.

Анализ совокупности располагаемой информации позволяет утверждать, что технически эффективным оказалось использование ориентированных структур из полярных макромолекул, показав оправданность раннего прогноза автора [162]. В последнее время большие успехи достигнуты в работах с композитными структурами полимер—сегнетоэлектрик [13, 14, 163].

7. В заключение рассмотрим некоторую совокупность разнородных данных, обобщающим признаком которых является их известная «экзотичность» применительно к сложившимся представлениям относительно ширины охвата рассматриваемой области. Подобный краткий обзор оправдан прежде всего тем, что

именно на стыках научных дисциплин, как неоднократно указывал А. Н. Несмеянов, часто получаются неожиданные и существенные результаты.

Начнем с возможностей, открываемых необычными технологиями. К ним относится, в частности, топотактическое превращение псевдоильменитов LiNbO_3 и LiTaO_3 в соответствующие кубические перовскиты HNbO_3 и HTaO_3 [164]. Это достигается проведением ионного обмена при температурах, намного меньших температур поляризации и вследствие большого различия в инкрементах рефракции протия и лития позволяет рассчитывать на создание новых возможностей в интегральной оптике и в акустоэлектронике из-за ожидаемого резкого изменения в скорости распространения света и ультразвука в зонах с измененной структурой. На 5-й Международной конференции по сегнетоэлектричеству сообщено о резком повышении значений сегнетоэлектрических и электромеханических характеристик у керамик, текстурированных специальными приемами. В случае [165] это текстурирование шликера формовкой тонкой пленки из суспендированных в выгорающей органической связке плоских пластинок русселлита (BiWO_6) и слоистого титаната висмута (СТВ — $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), предварительно выращенных из раствора в расплаве хлоридов натрия и калия, была получена степень ориентации более 90%. В [166] высокая ориентация сегнетокерамики типа СЛВТ (слоистого титаната лантана-висмута $\text{La}_{0,75}\text{Bi}_{3,25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) достигнута при горячем прессовании. В [167] показано получение высокоориентированных текстур фреснонита — $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ его германиевого аналога и β -эвкриптита — $\beta\text{-Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ методом рекристаллизации стекол, с пиро-пьеозлектрическим откликом, превышающим 0,5 отклика монокристалла. В [168, 169] описано получение сегнетоэлектрических тонких пленок титаната свинца; нанесенных катодным распылением при 350°C , последующим локальным лазерным отжигом; перовскитовая сегнетоэлектрическая структура возникает только в облученной области. Это обстоятельство позволяет рассчитывать на создание в ближайшем будущем новых функциональных электронных устройств, использующих тонкие сегнетоэлектрические пленки в гибридных схемах с полупроводниками, таких как полевые транзисторы с памятью, полевые ИК-транзисторы и устройства отображения. Подобные же работы рассмотрены и в [170], где показана возможность полевого изменения электропроводности в 10^5 раз в пленках теллура на сегнетоэлектрических подложках из германата висмута и других материалов. Это, в свою очередь, открывает перспективу создания тепловых ключей с полевым управлением, требующихся для многокаскадных электрокалорических преобразователей ([60—62] и т. д.

В работах [171, 172] выявлена эмиссия высокоэнергетических электронов при пирозффекте в танталате лития и показана возможность использования этой методики для контроля доменной

структуры и дефектности приповерхностных слоев монокристаллов сегнетоэлектриков. В работе [173] предложен новый тип модуляторов и дефлекторов световых пучков, основанный на использовании поляритонных эффектов; расчеты для пленок оксида цинка дают величину отклонения в 30 мрад при управляющем напряжении 1 В/см.

Несколько неожиданным оказалось выявление у сегнетоэлектриков сверхпроводимости. Несмотря на категорическое утверждение одного из талантливейших экспериментаторов в этой области — Маттиаса о принципиальной несовместимости указанных двух явлений в одном материале [173], в сложном оксиде бария-свинца-висмута со структурой типа перовскита $\text{BaPb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_3$ открыта сверхпроводимость с высокой $T_c = 13 \text{ K}$ [174]. В разупорядоченных стеклах на основе ниобата лития установлено наличие резко выраженной суперионной проводимости, достигающей значений $10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$. По оценкам [175], эти материалы, представляющие переохлажденные стекла, получаемые закалкой со скоростью 10^7 град/с, заслуживают глубокого изучения как перспективные твердые электролиты. На основе использования многослойных структур, базой которых служит пленка антисегнетоэлектрика WO_3 на подложке из $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, созданы высокоэффективные электрохромные устройства отображения [176]. Высокая суперионная проводимость выявлена и у твердых растворов в системе $\text{CuCl}-\text{CuI}-\text{RbCl}$ [177] с пьезоэлектрической структурой типа сфалерита.

Завершим перечень «экзотических» характеристик и применений пьезо-, пиро- и сегнетоэлектриков кратким экскурсом в биологию. Еще в пятидесятых годах появились работы, посвященные вероятности пьезоэлектрического механизма передачи информации по нервным волокнам [178], за ними последовала серия публикаций по пиро- и пьезоэлектрическим свойствам тканей позвоночных, в частности, по постоянной продольной электрической поляризации в келлагене и нервах [179], костях [180], в том числе в живом организме [181]. В настоящее время предложены модели пьезоэлектрического преобразования в процессе фосфорилирования в фотосинтетических мембранах [182] и, даже, ускоренного сращивания переломов костей у человека при правильном выборе полярности прилагаемого к отломкам кости электрического поля [183]. Поскольку в наши задачи не входит анализ обширного биофизического материала, частные иллюстрации из которого были приведены выше, ограничимся сказанным.

* * *

*

В завершение обзора с удовлетворением отметим, что время показало справедливость утверждения Маттиаса [173], некогда казавшегося большинству специалистов излишне смелым: «Повидимому, вслед за плавлением сегнетоэлектричество может счи-

таться одним из наиболее часто обнаруживаемых в природе кооперативных явлений». Этим можно объяснить все возрастающий интерес к изучению и применению сегнето- и пьезоэлектриков и родственных им материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Копчик В. А., Рез И. С. Работы Пьера Кюри в области кристаллофизики. — Усп. физ. наук, 1981, т. 134, № 1, с. 149—152.
2. Valasek J. — Phys. Rev., 1921, vol. 17, p. 475.
3. Landolt-Börstein-Zahlenwerte und Funktionen aus Wissenschaft und Technik, Neu Serie, Gruppe III, Kristall und Festkörperphysik, Bände I—II, Springer Verlag, Berlin—Heidelberg—New York, 1966—1979.
4. Рез И. С. Некоторые результаты поиска новых пьезоэлектриков. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1958, т. 22, № 12, с. 1472.
5. Рез И. С. — Пьезотехника, 1959, т. 1, с. 3.
6. Рез И. С. О некоторых вопросах кристаллохимии пьезоэлектриков. — Кристаллография, 1960, т. 5, № 1, с. 63.
7. Rez I. S. A Study of New Piezoelectric Substances from the Point View of Crystallochemistry. — Ceskoslov. Casop. Fys., 1963, vol. 13, N 1, p. 31.
8. Рез И. С. О некоторых данных кристаллохимического отбора материалов для управления пучком инфракрасного излучения. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1967, т. 31, № 11, с. 1905.
9. Рез И. С. Кристаллы с нелинейной поляризуемостью. — Усп. физ. наук, 1967, т. 93, № 4, с. 633—674.
10. Рез И. С. Сегнетоэлектротехника для оптических применений. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1969, т. 33, № 2, с. 289.
11. Рез И. С. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1970, т. 34, с. 2255.
12. Burfoot J. C., Taylor G. W. Polardielectrics and Their Applications. University of California Press, Berkeley and Los Angeles, 1979.
13. Nagata K., Igarashi H., Okazaki K., Bradt R. Properties of an Interconnected Porous Pb(Zr, Ti)O₃ Ceramic. — Jap. J. Appl. Phys., 1980, vol. 19, N 1, p. L37—L41.
14. Zhuang Yong Qiu, He Yuan Quang, Xu QiChang. — Solid-Porous-Solid Sandwich PLZT Ceramic and Its Application to Transducer. Abstract PIG, IMF5, 1981, p. 33.
15. Eyraud L., Eyraud P., Gonnard P., Troccaz M. Properties Improvement of PLZT Ceramics with Multiple Substituents. — Ferroelectrics, 1981, vol. 31, N 3/4, p. 113—116.
16. Ito Y., Takeushi H., Nagatsuma K., Iyomura S., Ashida S. Surface Acoustic Wave Properties of (Pb, Ln) (TiMnIn)O₃ Ceramics (Ln=La and Nd). — J. Appl. Phys., 1981, vol. 52, N 5, p. 3223—3228.
17. Uchino K., Nomura S., Cross L., Newnham R., Jang S. Review Electrostrictive Effect in Perovskites and Its Transducer Applications. — J. Mater. Sci., 1981, vol. 16, N 3, p. 569—578.
18. Вишнеvский А. А., Дацюк А. А. Пьезоэлектрические двигатели и их внедрение в промышленность. — Тезисы 1-й Всесоюз. конференции по актуальным вопросам получения и применения сегнето- и пьезоматериалов (далее 1 ВКАППСПЭМ). М., 1981, с. 4.
19. Лавриненко В. В. Проблемы развития пьезоэлектроники. — Тезисы 1 ВКАППСПЭМ. М., 1981, с. 8.
20. Поверхностные акустические волны / Под ред. А. А. Олинера. М., 1981.

21. Pamplin B. R. Crystal Growth. 2-d ed. Pergamon Press, Oxford, 1980.

22. Материалы 11-й Всесоюз. конференции по акустоэлектронике и квантовой акустике. Душанбе, 1981, с. 1 и 11.

23. 1980, IEEE Ultrasonics Symposium Abstracts. IEEE Trans. on Sonics and Ultrasonics, 1981, vol. SU-28, N 5, p. 359.

24. Тезисы докладов 1-й Всесоюз. конференции по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов, 10—13. XI, 1980, Звенигород.

25. Тезисы 1-й Всесоюз. конференции по актуальным проблемам получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов, 12—14. XI, НИИТЭХИМ. М., 1981.

26. Рез И. С. Предисловие редактора перевода к [20], с. 5—10.

27. Котелянский И. М., Крикунов А. И., Медведев А. В., Мтянин А. Ю., Машкинис Р. А., Пантелеев В. В. Изготовление слоистых структур $\text{LiNbO}_3\text{—InSb}$ и их использование для усиления поверхностных акустических волн. — Физ. твердого тела, 1978, т. 12, № 7, с. 1267.

28. Гуляев Ю. В., Котелянский И. М., Крикунов А. И., Медведев А. В., Мишкинис Р. А. Монолитный акустический генератор ПАВ. — Письма ЖТФ, 1980, т. 6, № 1, с. 49—52.

29. Paranicolaou M., Lin H. C. — Proc. Soc. Photo-Optical Instrum. Engineers, 1980, vol. 178, p. 237.

30. Minowa J., Nakagawa T., Okuno K., Kobayashi, Morimoto M. 800 MHz SAW Timing Filter for Optical Fibre Transmission System. — Electron. Letters (G. B.), 1980, vol. 16, N 1, p. 35.

31. Spears D. L., Straus H. I. — Rev. Phys. Appl., 1977, vol. 12, p. 401.

32. Дерюгин Л. Н., Аникин В. И., Гудзенко Д. И., Днепровский В. Г., Теричев В. Ф. Акустическое взаимодействие в планарных волноводах среднего ИК-диапазона. — Письма ЖТФ, 1980, т. 6, № 7, с. 425—427.

33. Шерман Л. Б., Добровольский А. А., Леманов В. В., Смоленский Г. А. Нелинейное взаимодействие поверхностных акустических волн в пьезоэлектриках с вторичными электронами. — Письма ЖТФ, 1979, т. 5, № 18, с. 1124—1128.

34. Бурлак Г. Н., Коцаренко Н. Я. О возможности параметрического возбуждения звука СВЧ-диапазона в непьезоэлектрических твердых телах. — Письма ЖТФ, 1980, т. 6, № 10, с. 593.

35. Вьюн В. А., Левин М. Д. Отражение акустических поверхностных волн от зарядовой решетки, созданной на уровнях захвата. — Письма ЖТФ, 1980, т. 6, № 3, с. 171—173.

36. Das P., Webster R., Estrada-Vasquez H. Contactless Semiconductor Surface Characterization Using Surface Acoustic Waves. — Surface Sci., 1979, vol. 86, p. 848.

37. Mohammed Ayub F., Das P. Spectroscopy of In As Using SAW Generated Transverse Acoustoelectric Voltage. — J. Appl. Phys., 1980, vol. 51, p. 433.

38. Гуляев Ю. В., Кмита А. М., Тагдасарян А. С. Преобразователи поверхностных акустических волн с емкостным взвешиванием электронов. — Письма ЖТФ, 1979, т. 5, № 11, с. 697—701.

39. Серебренников Л. Я., Шандаров В. М., Шандаров С. М. Широкополосное возбуждение упругих поверхностных волн СВЧ-диапазона торцевым пьезоэлектрическим преобразователем. — Письма ЖТФ, 1979, т. 5, с. 288—290.

40. Isaacs T., Rolan G. — J. Cryst. Growth., 1979, vol. 47, p. 712.

41. Грицких В. А., Зубов В. Н., Кара-Мурза С. В., Ободчук В. В. Материалы для оптоэлектроники. — Тезисы докладов Всесоюзной конференции. Ужгород, 1980, с. 64.

42. Wakagawa Y., Kaubara O. — Trans. Inst. Electron. Commun. Eng. Japan, Sect. E., 1979, vol. E62, p. 790.

43. Neorgaoncar R., Kalisher M., Staples E. Thin Films of LiNbO_3 Doped with Na^+ and $\text{Co}^{2+}+\text{Zr}^{4+}$ Grown by Liquid Phase Epitaxy. — *Appl. Phys. Lett.*, 1979, vol. 35, N 8, p. 606.
44. Whatmore R. New Polar Materials: Their Applications to Saw and Other Devices. — *J. Cryst. Growth*, 1980, vol. 48, N 4, p. 530.
45. Yoshiyama M., Matsuo T., Irie H., Kawasaki K., Tatura T. — *Natl. Techn. Rep. (Japan)*, 1979, vol. 25, p. 500.
46. Аксенов Е. Т., Липовский А. А. Диффузные оптические волноводы в ниобате лития. — *Труды ЛПИ. Квантовая электроника*, 1979, № 366, с. 67.
47. Takeuchi H., Yamauchi Y. Strain Effects on Surface Acoustic Wave Velocities in Modified PbTiO_3 Ceramics. — *J. Appl. Phys.*, 1981, vol. 52, N 10, p. 6147.
48. Iyomura S., Nagatsuma K., Takeuchi H. SAW Propagation Loss Mechanism in Piezoelectric Ceramics. — *J. Appl. Phys.*, 1981, vol. 52, N 8, p. 4472.
49. Ito Y., Nagatsuma K., Takeuchi H., Iyomura S. Surface Acoustic Wave and Piezoelectric Properties of $(\text{Pb}, \text{Ln}) (\text{Ti}, \text{Mn})\text{O}_3$ Ceramics ($\text{Ln} = \text{rare earth}$). — *J. Appl. Phys.*, 1981, vol. 52, N 7, p. 4479—4486.
50. Temmyo J., Yoshikawa S. — *IEEE Trans.*, 1980, vol. SU-27, p. 31.
51. Handen D., Planet M., Gagnepain J. Nonlinear Properties of Surface Acoustic Waves: Application to Oscillators and Sensors. — *IEEE Trans.*, 1981, vol. SU-28, N 5, p. 342.
52. Shaulov A. Improved Figure of Merit in Obliquely Cut Pyroelectric Crystals. — *Appl. Phys. Lett.*, 1981, vol. 39, N 2, p. 180.
53. Gardoppe G., Newnham R., Bhalla A. — *Ferroelectrics*, 1981, vol. 33, p. 155.
54. McClellan E., Statlar S. — Studying Alternate Approaches to Picosecond Pulse Measurements in the Infrared. — *Opt. Spectra*, 1981, vol. 15, p. 55.
55. Putley E. Radiation Shielding for Uncooled Detectors. — *Infrared Phys.*, 1981, vol. 21, p. 173.
56. Warner D. J., Pedder D., Moody L., Burrage J. — *Ferroelectrics*, 1981, vol. 33, p. 249.
57. Yamazaki H., Kitayama T. — *Ferroelectrics*, 1981, vol. 33, p. 147.
58. Olsen R. R., Briscole J. M., Bruno D. A., Butler W. F. A Pyroelectric Energy Converter Which Employs Regeneration. Preprint of the Paper PIF26, IMF5, 1981.
59. Квасников Л. Л., Ключкова Л. Л. — В кн.: Научные чтения по авиации и космонавтике — 1980. М., 1981, с. 111.
60. Бродянский В. М. — *Труды МЭИ. М.*, 1979, т. 427, с. 34.
61. Бродянский В. М., Рез И. С., Синявский Ю. В., Пашков Н. Д. Перспективы использования магнитокалорического и электрокалорического эффектов для получения низких температур. — Из книги [25], с. 205.
62. Tuttle B. A., Payne D. A. Electrocaloric Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ Ceramics. — *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1981, vol. 60, N 3, p. 401.
63. Forward R. L. Picostrain Measurements with Piezoelectric Transducers. — *J. Appl. Phys.*, 1980, vol. 51, N 11, p. 5601.
64. Сегнетоэлектрики в технике СВЧ / Под ред. О. Г. Вендика. М., 1979.
65. Окадзак К. Технология керамических диэлектриков. М., 1976.
66. Uchino K., Tsuchiya Y., Nomura S., Sato T., Ishikawa H., Ikeda O. Deformable Mirror Using the PMN Electrostrictor. — *Appl. Opt.*, 1981, vol. 20, N 17, p. 3077.
67. Рез И. С. — В кн.: Материалы радиоэлектроники. М., 1979, с. 182.

68. Девятых Г. Г., Дианов Е. М. Волоконные световоды с малыми оптическими потерями. — Вестник АН СССР, № 10, с. 54.
69. Богданкевич О. В., Дарзбек С. А., Елисеев П. Г. Полупроводниковые лазеры. М., 1976.
70. Rösler H. J., Lange H. Geochemische Tabellen. Leipzig, 1965.
71. Filimonov A. A., Leonyuk N. I., Meissner L. B., Timchenko T. I., Rez J. S. Nonlinear Optical Properties of Isomorphous Family of Crystals with Itrium-Aluminium Borate Structure. — Krist. und Techn., 1974, Bd. 9, N 1, S. 63.
72. Hong S. R., Chinn H. Y. CW Laser Action in Acentric $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$. — Optics Commun., 1975, vol. 15, N 3, p. 345.
73. Danielmeyer H., Weber H. Fluorence in Neodymium Ultraphosphate. — IEEE J. Quant. Electron., 1972, QE-8, N 10, p. 805.
74. Yamada T., Otsuka K. Fluorescence in Lithium Neodymium Ultraphosphate Single Crystals. — J. Appl. Phys., 1974, vol. 45, N 11, p. 5096—5097.
75. Reisfeld R., Irgensen C. Laser and Excited States of Rare Earths. Springer Verlag, Berlin, 1977.
76. Danielmeyer H. Efficiency and Fluorescence Quenching of Stoichiometric Rare Earth Laser Materials. — J. Luminescence, 1976, vol. 12/13, N 3, p. 179.
77. Биляк В. И., Куратов И. И., Леонюк Н. И., Пашков В. А., Паршкова А. В., Тимченко Т. И., Шестаков А. В. Люминесцентные и генерационные характеристики кристаллов неодималюминиевого бората. — Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 3, с. 585.
78. Исламов И., Халиков Б. Люминесценция кристалла пентафосфата неодима при возбуждении излучением люминесцентного диода. — Квантовая электроника, 1978, т. 5, № 4, с. 931.
79. Otsuka K. Oscillation Properties of Anisotropic Lasers. — IEEE J. Quant. Electron., 1978, vol. QE-14, N 1, p. 49.
80. Hattendorf H., Huber G., Danielmeyer H. Efficient Cross Pumping of Nd^{3+} by Cr^{3+} in $\text{Nd}(\text{Al}, \text{Cr})_3(\text{BO}_3)_4$ Lasers. — J. Phys. C: Solid State Phys., 1978, vol. 11, N 11, p. 2399.
81. Батыгов С. Х., Воронько Ю. К., Денкер Б. И., Карасик А. Я., Максимова Г. В., Неустров В. Б., Осико В. В., Сыгучов В. А., Щербаков И. А. Физико-химические, спектрально-люминесцентные и генерационные исследования фосфатных стекол с высокой концентрацией неодима. — Квантовая электроника, 1976, т. 3, № 10, с. 2243.
82. Данкер Е. И., Осико В. В., Прохоров А. М., Щербаков И. А. Концентрационные зависимости квантового выхода люминесценции в лазерных матрицах, активированных неодимом, и широкополосный подход к их определению. — Квантовая электроника, 1978, т. 5, № 4, с. 847.
83. Щербаков И. А. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. М., ФИАН, 1978.
84. Härig T., Huber G., Shcherbakov J. A. Cr^{3+} Sensitized Nd^{3+} : Li-La Phosphate Glass Laser. — J. Appl. Phys., 1981, vol. 52, N 7, p. 4450.
85. Szymanski M. Simultaneous Operation at Two Different Wavelengths of an $\text{PrLaP}_5\text{O}_{14}$ Lasers. — Appl. Phys., 1981, vol. 24, N 1, p. 13.
86. Errandonea G., Savary M. Raman Scattering Study of the Ferroelectric Transition on $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ under Hydrostatic Pressure. — Phys. Rev., 1981, vol. B24, N 3, p. 1292.
87. Kasano N., Furuhashi Y. LPE Growth of $(\text{NdYb}_3\text{O}_{14})$ Layers from Tin Melt. — J. Electrochem. Soc., 1980, vol. 127, N 11, p. 2464.
88. Кара-Мурза С. В. Спонтанная поляризация в кристаллах Ti_3TaS_4 . — Физ. твердого тела, 1981, т. 23, с. 1479.
89. Беляев Б. В., Кара-Мурза С. В., Ромбах В. П. Пьезоэлектрические свойства полупроводниковых кристаллов Ti_3TaS_4 . — Укр. физ. ж., 1978, т. 23, № 6, с. 1038.

90. Ахманов С. А., Хохлов Р. В. Проблемы нелинейной оптики. М., 1964.
91. Бломберген Н. Нелинейная оптика. М., 1966.
92. Рез И. С. Кристаллы с нелинейной поляризуемостью. — Усп. физ. наук. 1967, т. 93, № 4, с. 633.
93. Сонин А. С., Василевская А. С. Электрооптические кристаллы. М., 1971.
94. Летохов В. С., Чеботарев В. П. Принципы нелинейной лазерной спектроскопии. М., 1975.
95. Цернике Ф., Мидвинтер Дж. Прикладная нелинейная оптика. М., 1976.
96. Интегральная оптика / Под ред. Т. Тамира. М., 1979.
97. Нелинейная спектроскопия / Под ред. Н. Бломбергера. М., 1979.
98. Лазерная спектроскопия атомов и молекул / Под ред. Г. Вальтера. 1979.
99. Chemla D. S. — Rep. Progr. Phys., 1980, vol. 43, p. 1191.
100. Сверхкороткие световые импульсы / Под ред. С. Шапиро. М., 1981.
101. Wilson J. Terawatt Lasers — Not for Fusion Only. — Laser Focus. 1981, vol. 17, N 7, p. 47.
102. Zumsteg F. $K_xRb_{1-x}TiOPO_4$ a New Nonlinear Optical Materials. — J. Appl. Phys., 1976, vol. 47, N 11, p. 4980—4985.
103. Massey G., Loehr T., Willis L., Johnston J. Raman and Electrooptic Properties of Potassium Titanate Phosphate. — Appl. Opt., 1980, vol. 19, N 24, p. 4136.
104. Лавровская О. И., Павлова Н. И., Рез И. С. Новый оптический нелинейный кристалл $KTiOPO_4$ для целей удвоения частоты лазерного излучения $\lambda=1.064$ мкм. — Тезисы докладов 10-й конференции по когерентной и нелинейной оптике. Киев. 1980. т. 1. с. 56.
105. Robinson F. Nonlinear Optical Coefficients. — Bell System Techn. J., 1967, vol. 46, p. 913.
106. Oudar J., Hierle R. An Efficient Organic Crystal for Nonlinear Optics: Methyl (2,4 Dinitrophenyl) — Aminopropanoate. — J. Appl. Phys., 1977, vol. 48, N 7, p. 2699.
107. Bauerle D., Betzler K., Hesse H., Kappan S., Loose P. Phase-Matched Second Harmonic Generation in Urea. — Phys. status solidi, 1977, vol. 42A, N 2, p. K119.
108. Cassidy C., Halbout J., Donaldson W., Tang C. Nonlinear Optical Properties of Urea. — Optics Commun., 1979, vol. 29, p. 243.
109. Halbout J., Blit S., Donaldson W., Tang C. Efficient Phase-Matched Second-Harmonic Generation and Sum-Frequency Mixing in Urea. — IEEE J. Quant. Electron., 1979, vol. QE-15, N 10, p. 1176.
110. Halbout J., Sarhangi A., Tang C. Nonlinear Optical Properties of NN' Dimethylurea. — Appl. Phys. Lett., 1980, vol. 37, N 10, p. 864—865.
111. Halbout J., Tang C. Comments on «High Efficiency High-Power UV Generation at 2128 Å in Urea». — IEEE J. Quant. Electron, 1981, vol. QE-17, N 3, p. 292.
112. Halbout J., Blit S., Tang C. Evolution of the Phase Matching Properties of Nonlinear Optical Materials in the Powder Form. — IEEE J. Quant. Electron., 1981, vol. QE-17, N 4, p. 513—516.
113. Рез И. С. О некоторых кристаллохимических основах поиска эффективных материалов для рабочих тел элементов систем оптической обработки информации. — В кн.: Свойства материалов, применяемых в устройствах оптоэлектроники. Красноярск, 1975, с. 10.
114. Введение в интегральную оптику / Под ред. М. Барноски. М., 1977.
115. Фотоника / Под ред. М. Балканского, П. Лалемана. М., 1978.
116. Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б. Полупроводниковая оптоэлектроника. М., 1976.

117. Рез И. С. — В кн.: Пленарные доклады Всесоюзн. конференции «Физика диэлектриков и новые области их применения». Караганда, 1978, с. 34.
118. Веневцев Ю. Н., Рез И. С., Стефанович С. Ю. Современное состояние и перспективы использования сегнетоэлектрических материалов. — В кн.: Сегнето- и пьезоматериалы и их применение. М., 1978, с. 3.
119. Рез И. С. — В кн.: Материалы 11-й Всесоюзн. конференции по акустоэлектронике и квантовой акустике. Душанбе, 1981, ч. II, с. 11.
120. Бережной А. А. Исследование особенностей анизотропной записи изображений в кристаллах силиката висмута. — Письма в ЖЭТФ, 1980, т. 6, № 19, с. 1156—1160.
121. Волосов А. Я., Костюк В. Х., Кудзин А. Ю., Соколянский Г. Х. Примесная фотопроводимость в $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, индуцированная под светкой. — Физ. твердого тела, 1981, т. 23, № 7, с. 2187—2189.
122. Петров М. П., Хоменко А. В., Красникова М. В., Ма- рахонов В. И., Шляпин М. Г. Преобразователь изображений призм и его применение в системах оптической обработки информации. — Ж. техн. физ., 1981, т. 51, № 7, с. 1422—1431.
123. Sardar D., Powell R. Time-Resolved Site Selection Spectroscopy Studies of $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ Crystals. — J. Luminescence, 1981, vol. 22, N 4, p. 349.
124. Шварц К. К., Готлиб В. И., Кристаксон Я. Ж. Оптические регистрирующие среды. Рига, 1976.
125. Воронов В. В., Гуланиян Э. Х., Дорош И. Р., Кузьминов Ю. С., Микаелян А. Л., Осико В. В., Полозков Н. М., Прохоров А. М. Фотоэлектрические и фоторефрактивные свойства кристаллов ниобата бария-стронция, легированных церием. — Квантовая электроника, 1979, т. 6, № 9, с. 1993.
126. Волк Т. Р., Ковалевич В. И., Кузьминов Ю. С., Шувалов Л. А. Эффект фоторефракции в чистых и легированных кристаллах ниобата бария-стронция. — Автометрия, 1980, № 1, с. 46.
127. Дорош И. Р., Кузьминов Ю. С., Осико В. В., Ткаченко Н. В. Влияние концентрации Се на голографическую чувствительность кристаллов ниобата бария-стронция $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})_{1-y}(\text{Nb}_2\text{O}_6)_y$. — Физ. твердого тела, 1981, т. 23, № 2, с. 609—611.
128. Dorosh I. R., Kuzminov Yu. S., Polozkav M. M., Prokhorov A. M. Barium-Strontium Niobate Crystals for Optical Information Recording. — Phys. status solidi, 1981, vol. 65a, N 2, p. 513.
129. Одулов С. Г., Олейник О. И., Соскин М. С. Оптическая нелинейность чистых кристаллов ниобата лития и голографическая запись при низких температурах. — Письма в ЖЭТФ, 1981, т. 34, № 7, с. 403.
130. Белабаев К. Г., Кондиленко В. П., Кухтарев Н. В., Марков В. Б., Одулов С. Г., Соскин М. С. Преобразование фаз и интенсивностей световых пучков при записи динамических решеток в кристаллах LiNbO_3 . — Ж. техн. физ., 1980, т. 50, № 12, с. 2560—2566.
131. Wood V., Sherman R., Hartman M., Verber C. Optical Erasure of One-Photon and 2-Photon Holograms in Fe Doped LiNbO_3 . — Ferroelectrics, 1981, vol. 34, N 4, p. 175.
132. Percy P., Land C. A Model for Ion Implantation-Induced Improvements of Photoelectric Imaging in Lead Lanthanum Zirconate Titanate Ceramics. — Appl. Phys. Lett., 1980, vol. 37, N 9, p. 815.
133. Brody P. Semiconductor-Ferroelectric Nonvolatile Memory Using Anomalous High Photovoltage in Ferroelectrics Ceramics. — Appl. Phys. Lett., 1981, vol. 38, N 3, p. 153.
134. Batirov T. M., Fridkin V. M., Kamarzin A. A., Malovitski Yu. I., Verkhovskaya K. A. Photoconductivity and Anomalous Photovoltaic Effect in Cubic Piezoelectric La_3S_3 . — Phys. status solidi, 1981, vol. 65a, N 2, p. K163—K164.
135. Базакуца В. А., Минаев В. С., Воинова Л. Г., Осецкая В. К., Меньшова И. М. Исследование оптических регистрирующих

сред на основе $TiAsC_2^6$. — Тезисы Всесоюзной конференции «Регистрирующие среды, методы и аппаратура голографии». Кишинев, 1980, вып. 1, с. 67.

136. Аксенов Е. Г., Кухарев А. В., Липовский А. А., Павленко А. А. Акустооптический конвальер на основе интегральнооптических элементов. — Письма в ЖЭТФ, 1981, т. 7, № 19, с. 1200—1203.

137. Гуляев Ю. В., Дикаев Ю. М., Копилов Ю. Л., Котелянский И. М., Кравченко В. Б., Миргородский Е. И., Орлов В. П. Гофрированная решетка в $LiNbO_3$ для возбуждения поверхностных волн в оптическом диффузионном волноводе. — Письма в ЖЭТФ, 1981, т. 7, № 19, с. 1171—1174.

138. Takizawa K. Frensel Light Modulator with an Array of Channel Waveguides. — Optics Commun., 1981, vol. 37, N 5, p. 345.

139. Дикаев Ю. М., Копылов Ю. Л., Котелянский И. М., Кравченко В. Б. Низковольтный электрооптический детектор. — Квантовая электроника, 1981, т. 8, № 9, с. 2030.

140. Binh L., Livingstone J. — IEEE Proc., H., 1980, vol. 127, p. 323.

141. Čtiroky J. Wave Phenomena in Integrated Optics. — Ceskoslov. Casop. Fys., 1980, vol. 30A, p. 559.

142. Рез И. С. О полуфункциональных сегнетоэлектриках. — Тезисы докладов 6-й Всесоюз. конференции по сегнетоэлектричеству. Рига, 1968, с. 14.

143. Рез И. С. Аннотации докладов 4-го Всесоюз. симпозиума по нелинейной оптике. Киев, 1968, с. 111.

144. Каминский А. А. Лазерные кристаллы. М., 1975.

145. Рез И. С. Тезисы докладов 6-й Всесоюз. конференции по нелинейной оптике. Минск, 1972, с. 15.

146. Рез И. С. — В кн.: Физика и химия твердого тела. М., 1975, с. 22.

147. Азаматов З. Г., Волошинов В. Б., Маматджанов Ф. Д., Парыгин В. Н. Анизотропная дифракция света в кристалле фосфида галлия с искусственной анизотропией. — Квантовая электроника, 1981, т. 8, № 9, с. 2026.

148. Данишевский А. М., Кочегаров С. Ф., Субашиев В. К. Индуцированная светом гиротропия и анизотропия в кубическом кристалле. — Письма в ЖЭТФ, 1981, т. 33, № 12, с. 625.

149. Burgt C. van der. Preprint N 411 of IEEE 1975 Confer. on Piezoelectric and Pyroelectric Materials and Application. L., 1975.

150. Kerler R., Anderson R. — Crit. Rev. Sol. St. Sci., 1980, vol. 9, p. 399.

151. Аракелян С. И., Ляхов Г. А., Чилингарян Ю. С. Нелинейная оптика жидких кристаллов. — Усп. физ. наук, 1980, т. 131, № 1, с. 3.

152. Гарибян О. В., Зельдович Б. Я., Кривошеков В. А., Пилипецкий Н. Ф., Сухов А. В., Рабриян Н. В. Гигантская оптическая нелинейность нематика вблизи порога неоптического перехода Фредерикса. — Оптика и спектроскопия, 1981, т. 51, № 3, с. 574.

153. Haussühl S., Eekstein J., Recker K., Wallrafen F. Growth and Physical Properties of Fresnoite $Ba_2TiSi_2O_8$. — J. Cryst. Growth, 1977, vol. 40, p. 200.

154. Gabelica-Robert M., Tarde P. — Phys. Chem. Miner., 1981, vol. 7, p. 26.

155. Günter P. Coherent Light Amplification and Optical Phase Conjugation in Photoconductive Electrooptic Materials. IMF-5, Abstr. PIF2, 1981.

156. Kobayashi T., Sawada T., Ikeo H., Muto K., Kai J. Ferroelasticity in $ReP_5O_{14}(Re:La-Tb)$. — J. Phys. Soc. Japan, 1976, vol. 40, N 2, p. 595.

157. Антоненко А. М., Поздеев В. Г. Упругие пьезоэлектрические свойства $K_2Cd_2(SO_4)_3$. — Физ. твердого тела, 1981, т. 23, № 8, с. 2494—2496.

158. Sutera A., Nassau K., Abrahams K. Phase Transition Variation with Composition in Solid Solutions of $K_2Cd_2(SO_4)_3$ with $Tl_2Cd_2(SO_4)_3$. — J. Appl. Crystallogr., 1981, vol. 14, N 5, p. 297.

159. Markus M. *Ferroelectric Polymers and Their Applications*. IMF-5, Abstr. 3A2, 1981.

160. Toda K., Ikenosura K. *Highly Temperature-Dependent Performance of a Polyvinylidene Fluoride Lamb Wave Device*. — *J. Appl. Phys.*, 1980, vol. 51, N 11, p. 5657.

161. Weinstein D., Zitelli L., Shaw H. — *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1981, vol. 70, Suppl. I, Abstr. AAI.

162. Рез И. С. *Высокополимерные пьезоэлектрики*. — *Кристаллография*, 1961, т. 6, № 4, с. 646.

163. Bhalla A., Newnham R., Cross L., Schulze W., Dougherty J., Smith W. — *Ferroelectrics*, 1981, vol. 33, N 1, p. 139.

164. Jackel J., Rice C. *Topotactic LiNbO₃ to Cubic Perovskite Structural Transformation in LiNbO₃ and LiTaO₃*. — IMF5-Abstract P2G-4, 1981.

165. Swartz S., Schulze W., Biggers J. *Grain Oriented Ceramics*. IMF5-Abstract P3G-18, 1981.

166. Takenaka T., Sakata K. — *J. Appl. Phys.*, 1980, vol. 19, p. 31.

167. Halliyal A., Bhalla A., Newnham R., Cross L. *Ba₂TiGeO₈ and Ba₂TiSi₂O₈ Pyroelectric Glass-Ceramics*. — *J. Mater. Sci.*, 1980, vol. 16, N 5, p. 1023.

168. Matsui Y., Okuyama M., Fujita N., Hamakawa Y. *Laser Annealing to Produce Ferroelectric-Phase PbTiO₃ Thin Films*. — *J. Appl. Phys.*, 1981, vol. 52, N 8, p. 5107.

169. Okamoto K. *Low-Threshold-Voltage Thin Film Electroluminescent Devices*. — *IEEE Trans. Electron. Dev.*, 1981, vol. ED-28, p. 698.

170. Mansinsh A., Krupanidhi S. *A Study of the Ferroelectric Field Effect in the Te Films on Lead Germanate, Triglycine Sulphate a TGSe Substrates*. — *J. Appl. Phys.*, 1981, vol. 52, N 8, p. 5274.

171. Рез И. С., Розенман Г. И., Чепелев Ю. Л., Ангерт Н. Б., Жашков А. А. *Эмиссия высокоэнергетических электронов при пироэффекте в танталате лития*. — *Письма в ЖЭТФ*, 1979, т. 5, № 22, с. 1352—1354.

172. Розенман Г. И., Рез И. С., Печорский В. И., Чепелев Ю. Л., Ангерт Н. Б. *Экзоэмиссионная визуализация дефектов в сегнетоэлектриках*. — *Ж. техн. физ.*, 1981, т. 51, № 7, с. 1564—1566.

173. Matthias B. T. *Ferroelectricity*. — *J. Appl. Phys.*, 1967, vol. 38, p. 928.

174. Sleight A., Gillson J., Bierstedt P. *High Temperature Superconductivity in the BaPb_{1-x}Bi_xO₃*. — *Solid State Commun.*, 1975, vol. 17, p. 27.

175. Nassau K., Cava R., Glass A. — *Solid State Ionics*, 1981, vol. 2, p. 163.

176. Green M., Kang K. — *Solid State Ionics*, 1981, vol. 3/4, p. 141.

177. Takahashi T., Kanno R., Takeda Y., Yamamoto O. — *Solid State Ionics*, 1981, vol. 3/4, p. 283.

178. Pighini G. — *Riv. Sperim. di Freniatria*, 1958, vol. 82, p. 446.

179. Athenstaedt H. — *Nature (Lo)*, 1970, vol. 212, p. 704.

180. Fukada E., Yasuda I. *On the Piezoelectric Effect of Bone*. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1957, vol. 12, N 10, p. 1158.

181. Andrew C., Bassett C. A., Pawlik J., Becker R. *Effects of Electric Currents on Bone in Vivo*. — *Nature (L)*, 1964, vol. 204, p. 652.

182. Caserta G., Cervigni T., Theor J. *A Piezoelectric Transducer Model for Phosphorylation in Photosynthetic Membranes*. — *J. Theor. Biology*, 1973, vol. 41, N 1, p. 127.

183. Lang S. — In: *Semiconductivity and Mechanoelectrical Transduction in Biological Materials*. Lipinski B., ed. Dekker M., 1981, N 1.

Статья поступила 3 ноября 1981 года.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{BaVi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$

Л. А. ШЕБАНОВ, А. П. ГАЕВСКИС, А. И. КАЛВАНЕ, Н. И. БОРОДАЕНКО

• НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Введение

Открытие Слэйтом [1, 2] в 1974 году сверхпроводимости системы $\text{BaVi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$ в интервале концентраций $0,05 \leq x \leq 0,35$ в дальнейшем стимулировало весьма интенсивные исследования свойств двойных и тройных окислов, образующих соединения перовскитового типа ABO_3 , в которых В-положения решетки заняты ионами тяжелых элементов свинца и висмута — Pb^{4+} , Bi^{3+} , V^{5+} .

Интерес к этим материалам объясняется такими уникальными свойствами, как

а) высокая температура перехода в сверхпроводящее состояние ($T_{\text{п}} \approx 12,5$ К для состава $\text{BaVi}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}\text{O}_3$ [2]),

б) относительно высокое удельное сопротивление ($\rho \approx 10^{-3} - 10^2 \Omega \cdot \text{см}$ вблизи $T_{\text{п}}$) в обычном несверхпроводящем состоянии (по сравнению с известными металлами и сплавами сверхпроводников),

в) стойкость к длительным термическим нагрузкам при весьма высоких температурах ($900 - 1000^\circ \text{C}$).

Эти свойства делают перовскитовые сверхпроводники перспективными материалами в различного рода криогенных устройствах (коммутаторах, криотронах, персистогах и др.). Наряду с этим понятен общенаучный интерес к рассматриваемым материалам. Действительно, система $\text{BaVi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$ представляет собой пример сверхпроводящей многокомпонентной системы с наивысшей $T_{\text{п}}$ для всех известных в настоящее время веществ, не содержащих атомов переходных элементов. Наличие искажения элементарной ячейки ниже некоторой температуры

$T \gg T_c$ выдвигает также весьма интересный вопрос о характере взаимосвязи сверхпроводящих свойств с возможным наличием спонтанно-поляризованного состояния рассматриваемых твердых растворов [3, 4].

Постановка задачи

Открытие Богатко и Веневцевым [5] сверхпроводящих свойств чистого BaPbO_3 ($T_c \approx 0,3 \text{ K}$) и отсутствие в то же время сверхпроводимости у BaBiO_3 позволяет предположить, что в системе $\text{BaBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$ условия возникновения сверхпроводящего состояния с высокими T_c заложены в особенностях кристаллического строения и физико-химических свойств чистого BaPbO_3 , а введение в решетку ионов висмута (или каких-либо других составляющих) является лишь своего рода «спусковым крючком» механизма дальнейшей эволюции сверхпроводящего состояния. Отметим также корреляцию между концентрацией $x \approx 0,40$, при которой происходит переход металл—полупроводник [6] и отсутствием сверхпроводимости при $x > 0,35$. Классическая теория электрон-фононного взаимодействия Бардина, Купера, Шриффера (БКШ), хорошо объясняющая возникновение сверхпроводимости простых металлических систем, уже в ряде случаев при попытках объяснения свойств сильно легированных сплавов и металлических соединений наталкивается на ряд трудностей [7], поэтому работы по сверхпроводимости в окисных перовскитовых системах в настоящее время главным образом носят экспериментальный характер. Механизм возникновения сверхпроводящего состояния в твердых растворах $\text{BaBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$ на сегодняшний день не раскрыт. Высокое значение T_c необычно, так как следуя [8], соответствующая критическая температура перовскитов, к которым принадлежит $\text{BaBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$, не ожидается выше 1 К. Есть основание полагать [9], что определенную роль может играть так называемый плазмонный механизм, однако не исключено, что в случае указанной системы наблюдается принципиально новый механизм возникновения сверхпроводимости, о чем свидетельствуют недавно опубликованные результаты [10].

Указанные обстоятельства позволяют сделать вывод, что достоверное теоретическое объяснение причин сверхпроводимости системы $\text{BaBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$ в настоящее время отсутствует. Тем не менее, на основе общих соображений (в основном заимствованных из теории БКШ) в работах [2, 11] сформулирован ряд критериев, которые, по мнению авторов, являются существенными предпосылками для возникновения сверхпроводящего состояния в системе $\text{BaBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$ и на основе которых следует вести поиски новых материалов, возможно, с более высокими температурами T_c . Отметим основные из них:

1) особенности строения электронных зон BaPbO_3 . Согласно общепринятому мнению, металлические свойства чистого BaPbO_3 (и относительно высокая концентрация $n \approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$ свободных носителей, необходимая для возникновения сверхпроводимости), обусловлены перекрытием электронных $6s$ и $2p$ энергетических полос атомов свинца и кислорода, соответственно;

2) достаточно большие значения константы электрон-фононного взаимодействия;

3) умеренная величина искажения кубической элементарной ячейки при низких температурах.

Анализ литературных данных и проведенные нами исследования показывают, что важную роль играют также дополнительные факторы:

4) степень окисления, зарядовое состояние и степень упорядочения ионов висмута и свинца в перовскитовой решетке;

5) фазовый состав спеченной керамики и легирующие добавки.

В настоящей работе предпринята попытка одновременного экспериментального исследования кристаллографических свойств, фазового состава и электропроводности твердых растворов $\text{BaBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$ при $0 \leq x \leq 0,4$ с целью выявления закономерностей влияния состава и структуры на сверхпроводящие свойства указанных материалов.

Характерные особенности синтеза объектов исследования

Трудности получения твердых растворов системы $\text{BaBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$ определяются общими проблемами синтеза висмутосодержащих соединений, связанными с несоответствием естественной системы направленных связей Vi^{3+} и симметричной кубооктаэдрической или октаэдрической координациями перовскитовой решетки ABO_3 . Поскольку Vi^{5+} в отличие от Vi^{3+} используют в химических связях, кроме p -орбиталей, еще и s -орбитали, следует ожидать возникновение гибридных электронных конфигураций, легко приспособляющихся к симметричной координации атомов в перовскитах [12]. Исследования системы оксидов $\text{BaO}-\text{Vi}_2\text{O}_3$ показали [13], что в пределах одного структурного типа наблюдается аномально широкая область гомогенности: в составах с отношением $\text{Ba}/\text{Vi}=1-3,5$ образуются однофазные перовскитовые соединения с различной степенью окисления ионов висмута. Увеличение доли оксида бария приводит к возрастанию относительного количества ионов Vi^{5+} . Широкая область изоструктурных соединений переменной стехиометрии может привести к очень большим локальным неоднородностям состава в пределах макроскопически однофазного продукта реакции в твердой фазе, одновременно более жесткими становятся требования к дисперсности исходных окислов, каче-

ству первоначального помола и измельчения после предварительного синтеза [14]. Возможно, что указанными обстоятельствами объясняются сильные различия кристаллографических свойств BaBiO_3 , синтезированного различными авторами (см. табл. 1). При спекании керамики твердых растворов $\text{BaBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$ дополнительные трудности возникают из-за различия механизмов изотермического спекания BaPbO_3 и BaBiO_3 [15].

В отличие от BaBiO_3 , усадка которого хорошо описывается законом $\Delta l/l \sim \tau^{2/5}$, характерным для механизма объемной диффузии, образцы BaPbO_3 спекаются плохо и их пористость существенно не изменяется за десятки часов [15].

Недавно появилось сообщение о наблюдении сверхпроводимости в BaPbO_3 с $T_{\text{п}} = 0,3 - 0,46$ К [5]. Максимальное значение $T_{\text{п}} = 0,46$ К получено на монокристаллах, выращенных методом кристаллизации из раствора в расплаве с использованием предварительно синтезированной керамики BaPbO_3 . Растворителем служил флюорид калия. В керамических образцах, полученных спеканием соответствующих окислов и карбонатов, критическая температура была ниже и зависела от технологии проведения синтеза. Этот результат в совокупности с проведенными в [15] исследованиями влияния микроструктуры керамики $\text{BaBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$ на сверхпроводящие свойства указывает на существенную зависимость температуры перехода от кинетики изотермического спекания, а также дисперсности и пористости керамических образцов. В [15] установлено, что при измельчении образцов $\text{BaBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$ сверхпроводимость исчезает и восстанавливается неполностью после повторного спекания. Последнее свойство, по мнению авторов работы [15], связывается с дополнительной диэлектризацией приповерхностных слоев, свойства которых могут отличаться от объемных свойств зерен керамики.

В качестве исходных компонентов синтеза твердых растворов $\text{BaBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$ нами использовались BaCO_3 , PbO_2 , BiO_3 . Применение PbO_2 вместо PbO создает окисляющую атмосферу при синтезе, тем самым способствуя переходу $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{5+}$. Процесс синтеза происходит медленно, причем на предварительных стадиях образования твердого раствора рентгенофазовый анализ показывает наличие значительного количества непрореагировавших BaCO_3 и PbO . Для получения химически однородного продукта твердофазной реакции целесообразно применить многократный синтез. Как правило, однофазный твердый раствор возможно получить после трехкратного синтеза (суммарное время выдержки 72 часа). Температура синтеза подбиралась для каждого состава отдельно.

Для образования перовскитовых твердых растворов с большим содержанием BaBiO_3 необходим предварительный синтез BaPbO_3 и BaBiO_3 с последующим синтезом и спеканием требуемого молярного соотношения компонентов.

Методика исследований

Образцы для измерений электропроводности мы вырезали из таблеток спеченной керамики и шлифовали до размеров $1 \times 2 \times 12$ мм³. Электроды на концах стержней наносили вжиганием серебряной пасты при 800° С. Электропроводность определяли двухконтактным методом. Плотность измерительного тока не превышала 10^{-2} А·см², что составляет приблизительно 10% значения критического тока в сверхпроводящем состоянии.

Рентгеноструктурные исследования при помощи дифрактометра ДРСН-2 (по методике, описанной в [23]) проведены на керамических дисках диаметром 15 мм. Отдельные принципиальные вопросы методики более подробно будут рассмотрены ниже.

Обсуждение экспериментальных результатов

Кристаллографические свойства чистых компонентов ВаРbO₃ и ВаВiO₃ уже исследовались в ряде работ (см. табл. 1), концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов ВаВi_xРb_{1-x}O₃ приводятся в работе [6]. Анализ литературных данных и результаты наших исследований (см. табл. 2) позволяют заключить, что для ВаРbO₃ характерно псевдомоноклинное искажение элементарной ячейки (симметрия элементарной ячейки — ромбическая, количество формульных единиц в ячейке $Z=2$). Относительно симметрии элементарной ячейки ВаВiO₃ нет единого мнения. Авторы [6] сообщают об изоструктурности ВаВiO₃ и ВаРbO₃, в [18] приводится тетрагональная, в [20] — триклинная симметрия элементарной ячейки ВаВiO₃. Приводимые в работе [16] аргументы при критике альтернативных данных других исследователей и высокий методический уровень упомянутой работы указывают, что, скорее всего, для ВаВiO₃ характерна истинно моноклинная элементарная ячейка (случай $a \neq b \neq c$) с упорядочением ионов Вi³⁺ и Вi⁵⁺. Таким образом, в химической формуле ВаВiO₃ должны учитываться различные валентности висмута и более корректна запись в форме Ва₂Вi³⁺Вi⁵⁺O₆ с двумя формульными единицами в элементарной ячейке.

Кристаллографические характеристики соединений BaViO_3 , BaPbO_3
и твердых растворов $\text{BaA}_x\text{A}'_{1-x}\text{O}_3$ при комнатной температуре
по данным различных авторов

Химическая формула соединения или твердого раствора	Симметрия	Параметры элемент. ячейки, А, град	Число форм единиц в элемент. ячейке	Зарядовое состояние ионов в положение В	Литература
BaViO_3	ромбическая	$a=4,343$; $b=4,358$; $c=4,333$	1 (указыв. на воз-можн. сверх-структ.)	не обсуждается	[2]
$\text{Ba}_2\text{Vi}^{3+}\text{Vi}^{5+}\text{O}_6$	моноклинная	$a=6,181$; $b=6,136$; $c=8,670$; $\beta=90,17^\circ$	2	Vi^{3+} , Vi^{5+} упорядоченное	[16, 17]
BaViO_3	ромбическая	$a=6,123$; $b=6,187$; $c=4,325$	2	статистическое Vi^{3+} , Vi^{5+}	[6]
BaViO_3	псевдомоноклинная (ромбическая)	$a=c=4,34$; $b=4,32$; $\beta=90,40^\circ$	1	статистическое Vi^{3+} , Vi^{5+}	[3, 12]
$\text{BaViO}_{2,8}$	ромбоэдрическая	$c=4,34$; $\alpha=89,77^\circ$	1	30% Vi^{5+} ; 70% Vi^{3+}	[19]
BaViO_3	тетрагональная, непевровскитовая	$a=4,364$; $c=4,518$	1	статистическое Vi^{3+} , Vi^{5+}	[18]
BaViO_3	триклинная	$a=b=4,356$; $c=4,333$; $\alpha=\beta=89,90$; $\gamma=89,63$	1	Vi^{4+}	[21]
BaPbO_3	псевдомоноклинная (ромбическая)	$a=c=4,246$; $b=4,227$; $\beta=90,32^\circ$	1	не обсуждается	[20]
BaPbO_3	ромбическая	$a=6,024$; $b=6,065$; $c=8,506$	4	Pb^{4+}	[22]
$\text{BaVi}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}$	ромбическая	$a=6,076$; $b=6,097$; $c=4,292$	2	Pb^{4+} , Vi^{3+} , Vi^{5+}	[6]
BaPbO_3	ромбическая	$a=4,265$; $b=4,285$; $c=4,255$	1	Pb^{4+}	[17]

Кристаллографические характеристики твердых растворов
 $BaBi_xPb_{1-x}O_3$ при $20^\circ C$

Концентрация x , мол. %	$a=c$, Å	b , Å	β , град	V , Å
0	4,2734	4,2494	90,32	4,2654
5	4,2754	4,2567	90,25	4,2691
15	4,2771	4,2629	90,19	4,2723
20	4,2808	4,2681	90,17	4,2765
25	4,2841	4,2699	90,19	4,2796
30	4,2893	4,2720	90,23	4,2835
40	4,3059	4,2871	90,25	4,2995

При сопоставлении данных различных исследователей некоторые недоразумения могут возникнуть ввиду различной формы описания псевдомоноклинного искажения кубической ячейки. В зарубежной литературе указанное понижение симметрии обычно описывается в терминах ромбической ячейки. Целесообразно более подробно остановиться на этом вопросе.

Хорошо известно, что три типа искажения идеальной кубической перовскитовой структуры: тетрагональное, ромбоэдрическое и моноклинное связаны с тремя возможными деформациями исходно кубической элементарной ячейки — вдоль осей, соответственно, 4, 3 и 2-го порядка. В последнем случае элементарная ячейка характеризуется тремя параметрами: линейными $a=c$; b и угловым β ; при этом часто употребляется не совсем удачный, на наш взгляд, термин «псевдомоноклинная ячейка», подчеркивая, очевидно, то обстоятельство, что общее условие, налагаемое на линейные параметры истинно моноклинной ячейки, допускает случай $a \neq b \neq c$. Уместно напомнить, что в кристаллографии часто для удовлетворения условий Бравэ «псевдомоноклинное» искажение описывается ромбической элементарной ячейкой. Обе установки кристаллографических осей однозначно связаны соотношениями:

$$c' = b, \quad (1)$$

$$a' = 2a \sin \beta/2, \quad (2)$$

$$b' = 2a \cos \beta/2. \quad (3)$$

в которых штрихованные параметры относятся к ромбической ячейке. Указанными соотношениями следует также пользоваться при переходе от ромбических параметров к параметрам моноклинной приведенной перовскитовой ячейки. В последнем случае соотношения (1—3) записываются в форме:

$$b = c', \quad (4)$$

$$a = c = \frac{1}{2} \sqrt{a'^2 + b'^2}, \quad (5)$$

$$\beta = 2 \arcsin (a'/b'). \quad (6)$$

Соотношениями (1—3) и (4—6) следует пользоваться для сопоставления данных различных исследователей (см. табл. 1). Отметим, что возникающее при ромбической установке удвоение объема моноклинной элементарной ячейки носит чисто геометрический характер и не связано с упорядочением структурных элементов.

При рентгенографических исследованиях псевдомоноклинного искажения удобно первоначально исходить из моноклинной симметрии элементарной ячейки. Последнее оправдано ввиду наличия хорошо разработанной методики [24, 25] анализа характера расщепления дифракционных линий в рентгенограммах кубической перовскитовой структуры, основанной на теории гомологии кристаллов. Величина и характер расщепления линий (число компонентов и их относительные интенсивности) в случае псевдомоноклинного искажения определяются двумя параметрами: $\cos \beta$ и $y = \frac{b}{a \sin \beta} - 1$, а также их отношением $y/\cos \beta$ [17, 18]. Для количественных расчетов в случае малых искажений ($|\beta - 90^\circ| < 1^\circ$) удобно пользоваться упрощенными выражениями для квадратичных форм, приведенных в [24]. В нашем случае при расчете параметров ячейки использовались группы линий с $\sum h_i^2 = 8; 12$, для которых справедливы формулы:

$$\beta = \arccos 3 \frac{\sin \Theta_{222} - \sin \Theta_{222}}{\sin \Theta_{222} + \sin \Theta_{222}}, \quad (7)$$

$$y = \frac{3}{2} \frac{\sin \Theta_{222} \cdot \sin \Theta_{222}}{\sin \Theta_{202} \cdot \sin \Theta_{202}}, \quad (8)$$

$$a = c = \frac{\lambda \sqrt{3 - 2y}}{\sqrt{\sin \Theta_{222} \cdot \sin \Theta_{222} \cdot \sin \beta}}, \quad (9)$$

$$b = a(1 + y) \sin \beta. \quad (10)$$

Соответствующие компоненты линий 222 и 220 (Cu K_α -излучение, Ni β -фильтр, дифрактометр ДРОН-2) выделялись из сложного профиля по методике [23]. Отметим, что для исследованных составов приближенно справедливо соотношение $\cos \beta \approx -y$, что следует также из приведенных в [6] данных для $\text{BaVi}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}\text{O}_3$.

Из данных табл. 2 следует, что при $0 \leq x \leq 0,4$ твердые растворы системы $\text{BaVi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$ характеризуются псевдомоноклинным ($a=c$) искажением ячейки (общепринятая симметрия элементарной ячейки — ромбическая, точечная группа $mm2$). Характерно, что концентрационная зависимость моноклинного угла β немонотонна и выявляется четкий минимум в интервале концентраций $x=0,15-0,25$. Возможно, что последним свойством объясняется ошибочный вывод [17] о тетрагональном искажении $\text{BaVi}_{0,3}\text{Pb}_{0,7}\text{O}_3$ по данным нейтрографических исследований;

это связано с недостаточным разрешением методики [17], так как наши опыты в интервале концентраций $0 \leq x \leq 0,4$ однозначно указывают на небольшое, однако вполне однозначно определяемое расщепление дифракционной линии 222, не характерное для тетрагональной ячейки.

Температурные зависимости параметров элементарной ячейки системы $\text{BaVi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$ исследованы нами в интервале температур $180-500^\circ\text{C}$. Качественные особенности одинаковы для всех исследованных твердых растворов с $0 \leq x \leq 0,4$. На рис. 1 приводятся результаты для состава $\text{BaVi}_{0,05}\text{Pb}_{0,95}\text{O}_3$. Для других составов характерные свойства аналогичны, особые точки в температурных зависимостях сдвинуты по шкале температур.

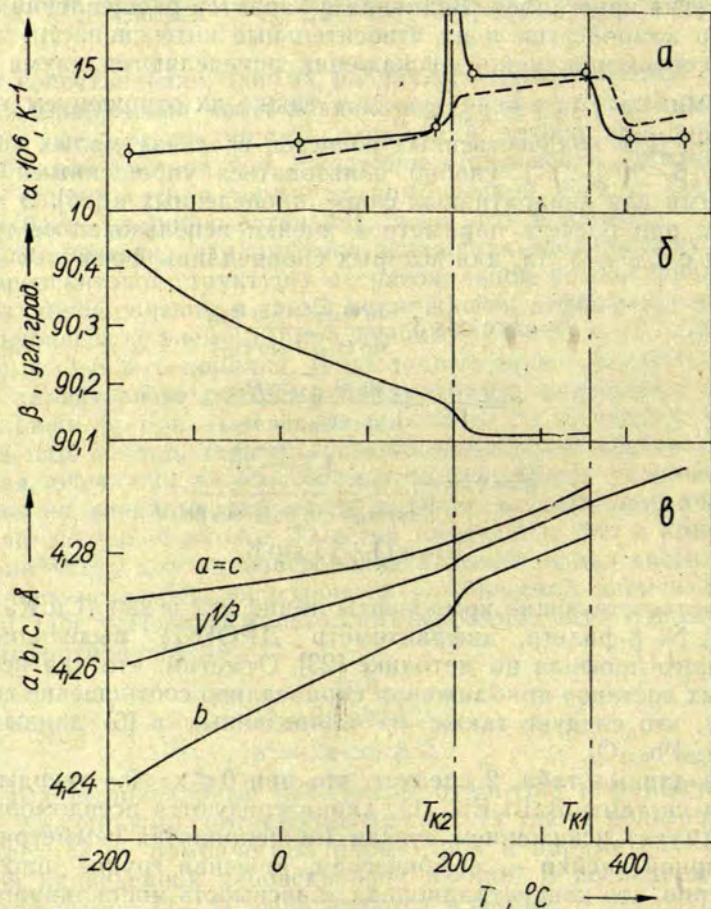


Рис. 1. Температурные зависимости параметров псевдомоноклинной элементарной ячейки $\text{BaVi}_{0,05}\text{Pb}_{0,95}\text{O}_3$: $a=c$, b , $\sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{a^2 b \sin \beta}$ и линейного коэффициента теплового расширения α .

Моноклинно-кубический фазовый переход сильно размыт и разбивается на четыре температурных интервала. Для $\text{BaV}_{0,05}\text{Pb}_{0,95}\text{O}_3$, например, в интервале $180\text{--}200^\circ\text{C}$ (I) наблюдается небольшое, но уверенно определяемое моноклинное искажение, расщепление дифракционной линии 222. Моноклинный угол и расщепление линии быстро уменьшаются с повышением температуры; при $200\text{--}360^\circ\text{C}$ (II) установлено незначительное моноклинное искажение, слабо зависящее от температуры. Компоненты дифракционной линии 222 не разрешаются; при $360\text{--}410^\circ\text{C}$ (III) наблюдается рентгенографически кубическая элементарная ячейка, критический характер температурной зависимости интегральных интенсивностей; при температурах выше 410°C (IV) наблюдается кубическая ячейка, нормальная температурная зависимость интегральных интенсивностей.

Переходы $\text{I}\rightarrow\text{II}$ $T_{K_2} \sim 200^\circ\text{C}$ $\text{II}\rightarrow\text{III}$ $T_{K_1} \sim 360^\circ\text{C}$ обладают характерными особенностями фазовых переходов первого и второго рода (соответственно верхняя часть рис. 1). Характер искажения элементарной ячейки допускает возможность полярного или антиполярного упорядочения при температуре ниже 360°C .

Для $\text{BaV}_{0,05}\text{Pb}_{0,95}\text{O}_3$, согласно рентгенографическим данным, коэффициент линейного термического расширения $\alpha = (12,4 \pm \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$ при комнатной температуре. Отметим хорошее совпадение рентгенографических данных с результатами дилатометрических исследований (см. рис. 1, верхнюю часть).

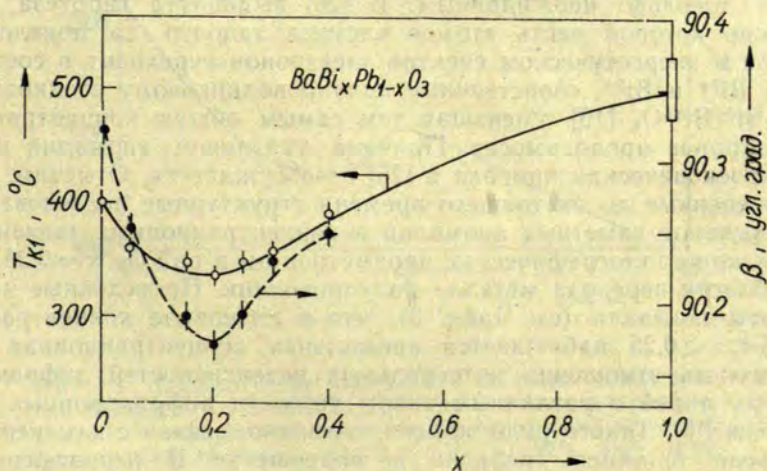


Рис. 2. Концентрационная зависимость моноклинного угла β (при 20°C) и температуры моноклинно-кубического фазового перехода T_{K_1} в твердых растворах $\text{BaV}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$. Данные о T_{K_1} для чистого BaV_2O_7 приведены согласно [16].

Данные дилатометрических измерений отмечены прерывистой кривой.

Концентрационная зависимость температуры перехода в состояние с рентгенографически кубической ячейкой (II→III) приведена на рис. 2. Минимум в области концентраций $x = 0,15-0,25$ коррелирует с немонотонностью концентрационной зависимости моноклинного угла β при комнатной температуре (см. табл. 2).

Нами установлено, что наличие сверхпроводящих свойств и степень размытия перехода в сверхпроводящее состояние существенно зависит от а) фазового состава, б) легирующих добавок. Предполагается, что легирование оксидами с низкой температурой плавления, напр., Li_2O и GeO_2 улучшает спекание и однородность керамики, что в конечном счете приводит к сужению температурного интервала перехода в сверхпроводящее состояние до величины $1,5-2$ К (рис. 3).

В настоящее время в литературе оживленно обсуждается вопрос о причинах происхождения максимума T_{II} при $x=0,25$ задолго до перехода металл—полупроводник при $x=0,4$ [6]. Холловские измерения концентрационной зависимости носителей тока n также указывают на четко выраженный максимум в области $x=0,25$. Численные значения максимального значения n равны $1,8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [26] или $4,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, согласно данным, приведенным в [9]. Если полагать, что каждый атом висмута находится в состоянии Bi^{4+} и дает в зону проводимости по одному электрону, то уменьшение концентрации и при $x > 0,25$ является довольно неожиданным. В [26] выдвинута гипотеза, согласно которой часть атомов висмута задолго до появления щели в энергетическом спектре электронов переходит в состояние Bi^{3+} и Bi^{5+} , свойственные полупроводниковому соединению $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$ [16], уменьшая тем самым общую концентрацию электронов проводимости. Причина указанной аномалии и ее микроскопическая природа в [26] не обсуждается. Отметим, что проведенные до настоящего времени структурные исследования не выявили заметных аномалий в концентрационных зависимостях кристаллографических параметров ни в районе $x=0,25$, ни в области перехода металл—полупроводник. Проведенные нами опыты показали (см. табл. 3), что в интервале концентраций $0,15 < x < 0,25$ наблюдается аномальная концентрационная зависимость отношения интегральных интенсивностей дифракционных линий с различным типом четности дифракционных индексов hkl . Такого рода эффект, очевидно, связан с изменением степени ближнего порядка в подрешетке В перовскитовой структуры ABO_3 . Действительно, в исследуемых твердых растворах приходится учитывать наличие в позициях В по меньшей мере трех сортов ионов различного радиуса Pb^{4+} , Bi^{3+} , Bi^{5+} , а в районе x , где наблюдается сверхпроводимость, также наличие ионов висмута с навязанной окружением валентностью $+4$. От-

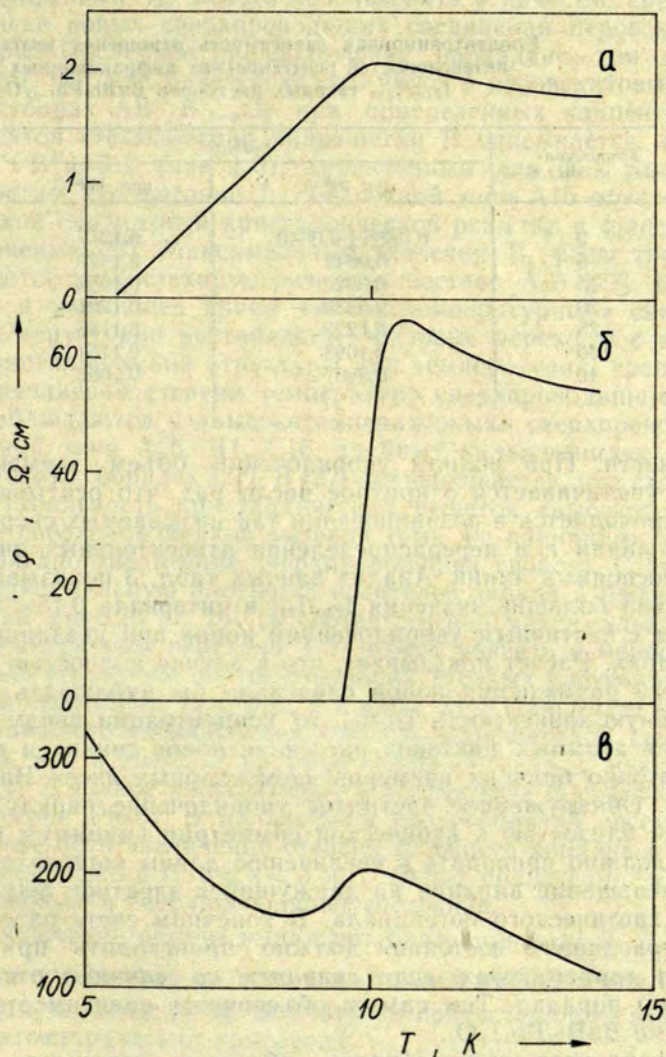


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления $\text{BaBi}_{0.3}\text{Pb}_{0.7}\text{O}_3$ в области перехода в сверхпроводящее состояние: а) однофазный перовскит; б) однофазный перовскит (легирующая добавка 2 мол. % GeO_2); в) 96% перовскитовой фазы, $\sim 4\%$ BaCO_3 .

метим, что вопрос упорядочения Vi^{3+} и Vi^{5+} в чистом BaBiO_3 дискутируется в работе [16], где в отличие от [6] получено полное упорядочение (дальний порядок) ионов висмута различной

Концентрационная зависимость отношения интегральных интенсивностей рентгеновских дифракционных линий I_{210}/I_{211} твердых растворов $\text{BaVi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$

Концентрация x , мол. %	I_{210}/I_{211}	
	при 20° С	при 465° С
0	$0,0686 \pm 0,0040$	0,1077
5	0,0842	0,1179
15	0,0922	0,1698
20	0,0933	0,1201
25	0,1223	0,1146
30	0,1093	0,1151
40	0,0807	0,1085

валентности. При полном упорядочении объем элементарной ячейки увеличивается в кратное число раз, что рентгенографически проявляется в возникновении так называемых сверхструктурных линий и в перераспределении относительных интенсивностей основных линий. Анализ данных табл. 3 показывает, что аномально большие значения I_{210}/I_{211} в интервале $0,15 < x < 0,25$ связаны с частичным упорядочением ионов при указанных концентрациях. Расчет показывает, что в случае полностью статистического размещения ионов следовало бы наблюдать слабую монотонную зависимость I_{210}/I_{211} от концентрации ввиду малого различия атомных факторов рассеяния ионов свинца и висмута и достаточно близких размеров элементарных ячеек BaPbO_3 и BaViO_3 . Обнаруженное частичное упорядочение наряду с наибольшей близостью к кубической симметрии (минимум β), очевидно, должно приводить к увеличению длины когерентности за счет уменьшения влияния на движущийся электрон флуктуирующего хаотического потенциала. В конечном счете разрушение сверхпроводящего состояния должно происходить при более высоких температурах, если сравнить со случаем отсутствия ближнего порядка. Тем самым объясняется зависимость $T_{\text{п}}(x)$ в системе $\text{BaVi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$.

Подводя итог, целесообразно обсудить некоторые общие принципы, которыми, на наш взгляд, можно руководствоваться при попытках получения новых сверхпроводящих соединений со структурой перовскита (или при попытках модификации известной системы $\text{BaVi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$ с целью повышения $T_{\text{п}}$). Известно, например, что среди соединений ниобия наиболее высокими критическими параметрами обладают фазы типа A15 [27]. Для соединения Nb_3Ge $T_{\text{к}} = 22,5$ К [27], а $T_{\text{п}}$ гипотетического соединения Nb_3Si , согласно прогнозам, должна достигать рекордного значения, т. е. 25—32 К. Разумно предположить, что некоторые характерные свойства соединений типа A15, приводящие к вы-

соким значениям T_c , можно использовать в качестве критериев при поиске новых сверхпроводящих соединений перовскитовой структуры. Последнее предположение оправдано тем обстоятельством, что, как будет показано ниже, в перовскитовых твердых растворах $AB''_xV'_{1-x}O_3$ при определенных концентрациях компонентов стехиометрия подрешетки В описывается отношением $V':V''=3:1$ (или 1:3), характерным для фаз типа А15.

Известно, что высокие T_c соединений типа А15 обусловлены кубической симметрией кристаллической решетки и степенью ее упорядочения [27]. Максимальные значения T_c фазы типа А15 достигаются при стехиометрическом составе A_3B [27]. Все известные в настоящее время «высокотемпературные» сверхпроводники структурно нестабильны. Фазовые переходы с изменением кристаллической структуры при температурах, превышающих в различной степени температуру сверхпроводящего перехода, наблюдаются у «высокотемпературных» сверхпроводящих соединений типа А15, В1, С15, тройных халькогенидах молибдена, тройных боридов [27]. В [27] подчеркивается, что структурная нестабильность кристаллических решеток «высокотемпературных» сверхпроводников вызвана теми же причинами, с которыми связано увеличение сверхпроводящих свойств. С этих позиций максимальную плотность носителей заряда в районе концентраций $x=0,25$ [9, 26] (и соответственно максимальное значение температуры перехода T_c) можно связать с наибольшей близостью структуры соответствующих твердых растворов к кубической симметрии (см. рис. 2 и табл. 2) и максимальной степенью ближнего упорядочения ионов в подрешетке В (табл. 3). Отметим, что в твердом растворе $BaBi_{0,25}Pb_{0,75}O_3$ с максимальной T_c [1, 2] полное упорядочение в подрешетке В соответствует стехиометрии Pb_3Bi . В дальнейшем целесообразно рассмотреть возможные пути увеличения степени ближнего порядка в интервале концентрации $0,15 < x < 0,30$ с целью повышения температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

В заключение авторы выражают благодарность В. Я. Фрицбергу за постоянный интерес к настоящей работе и ряд ценных замечаний, а также К. Я. Борману за предоставление результатов дилатометрических измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sleight A. W. Superconductive Barium Lead-bismuth Oxides. — U. S. Patent, 1974, 3.932.315.
2. Sleight A. W., Gillson J. L., Bierstedt P. E. High-temperature Superconductivity in the $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ System. — Solid State Commun., 1975, vol. 17, p. 27—28.
3. Фесенко Е. Г., Шуваева Е. Г., Гольцов Ю. И. Исследование фазового перехода в $BaBi^{5+}Bi^{3+}O_6$. — Кристаллография, 1972, т. 17, № 2, с. 419—420.

4. Габович А. М., Гаврилюк Л. В., Моисеев Д. П., Пашицкий Э. А., Прихотко А. Ф., Уварова С. К., Шпигель А. С. Сверхпроводимость и диэлектризация полуметаллических систем. — Укр. физ. журн., 1979, т. 24, № 5, с. 674—681.
5. Багатко В. В., Веневцев Ю. Н. Сверхпроводимость BaPbO_3 . — Физ. твердого тела, 1980, т. 22, № 4, с. 1211.
6. Khan Y., Nahm K., Rosenberg M., Willner H. Superconductivity and Semiconductor — Metal Phase Transition in the System $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. — Phys. status solidi, a, 1977, vol. 39, p. 79—88.
7. Де Жен П. Сверхпроводимость металлов и сплавов. М., 1968. 280 с.
8. Коэн М. Сверхпроводимость полупроводников и переходных металлов. М., 1972. 269 с.
9. Truong D., Thanh, Koma A., Tanaka S. Superconductivity in the $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ System. — J. Appl. Phys., 1980, vol. 22, p. 205—212.
10. Methfessel C. E., Stewart G. R., Mathias B. T., Patel C. K. N. Why is there no Bulk Specific Heat Anomaly at the Superconducting Transition Temperature of $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$? — Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1980, vol. 77, N 11, p. 6307—6308.
11. Suzuki M., Murakami T., Inamura T. Superconductivity in $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_{0,25}\text{Pb}_{0,75}\text{O}_3$. — J. Jap. Appl. Phys., 1980, vol. 19, N 2, p. 172—174.
12. Шуваева Е. Т., Фесенко Е. Г. Синтез и структурные исследования некоторых висмутсодержащих перовскитов. — Кристаллография, 1969, т. 14, вып. 6, с. 1066—1067.
13. Scholder R., Ganter K. W., Gläser H., Merz G. Über Alkali und Erdalkalioxyobismutate (V). — Z. anorg. allg. Chem., 1963, Bd. 319, S. 375—386.
14. Марченко Л. С., Моисеев Д. П., Музалевский Е. А., Уварова С. К. Сверхпроводимость твердых растворов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1979, т. 15, № 10, с. 1893—1894.
15. Моисеев Д. П., Уварова С. К. Микроструктура и сверхпроводимость твердых растворов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1981, т. 17, № 9, с. 1685—1688.
16. Cox D. E., Sleight A. W. Mixed-Valent $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$. Structure and Properties vs Temperature. — Acta crystallogr., 1979, vol. B35, p. 1—10.
17. Cox D. E., Sleight A. W. Crystal Structure of $\text{Ba}_2\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{O}_6$. — Solid State Commun., 1976, vol. 19, p. 969—973.
18. Arpe R., Müller-Buschbaum H. Ein Beitrag zur Kristallchemie von BaBiO_3 . — Z. anorg. allg. Chem., 1977, Bd. 434, S. 73—77.
19. Никифоров Л. Г., Климов В. В., Веневцев Ю. Н. Новый висмутсодержащий перовскит и некоторые данные о его свойствах. — Электронная техн. Сер. 14. Материалы, 1969, вып. 1, с. 4—5.
20. Nakamura T., Kose S., Sato T. Paramagnetism and Semiconductivity in a Triclinic Perovskite BaBiO_3 . — J. Phys. Soc. Japan, 1971, vol. 31, N 4, p. 1284.
21. Шуваева Е. Т., Фесенко Е. Г. Синтез и рентгеноструктурное исследование перовскитов BaPbO_3 и SrPbO_3 . — Кристаллография, 1970, т. 15, вып. 2, с. 379—380.
22. Shannon R. D., Bierstedt P. E. Single-Crystal Growth and Electrical Properties of BaPbO_3 . — J. Amer. Cer. Soc., 1970, vol. 53, N 11, p. 635.
23. Шебанов Л. А. Рентгеноструктурное исследование тетрагонально-кубического фазового перехода в сегнетоэлектрических твердых растворах системы $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$. — Учен. зап. Латв. ун-та, 1974, т. 189, с. 150—160.
24. Веневцев Ю. Н., Соловьев С. П., Жданов Г. С. Методика рентгенографического исследования малых искажений кубических элементарных ячеек. — Заводск. лаб., 1961; т. 27, с. 1112—1115.
25. Куприянов М. Ф., Филиппов В. С. Рентгенографическое исследование малых искажений сложных перовскитов. — Кристаллография, 1963, т. 8, вып. 3, с. 356—362.

26. Моисеев Д. П., Уварова С. К., Феннк М. Б. ЭДС Холла и проводимость в сверхпроводящей окисной системе $\text{BaPbO}_3\text{—BaBiO}_3$. — Физ. твердого тела, 1981, т. 23, вып. 8, с. 2347—2351.

27. Ефимов Ю. В. Сверхпроводящие сплавы и соединения. — Итоги науки и техники (Металловедение и термическая обработка), 1980, т. 14, с. 100—141.

Статья поступила 30 декабря 1981 года.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕПЛОвого РАСШИРЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



К. Я. БОРМАН

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Введение

С целью поиска новых электрооптических материалов методом горячего прессования изготовлены керамические образцы твердых растворов системы $(1-x)\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (сокращенно СНС—ЦНС) [1]. В настоящей работе приведены результаты измерения теплового расширения, а также некоторых рентгеноструктурных исследований этих образцов. На основе полученных данных изучена эволюция фазовых переходов (ФП) в зависимости от состава. Следует добавить, что физические свойства данной системы сегнетоэлектрических твердых растворов (СЭТР) до сих пор мало изучены, что, видимо, в большей мере связано с трудностями изготовления образцов [1, 2, 3].

Методика исследований

Тепловое расширение измеряли дифференциальным кварцевым dilatометром с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ см. Получены температурные зависимости теплового расширения $\Delta l(T)$. Математическая обработка кривых $\Delta l(T)$ дает температурную зависимость коэффициента линейного теплового расширения $\alpha(T)$ и позволяет определить характерные параметры ФП [4].

Для экспериментов отбирали качественные образцы с высокой диэлектрической проницаемостью и наименьшим процентным содержанием структуры кубического пирохлора (см. ниже). Коэффициент линейного теплового расширения определяли с точностью до 1%.

Структуру синтезированных образцов исследовали с помощью рентгенодифрактометра ДРОН-1. Количество сегнетоэлектрической фазы со структурой кубического пироклора в исследуемых образцах определяли с точностью $\pm 3\%$ (наличие пироклора в матрице перовскита обнаруживается при количестве первого больше 3%). Параметры решетки элементарной ячейки определены с точностью $\pm 0,0003 \text{ \AA}$ (линейный параметр) и $\pm 0,02$ градуса (угловой параметр). Разброс значений линейных параметров различных образцов одного состава составляет $\pm 0,001 \text{ \AA}$.

Рентгенографический анализ исследуемых образцов

Рентгеноструктурные исследования горячепрессованных образцов твердых растворов показали, что при преобладающих концентрациях СНС поликристаллы в основном имеют структуру перовскита [5—10], однако при увеличении доли ЦНС образование этой структуры затрудняется. Существенно, что даже при изготовлении образцов методом горячего прессования в ЦНС образуется более рыхлая структура кубического пироклора [1, 3]. Перестройка стабильной структуры кубического пироклора в перовскит возможна, если выполнено одно из условий [3, 11, 12], т. е. осуществлено воздействие высокого давления и температуры на керамику в процессе или после обжига, или произошло изменение состава, или обеспечено наличие окислительных добавок. Когда меняется состав твердых растворов, как это было и в нашем случае, следует ожидать увеличение концентрации кубического пироклора при возрастании количества ЦНС.

Наличие структуры пироклора в образцах твердых растворов наблюдалось нами при $x \geq 0,3$. В частности, в образцах с $x=0,3$ и $x=0,4$ количество фазы со структурой пироклора составляет 5% объема. При $x > 0,5$ количество фазы со структурой пироклора резко возрастает и готовые образцы растрескиваются, поэтому при $x > 0,5$ нам не удалось изготовить образцы с преобладающим количеством фазы со структурой перовскита. Поэтому в изучаемых твердых растворах анализ сегнетоэлектрических свойств удается только до $x=0,5$.

Размеры элементарной ячейки с ростом x уменьшаются. Полученные значения с учетом их разброса укладываются на линейной концентрационной зависимости параметра решетки от $4,078 \text{ \AA}$ для СНС [2] до $4,061 \text{ \AA}$ для ЦНС [13] (см. табл.).

В целях более подробного изучения керамического ЦНС предпринята попытка синтезировать твердые растворы, близкие по составу к чистому ЦНС ($x=0,85; 0,95; 1,00$). В этих образцах рентгенографически была обнаружена только структура кубического пироклора.

Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки твердых растворов СНС—ЦНС

Параметры	Концентрация ЦНС, проц.				
	0	10	15	30	40
Линейный параметр элементарной ячейки, Å	4,078	4,076	—	4,075	4,071
Угол ромбоэдрического искажения, град	89,91	—	89,92	89,93	—

Результаты измерения теплового расширения

Тепловое расширение изучено в температурном интервале от -100 до $+500^\circ\text{C}$. На рис. 1 показана зависимость $\alpha(T)$ термически деполяризованных образцов. Более подробно рассмотрим особенности поведения $\alpha(T)$ скандата-ниобата свинца (оно однотипно для составов СЭТР в интервале $0 \leq x \leq 0,5$). При температурах от -190 до 0°C коэффициент линейного теплового расширения характеризуется величиной $\alpha = 2 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$. Выше 0°C , по мере приближения к ФП, наблюдается постепенное уменьшение α . Фазовый переход характеризуется отрицательным скачком спонтанной деформации $\Delta l_{sc}/l$ и выраженным минимумом $\alpha(T)$ при температуре $+94^\circ\text{C}$, глубина которого имеет величину $\alpha_{ан}(T_c) = 11,4 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$. Выход из минимума $\alpha(T)$ в сторону неполярной фазы является достаточно крутым, однако дальнейшее возрастание α в парафазе до величин, характерных для основной кривой теплового расширения, заканчивается лишь при температуре выше 400°C . Последний участок, согласно [14, 15], не следует использовать в дальнейшем при определении термодинамических параметров ФП [4].

В работе [8] предполагается, что СНС в температурной области от 100 до 260°C характеризуется двумя антисегнетоэлектрическими модификациями, однако наши измерения (см. рис. 1) не выявили признаки переходов при 210 и 265°C . На кривой $\alpha(T)$ (см. рис. 1) можно выделить один дополнительный, хотя и очень слабо выраженный минимум в районе $120-150^\circ\text{C}$, природа которого не ясна. Для твердых растворов СНС—ЦНС этот экстремум не обнаружен.

Далее рассмотрим область больших концентраций ЦНС. При $x=0,85$ еще наблюдается слабо выраженный минимум на $\alpha(T)$, а при $x=0,95$ и $x=1,00$ экстремумы, характеризующие ФП, вообще не выявляются. По сравнению с твердыми растворами с $x \leq 0,5$ (в области температур ниже ФП) в случаях больших концентраций ЦНС коэффициент линейного теплового расширения имеет более высокие значения, что характерно для несегнетоэлектрического состояния материала.

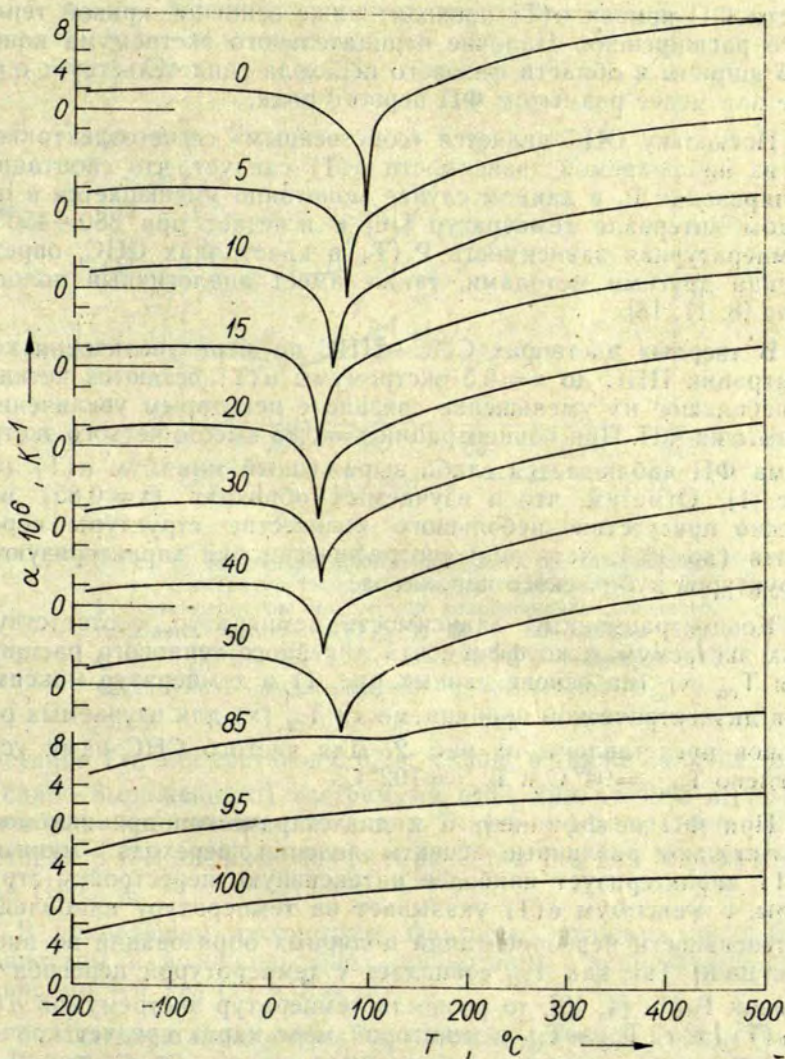


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения α для системы твердых растворов $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ — $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. На кривых указана концентрация $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ в мол. %.

Обсуждение результатов

Сегнетоэлектрическое состояние материала характеризуется изменением спонтанной поляризации в зависимости от температуры и также особой температурной зависимостью коэффициента линейного теплового расширения: в полярной фазе и в об-

ласти ФП кривая $\alpha(T)$ проходит ниже основной кривой теплового расширения. Наличие отрицательного экстремума конечной ширины в области фазового перехода свидетельствует о более или менее размытом ФП первого рода.

Поскольку СНС является «собственным» сегнетоэлектриком, то из наблюдаемой зависимости $\alpha(T)$ следует, что спонтанная поляризация P_s в данном случае монотонно уменьшается в широком интервале температур [16] и исчезает при 380—450° С. Температурная зависимость $P_s(T)$ в кристаллах СНС, определенная другими методами, также имеет аналогичный пологий спад [8, 17, 18].

В твердых растворах СНС—ЦНС по мере увеличения концентрации ЦНС до $x=0,5$ экстремумы $\alpha(T)$ остаются четкими и небольшое их уменьшение связано с некоторым увеличением размытия ФП. При концентрации $x=0,85$ вместо четкого экстремума ФП наблюдается слабо выраженный минимум $\alpha(T)$ (см. рис. 1). Отметим, что в изучаемых образцах ($x=0,85$) возможно присутствие небольшого количества структуры перовскита (до 3%), хотя рентгенографически они характеризуются структурой кубического пироклора.

Концентрационные зависимости температур, соответствующих экстремумам коэффициента линейного теплового расширения $T_{ca}(x)$ (на основе данных рис. 1) и температур максимумов диэлектрической проницаемости $T_{ce}(x)$ для изучаемых растворов представлены на рис. 2. Для чистого СНС нами установлено $T_{ca} = 94^\circ \text{С}$ и $T_{ce} = 102^\circ \text{С}$.

При ФП коэффициент α и диэлектрическая проницаемость ϵ отражают различные аспекты явления перехода: минимум $\alpha(T)$ характеризует наиболее интенсивную перестройку структуры, а максимум $\epsilon(T)$ указывает на температуру наибольшей интенсивности переориентаций полярных образований во внешнем поле. Так как T_{ca} совпадает с температурой перегиба на кривой $P_s(T)$ [4, 19], то разность температур экстремумов $\alpha(T)$ и $\epsilon(T)$, т. е. $T_{ce} - T_{ca}$ в некоторой мере характеризует процесс ФП. Для чистого керамического СНС разность $T_{ce} - T_{ca}$ равна 8° С, а по данным работы [20] для монокристаллов СНС T_{ce} выше температуры перегиба на кривой зависимости $P_s(T)$ — на 22° С. Для растворов СНС—ЦНС (рис. 2) разность $T_{ce} - T_{ca}$ достигает 30° С. Для сравнения укажем, что в титанате бария эта величина порядка 2° С [4]. Отметим, что мелкозернистое микродоменное строение керамики обычно вызывает увеличение $T_{ce} - T_{ca}$.

Температура T_{ca} в исследованных нами керамических образцах имеет минимум при 15—20 мол. % концентрации ЦНС. Воз-

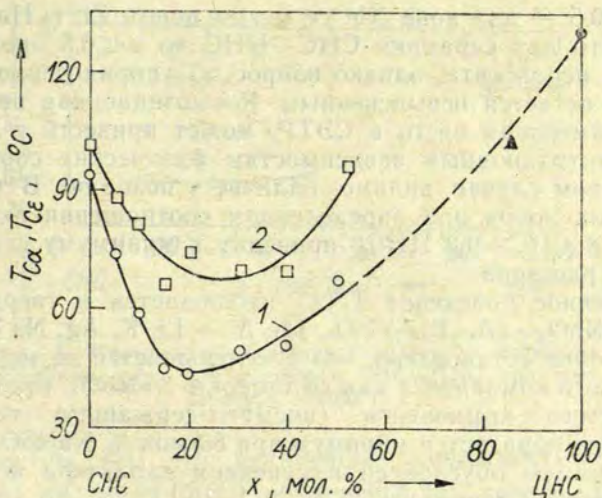


Рис. 2. Концентрационные зависимости характерных температур твердых растворов СНС—ЦНС. 1 — температуры минимумов коэффициента линейного теплового расширения (T_{ca}); ● — по данным [21]; ▲ — T_{ca} для состава с $x=0,85$; 2 — температуры максимумов диэлектрической проницаемости (T_{ce}).

растание T_{ca} для составов с $0,2 < x \leq 0,5$, а также наличие (хотя и слабо выраженного) экстремума $\alpha(T)$ при $x=0,85$ представляет возможность экстраполяции $T_{ca}(x)$ к температуре 131°C , которая в [21] зафиксирована в качестве T_{ca} для монокристаллов ЦНС.

В дальнейшем рассмотрим факторы, которые могут быть причастны к возникновению немонотонных концентрационных зависимостей $T_{ca}(x)$ и $T_{ce}(x)$.

1. Исходные компоненты изучаемых растворов $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ и $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ являются сегнетоэлектриками сложного состава и их твердые растворы должны образовывать кристаллическую решетку, в которой позицию В занимают три сорта ионов различной валентности (Sc^{3+} , Zn^{2+} , Nb^{5+}) и с различными ионными радиусами: $R_1=0,73 \text{ \AA}$ (Sc^{3+}); $R_1=0,745 \text{ \AA}$ (Zn^{2+}); $R_1=0,64 \text{ \AA}$ (Nb^{5+}) [22]. Образование твердых растворов подобных соединений (замена $\text{V}'_{1/2}\text{V}''_{1/2}$ на $\text{V}'_{1/3}\text{V}'''_{2/3}$) изучено, например, в [23] и показано, что в одной области концентраций образуется упорядоченная структура перовскита, в другой — неупорядоченная. Важно, что в растворах СНС—ЦНС до $x=0,5$ преимущественно один ион Nb^{5+} комбинируется с одним ионом Sc^{3+} ,

а при $x > 0,5$ — два иона Nb^{5+} с одним ионом Zn^{2+} . Нами установлено, что для керамики СНС—ЦНС до $x \leq 0,5$ преобладает структура перовскита, однако вопрос об упорядоченности этой структуры остается невыясненным. Композиционная неупорядоченность, имеющая место в СЭТР, может привести к нелинейным концентрационным зависимостям физических свойств [24, 25]. В данном случае, видимо, наличие в позициях В трех разновалентных ионов при определенном соотношении их концентраций (0,8 СНС—0,2 ЦНС) приводит к минимуму сегнетостабильности раствора.

Аналогичное поведение $T_c(x)$ наблюдается в твердых растворах $NaNbO_3-(A_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$, где А — Li, К, Ag, Na [26]. Для этих растворов установлено, что T_c уменьшается по мере увеличения второго компонента как со стороны $NaNbO_3$, так и со стороны другого компонента (висмутсодержащего титаната). В результате образуется минимум при 80 мол. % $NaNbO_3$. В этом случае минимум обусловлен изменением характера искажений кристаллической решетки.

2. Вакансии и искажения в подрешетке А, в основном определяемые улетучиванием РbО при синтезе и горячем прессовании образцов, также могут быть причиной разброса параметров ФП, измеряемых на разных образцах одного состава. В этой связи нами проведено экспериментальное изучение образцов СНС, имеющих дефицит свинца. Например, при изготовлении образцов с дефицитом свинца на 1 % по сравнению с образцами со стехиометрическим составом, величина термодинамических параметров фазового перехода убывает (см. табл. 2).

Таблица 2

Изменение параметров фазового перехода при уменьшении содержания свинца в образцах СНС

Параметры	Чистый СНС	СНС с дефицитом Рb на 1%
Температура экстремума ФП T_{ca}	94° С	63° С
Скачок спонтанной деформации $\Delta l_{sc}/l$	$0,85 \cdot 10^{-4}$	$0,65 \cdot 10^{-4}$
Глубина экстремума $\alpha_{an}(T_c)$	$11,4 \cdot 10^{-6}$ град ⁻¹	$4,7 \cdot 10^{-6}$ град ⁻¹
Теплота перехода Q_c	21 кал·моль ⁻¹	15 кал·моль ⁻¹

В твердых растворах СНС—ЦНС параметры $T_{ca}(x)$ и $T_{ce}(x)$ для образцов до $x = 15-20$ мол. % уменьшаются (по мере увеличения доли ЦНС), однако другие параметры (скачок спонтанной деформации $\Delta l_{sc}/l(x)$ и теплота перехода $Q_c(x)$) в этой области концентраций не характеризуются такой тенденцией. Так как улетучивание свинца сильно уменьшает все термодинамиче-

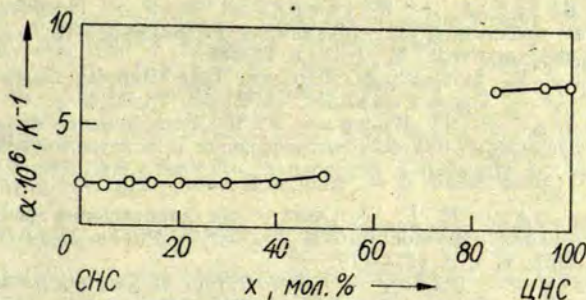


Рис. 3. Изотерма коэффициента линейного теплового расширения $\alpha(x)$ для растворов СНС—ЦНС при температуре -100°C .

ские параметры ФП, то нелинейные зависимости $T_{ca}(x)$ и $T_{ce}(x)$ вряд ли могут быть объяснены на основе дефицита свинца, т. е. образования вакансий в подрешетке А.

3. Изотерма коэффициента линейного теплового расширения $\alpha(x)$ при температуре -100°C (рис. 3) показывает, что образцы со структурой перовскита имеют $\alpha \approx 2 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$, а структура пирохлора характеризуется $\alpha \approx 7 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$. Различия между $\alpha(x)$ для образцов с неполярной структурой кубического пирохлора и $\alpha(x)$ для образцов СЭТР в полярной фазе со структурой перовскита (см. рис. 3) связаны с температурной зависимостью спонтанной поляризации, так как уменьшение $P_s(T)$ вызывает уменьшение $\alpha(T)$ [16]. Как показывает изотерма $\alpha(x)$ до $x=0,5$, небольшое количество ячеек со структурой пирохлора (до 5%) не оказывает заметного влияния на тепловое расширение основной перовскитовой решетки образца. Как отмечено выше, в образцах СЭТР при концентрациях компонентов $x=15-20$ мол. % ЦНС структура кубического пирохлора рентгенографически не обнаружена (т. е. ее объем меньше 3%). Таким образом, наличие небольшого количества ячеек со структурой пирохлора не может быть серьезной причиной, вызывающей образование минимума на зависимостях $T_{ca}(x)$ и $T_{ce}(x)$.

В заключение автор выражает благодарность М. К. Антоновой за синтез образцов, И. В. Бранте за рентгеноструктурные измерения и В. Я. Фрицбергу за ценные замечания при подготовке рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дамбекалне М. Я. Синтез и исследование свойств твердых растворов $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3-\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. — В кн.: Неорганические стекла, покрытия и материалы. Рига, 1981, с. 138—146.

2. Штернберг А. Р., Бруверис И. Э. и др. Получение и физические свойства прозрачной сегнетокерамики $Pb(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$. — В кн.: Физика и химия твердого тела. М., 1978, с. 75—86.
3. Matsuo Y. Synthesis of Perovskite-Type Complex Oxide Compound $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. — *Yogyo-Kyokai-Shi*, 1970, vol. 78, N 2, p. 14—26.
4. Фрицберг В. Я., Борман К. Я. Исследование спонтанной деформации и поляризации при фазовых переходах в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита. — Учен. зап. Латв. ун-та, 1974, т. 189, с. 99—149.
5. Исмаилзаде И. Г. Результаты предварительного рентгенографического исследования образцов $Pb(Nb_{0,5}Sc_{0,5})O_3$ и $Pb(Ta_{0,5}Sc_{0,5})O_3$. — Кристаллография, 1959, т. 4, с. 417—419.
6. Galasso F., Darby W. Preparation of Single Crystals of Complex Perovskite Ferroelectric and Semiconduction Compounds. — *Inorg. Chem.*, 1965, vol. 4, N 1, p. 71—73.
7. Фесенко Е. Г., Григорьева Е. А., Данцигер А. Я. и др. Синтез и исследование монокристаллов $PbNb_{1/2}Sc_{1/2}O_3$. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1970, т. 34, № 12, с. 2570—2571.
8. Кочетков В. В., Чечкин В. В., Веневцев Ю. Н. Исследование системы твердых растворов $PbZrO_3$ — $PbSc_{0,5}Nb_{0,5}O_3$. — В кн.: Физика и химия твердого тела. М., 1978, с. 67—75.
9. Турик А. В., Шевченко Н. Б., Куприянов М. Ф., Зайцев С. М. Диэлектрические свойства монокристаллов $PbSc_{0,5}Nb_{0,5}O_3$. — Физ. твердого тела, 1979, т. 21, № 8, с. 2484—2487.
10. Stenger C. G., Burggraaf A. J. Order-Disorder Reactions in the Ferroelectric Perovskites $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ and $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$. — *Phys. status solidi*, a, 1980, vol. 61, N 1, p. 275—285; *Phys. status solidi*, a, 1980, vol. 61, p. 653—664.
11. Никифоров Л. Г. Предсказание соединений с электрическим и магнитным упорядочением. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1979, т. 15, № 3, с. 479—482.
12. Урбанович С. И., Олехнович Н. М., Никифоров Л. Г. Влияние окислительных добавок на условия получения перовскита Pb_2GaTaO_6 . — Тезисы конф. «Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов», 12—14 ноября 1981. М., 1981, с. 77—78.
13. Yokomizo Y., Takahashi T., Nomura S. Ferroelectric Properties of $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1970, vol. 28, N 5, p. 1278—1284.
14. Борман К. Я., Земмере М. И. Определение параметров сегнетоэлектрических фазовых переходов в твердых растворах ЦТСЛ х/65/35 на основе измерения теплового расширения. — В кн.: Сегнетоэлектрические фазовые переходы. Рига, 1978, с. 65—72.
15. Штернберг А. Р., Фрицберг В. Я., Борман К. Я. и др. Комплексное исследование особенностей структуры и фазовых переходов в ЦТСЛ состава х/65/35. — В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика. Рига, 1977, с. 138—176.
16. Борман К. Я., Фрицберг В. Я. Температурные и концентрационные зависимости теплоемкости твердых растворов $(Ba, Sr)TiO_3$. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1975, т. 39, № 6, с. 1336—1339.
17. Tenney V. J., Hang K. W., Novak R. E. Ferroelectric and Structural Properties of the $Pb(Sc_{1-x}Nb_{1/2})_{1-x}Ti_xO_3$ System. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1958, vol. 51, N 12, p. 671—674.
18. Русскова Е. С., Белоус А. Г., Веневцев Ю. Н. Атомный механизм и характер фазовых переходов Pb_2ScNbO_6 . — В кн.: 11-е Всесоюз. совещание по применению рентгеновских лучей для исследования материалов. Тезисы докладов. Звенигород, 1976, с. 99—100.
19. 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.

20. Раевский И. П., Малицкая М. А., Попов Ю. М. и др. Электрические и фотоэлектрические свойства монокристаллов Pb_2ScNbO_6 . — Физ. твердого тела, 1980, т. 22, № 11, с. 3496—3498.

21. Kuwata J., Uchino K., Nomura S. Diffuse Phase Transition in Lead Zinc Niobate. — Ferroelectrics, 1979, vol. 22, N 3/4, p. 863—867.

22. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. — Acta Crystallogr., 1969, vol. B 25, p. 925—946.

23. Amin A., Newnham R. E. etc. — Ordering in $Pb(Mg_{1/3} \cdot Nb_{2/3})O_3$ — $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ Solid Solutions. — J. Solid State Chem., 1980, vol. 35, p. 267—271.

24. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. М., 1969. 420 с.

25. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М., 1969. 654 с.

25. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. — М., 1969. 654 с. висмутсодержащие титанаты с высокими температурами Кюри. — Тезисы конф. «Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов», 12—14 ноября 1981. М., 1981, с. 62.

Статья поступила 26 мая 1982 года.

ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Э. Х. БИРКС, В. Я. ФРИЦБЕРГ

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Введение

Электрокалорический эффект (ЭКЭ) заключается в изменении энтропии системы при наложении или снятии электрического поля. Электрокалорическим эффектом обладают все вещества, имеющие зависящую от температуры поляризацию, однако эффект наиболее выражен в сегнетоэлектриках. Поэтому подавляющее большинство исследований ЭКЭ проведено на диэлектриках этого класса.

Существование ЭКЭ в сегнетоэлектриках впервые было показано на кристалле сегнетовой соли уже в 1930 году [1], однако дальнейшее развитие исследования получили лишь в начале 60-х годов, в основном благодаря идее создания на основе ЭКЭ охлаждающих установок при гелиевых температурах [2]. Исследования ряда сегнетоэлектриков со структурой перовскита все же показали, что величина эффекта слишком мала, чтобы иметь практический смысл в рамках интересов того времени [3, 4].

В период с 1963 по 1971 год был развит метод определения поляризационных характеристик сегнетоэлектриков на основе сопоставления данных, полученных совместным исследованием ЭКЭ и петель гистерезиса. Такой подход позволил уточнить температурные зависимости спонтанной поляризации в области фазового перехода ряда кристаллов [5—9], что в отдельных случаях было весьма существенно [9].

Новый подъем в изучении ЭКЭ в сегнетоэлектриках, вызванный острой необходимостью решения ряда прикладных задач, наметился в середине 70-х годов. К таким задачам относится создание в температурном интервале от 4 до 15 К надежных охлаждающих установок, необходимых для развития техники

сверхпроводящих устройств [10]. Это стало основой для развития исследований ЭКЭ при гелиевых температурах [11, 12].

Другое направление связано с созданием малогабаритных преобразователей тепловой энергии в электрическую. По предварительным оценкам [13], такие на основе ЭКЭ работающие преобразователи, хотя и имеют невысокий к. п. д., характеризуются сравнительно большим отношением произведенной электрической мощности к объему и массе преобразователя. Это явилось стимулом для проведения исследований ЭКЭ при температурах, превышающих комнатную [14, 15]. В настоящее время актуальность этих прикладных задач не только не утеряна, но еще больше возросла*. Поэтому наблюдается дальнейшее интенсивное развитие исследований ЭКЭ в сегнетоэлектрических материалах.

Термодинамическое описание ЭКЭ

Термодинамическое описание ЭКЭ проведено рядом авторов [5, 8, 9, 11, 14, 16—18]. Имеется несколько различных способов получения основных уравнений ЭКЭ, они полностью эквивалентны и, разумеется, приводят к одним и тем же результатам. Следуя описанию ЭКЭ [16] и записывая энтропию S как функцию температуры T и электрического поля E , имеем

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E dT + \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T dE. \quad (1)$$

Учитывая, что $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$ и $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E = \left(-\frac{C_E}{T}\right)$ при условии адиабатичности ($dS=0$), приходим к выражению

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_S = -\frac{T}{C_E} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E. \quad (2)$$

Если в качестве независимых переменных в выражении S выбрать поляризацию P и T , после аналогичных преобразований находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P. \quad (3)$$

Выражения (2) и (3) являются основными уравнениями ЭКЭ, но они интерпретируемы не просто, поскольку заданы в дифференциальной форме. Однако сразу можно заметить, что производная $\frac{dT}{dE}$ пропорциональна пирозлектрическому коэффициенту и поэтому должна увеличиваться по мере приближения к сегнетоэлектрическому фазовому переходу (ФП).

* Рез И. С. Современные тенденции в разработке и применениях сегнето- и пьезоэлектриков. — См. наст. сб.

Целесообразно записать (2) и (3) в интегральной форме, учитывая малость изменения температуры и полагая $C \neq f(E)$. Для (2) получаем

$$\Delta T = -\frac{T}{C_E} \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE. \quad (4)$$

Таким образом, ΔT пропорциональна интегральной по полю величине пьроэлектрического коэффициента. Аналогичным образом из (3) получаем

$$\Delta T = \frac{T}{C_P} \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P dP. \quad (5)$$

Для того, чтобы получить зависимости $\Delta T(P)$ и $\Delta T(E)$ в явном виде, воспользуемся теорией Гинзбурга—Девоншира [16]. В таком случае для термодинамического потенциала в области ФП первого рода имеем разложение по степеням поляризации:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6, \quad (6)$$

где Φ_0 — не зависящая от поляризации часть потенциала, $\alpha = \alpha_0(T - T_c)$, $\beta = -\beta_0(T - T_0)$, а коэффициенты α_0 , β_0 , γ не зависят от температуры. Дифференцирование по P дает связь $E(P)$:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = E = \alpha_0(T - T_c)P - \beta_0(T - T_0)P^3 + \gamma P^5. \quad (7)$$

Для более простого случая ФП второго рода принимается $\beta = \text{const}$, $\gamma = 0$. Поэтому, используя (7), из (5) нетрудно найти $\Delta T(P)$:

$$\Delta T = \frac{\alpha_0 T}{C_P} \int_{P_0}^P P dP = 2\pi \frac{T}{C_P C_W} (P^2 - P_0^2), \quad (8)$$

где α_0 заменен на $C_W = 4\pi/\alpha_0$, т. е. константу Кюри—Вейсса. Итак, для ФП второго рода интегральная форма уравнения ЭКЭ имеет весьма простой вид (8). В случае ФП первого рода появится более сложная зависимость $\Delta T(P)$.

Для получения в явном виде $\Delta T(E)$ воспользуемся обратным разложением $P(E)$ [19], найденным на основе (6). В общем случае имеем

$$P = P_S + AE + BE^3 + CE^5. \quad (9)$$

Здесь все коэффициенты при E в степенях температурно-зависимы, производная $\frac{dP}{dT}$ зависит от E и, следовательно, $\Delta T(E)$ уже не имеет простой формы. Вклад высших степеней E в ΔT увеличивается по мере приближения к ФП. Наглядно это иллюстрируется на рис. 1, на котором даны экспериментальные зависимости $P(T)$ при различных величинах E для BaTiO_3 [20] с четко выраженным ФП первого рода. Как видно, под действием поля происходит сдвиг и размытие ФП и наблюдается сложная зависимость $P(E)$, которую учесть аналитически не удается [15].

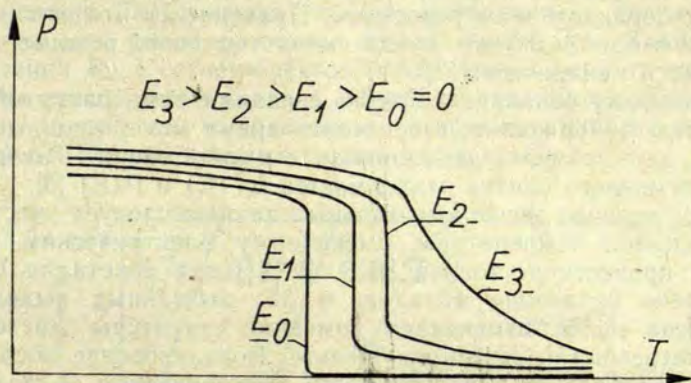


Рис. 1. Зависимости полной поляризации кристалла от температуры при приложении внешнего электрического поля в случае фазового перехода первого рода [20].

В параэлектрической фазе род ФП не играет роли: во всех сегнетоэлектриках соблюдается действие закона Кюри—Вейсса. Поэтому, если E и P равны нулю, то из (9) следует

$$\Delta T = \frac{1}{8\pi} \cdot \frac{C_W}{C_E} \cdot \frac{E^2}{(T - T_c)^2} \quad (10)$$

Особенности методики экспериментального изучения ЭКЭ

Экспериментальное изучение ЭКЭ основано на определении изменения температуры образца в результате изменения величины внешнего электрического поля при соблюдении адиабатичности в процессе измерения. Поэтому экспериментальные установки должны содержать по меньшей мере два канала — для подачи электрического поля и для измерения температуры. Последний должен быть малоинерционным и обладать малой теплоемкостью в части, имеющей непосредственный тепловой контакт с образцом. Температура обычно измеряется термопарой,

реже термосопротивлением [9]. Чувствительность определения температуры разные авторы указывают в пределах от 10^{-3} до 10^{-5}°C .

Условие адиабатичности, с одной стороны, сводится к тому, чтобы время определения разности ΔT (которое определяется временем нагрева термопары) было намного меньше времени релаксации к тепловому равновесию системы — образец и окружающая среда. С другой стороны, чрезмерное улучшение адиабатичности может привести к неоправданному увеличению затрат времени для изменения и тем более для стабилизации температуры. В этом случае наиболее последовательным решением было бы осуществление возможности прервать тепловой контакт между образцом и нагревателем. Практически это реализовано только в одном случае, когда смена теплового режима осуществлялась механически [3].

Поскольку величина ΔT тесно связана с температурной зависимостью поляризации, в последнее время измерительные установки, как правило, дополняются схемой Сойера—Тауэра для одновременного снятия зависимостей $\Delta T(E)$ и $P(E)$ [5].

При анализе экспериментальных данных следует учесть, что к изменению температуры, вызванному электрическим полем, может привести не только ЭКЭ. В [21] для кристалла LiNbO_3 проведено сравнение вкладов в ΔT , вызванных выделением джоулева тепла, изменением доменной структуры (гистерезисным нагревом) и эффектом Пельте. Возникновение последнего возможно в случае неидентичности приконтактных областей образца. Оценка, проведенная для LiNbO_3 , все же показала, что в случае малой электропроводности эффектом Пельте можно пренебречь.

Перечисленные выше вклады в ΔT в принципе можно отделить от вклада, обусловленного ЭКЭ, учитывая особенности временного и полевого изменения последнего. В частности, отличительным свойством ЭКЭ является быстрота изменения температуры образца (как отклик на изменение величины поля), которая определяется быстротой установления индуцированной поляризации. Следует учитывать также обратимый характер явления при смене знака ΔE .

ЭКЭ в сегнетоэлектриках с фазовым переходом типа порядок—беспорядок

Изучение ЭКЭ ряда кристаллов с ФП типа порядок—беспорядок проведено главным образом с целью уточнения зависимости $P(T)$, а также сопоставления полученных результатов с теорией Гинзбурга—Девоншира. В рамках этой теории для ФП второго рода, согласно (8), ΔT меняется пропорционально квадрату поляризации. Снимая одновременно зависимости $\Delta T(E)$ и

$P(E)$ и проводя экстраполяцию прямого участка $\Delta T(P^2)$ к $\Delta T = 0$, мы тем самым определяем квадрат поляризации в отсутствие электрического поля, т. е. спонтанной поляризации (P_S^2). Отметим, что такой способ определения P_S особенно полезен в области ФП, где прямое установление P_S по петлям гистерезиса не является надежным из-за высокой нелинейности поляризации. Наоборот, точность определения P_S на основе ЭКЭ уменьшается при удалении от ФП вследствие увеличения вклада гистерезисных эффектов.

Впервые такое определение $P_S(T)$ осуществлено для кристалла сегнетовой соли [5]. Было установлено четкое выполнение (8) в области обоих ФП (рис. 2). Построенная по этим данным зависимость $P_S(T)$ имела хорошее совпадение с результатами, полученными ранее на основе петель гистерезиса. Точность определения P_S в сегнетоэлектрической фазе вдали от точек ФП уменьшалась из-за вклада в ΔT ориентационных процессов доменов, приводящих к появлению нелинейного участка в зависимости $\Delta T(P^2)$ при малых значениях P (рис. 2).

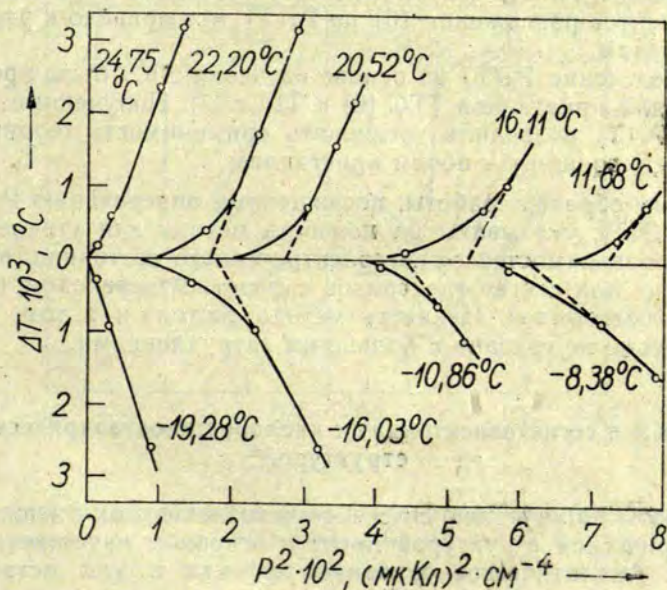


Рис. 2. Зависимость изменения температуры от квадрата поляризации для кристалла сегнетовой соли [5].

Аналогичные исследования кристаллов KN_2PO_4 [8] также привели к совпадению зависимости $P_S(T)$ с данными, полученными на основе петель гистерезиса. Однако способ проведенного далее прямого расчета коэффициентов разложения (6), осно-

ванных на сопоставлении ΔT и ΔP в районе насыщения петли гистерезиса, не надежен из-за трудностей, связанных с определением малой величины ΔP . Очевидно, по этой причине результаты не удастся описать в рамках теории Гинзбурга—Девоншира. Экспериментальные результаты в параэлектрической фазе подчиняются зависимости $\Delta T \sim E^2$. Это указывает на малость высших членов в (9) и представляет возможность определить значение C_W . Однако значения C_W зависят от температуры, что в [8] объясняется неточным подбором значений теплоемкости, необходимых при расчете C_W .

Для уточнения зависимости $P_S(T)$ кристалла KN_2PO_4 в области ФП были проведены измерения ЭКЭ в узком температурном интервале $T_c - 1^\circ\text{C} \leq T \leq T_c$ [9]. Сопоставление зависимостей $P_S(T)$ с данными по исследованию петель гистерезиса показало: из последних следуют заниженные значения P_S , и это привело к ошибочному выводу, что P_S при ФП изменяется непрерывно. Напротив, полученные при исследовании ЭКЭ зависимости $P_S(T)$ позволили установить скачок P_S при ФП [9]. В последней работе в отличие от [8] проведено определение коэффициентов разложения (6) по $P_S(T)$, что привело к разумным результатам.

Определение $P_S(T)$ на основе изучения ЭКЭ было проведено также для кристаллов ТГС [6] и ТГСс [7]. Полученные зависимости $P_S(T)$ позволили установить применимость теории Гинзбурга—Девоншира к обоим кристаллам.

Таким образом, работы, посвященные определению $P_S(T)$ на основе ЭКЭ, указывают на ценность метода для уточнения основных зависимостей сегнетоэлектрического состояния, по крайней мере, для сегнетоэлектриков с фазовым переходом типа порядок—беспорядок. Ценность метода состоит и в том, что его применение не связано с большими затруднениями.

ЭКЭ в сегнетоэлектриках с кислородно-октаэдрической структурой*

Работы по изучению ЭКЭ в сегнетоэлектриках с кислородно-октаэдрической структурой несут в основном качественный характер. Аналитическое описание эффекта в них остается на уровне выражений (4) и (5).

Об измерении ЭКЭ поликристаллического BaTiO_3 сообщается в [22]. Было установлено наличие острого максимума на зависимости $\Delta T(T)$ (максимальное значение $\Delta T \sim 0,4^\circ\text{C}$ при $E = 7,5$ кВ/см) при температуре несколько ниже температуры

* Изучение ЭКЭ при гелиевых температурах в связи с рядом особенностей будет рассмотрено отдельно.

максимума диэлектрической проницаемости, которая в отличие от последней не смещалась при изменении амплитуды E . Изменения, проведенные при температурах ниже комнатной, имели плохую воспроизводимость, что в работе объясняется гистерезисными эффектами и старением материала.

Исследование ЭКЭ в кристалле LiNbO_3 описано в [21]. При комнатной температуре зависимость $\Delta T(E)$ ведет себя линейно до полей порядка 10 кВ/см , когда начинаются необратимые процессы, связанные с изменением доменной структуры кристалла. Поскольку температура ФП у LiNbO_3 высока ($T_c \sim 1200^\circ\text{C}$), то $(\frac{\partial P}{\partial T})_E$ и, следовательно, ΔT при комнатной температуре имеют низкую величину ($\Delta T \sim 4 \cdot 10^{-3}^\circ\text{C}$ при $E = 10 \text{ кВ/см}$). При повышении температуры увеличивается электропроводность кристалла, что приводит к повышению вклада в ΔT процессов, обусловленных выделением джоулева тепла. При температурах выше 40°C это нежелательное явление становится определяющим.

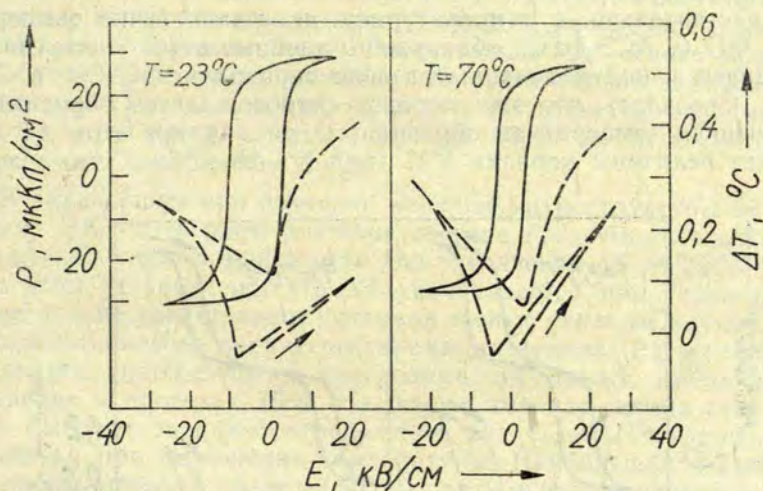


Рис. 3. $\Delta T(E)$ (прерывистая линия) и петли гистерезиса P (сплошная линия) для твердого раствора $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,43}\text{Sn}_{0,43}\text{Ti}_{0,14})\text{O}_3$ при 23°C и при 70°C [23].

Изучение ЭКЭ в ряде твердых растворов со структурой перовскита, имеющих различный характер поляризации, проведено в [23]. Так, в твердом растворе $0,71(\text{PbZrO}_3) - 0,29(\text{BaTiO}_3)$ с почти отсутствующей остаточной поляризацией была определена полевая зависимость ЭКЭ, имеющая выраженный нелинейный характер. Экспериментальные и рассчитанные на основе $P(E)$ значения $\Delta T(E)$ имели расхождение в пределах 12% . Раствор $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,43}\text{Sn}_{0,43}\text{Ti}_{0,14})\text{O}_3$, напротив, обладает большой

прямоугольностью петли гистерезиса и приближенно можно полагать, что $\frac{dP}{dT}$ не зависит от E — это подтверждается линейностью $\Delta T(E)$ (рис. 3). В этом случае было проведено сравнение экспериментально определенной температурной зависимости $\Delta T(T)$ с зависимостью, рассчитанной на основе поляризационных измерений. Результаты совпали в пределах 2%.

Очевидно, наибольший интерес представляют результаты, полученные при изучении ЭКЭ в твердом растворе $Pb(Zr_{0,455}Sn_{0,455}Ti_{0,09})O_3$, обладающем при $T \sim 40^\circ C$ ФП между сегнетоэлектрической (СЭ) и антисегнетоэлектрической (АСЭ) фазами [22]. Ниже этой температуры (в СЭ-фазе) зависимость $\Delta T(E)$ линейна и величина эффекта того же порядка, что и в случае $Pb(Zr_{0,43}Sn_{0,43}Ti_{0,14})O_3$. Однако при подходе к ФП в зависимостях $\Delta T(E)$ начинают проявляться впадины, соответствующие участкам переполяризации на петлях гистерезиса, причем глубина их увеличивается по мере приближения к ФП. В [23] это объясняется фазовым переходом через АСЭ-состояние при переполяризации.

Действительно, в температурном интервале выше температуры ФП (в АСЭ-фазе) обнаружены двойные петли гистерезиса, связанные с индуцированным в поле переходом из АСЭ- в СЭ-фазу. Оказалось, что этот переход сопровождается обратимым изменением температуры образца (см. рис. 4), при этом ΔT достигает величины порядка $1^\circ C$ (при $E \sim 20$ кВ/см), что значи-

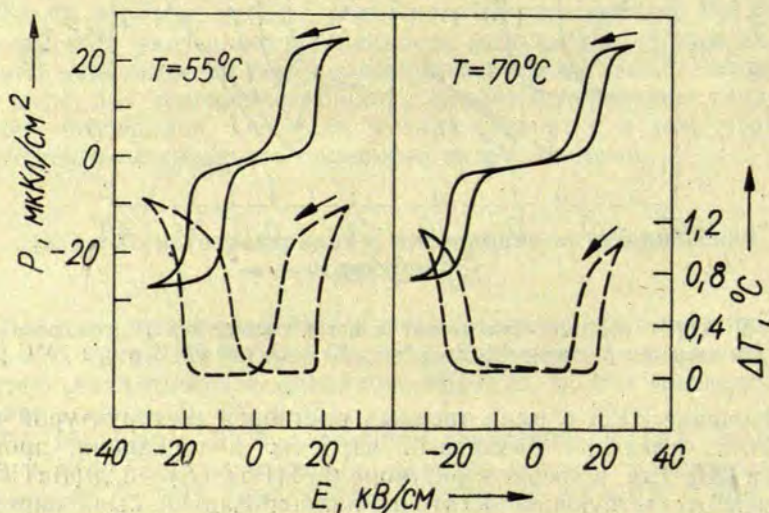


Рис. 4. $\Delta T(E)$ и петли гистерезиса при индуцированном фазовом переходе из АСЭ-фазы в СЭ-фазу для твердого раствора состава $Pb(Zr_{0,455}Sn_{0,455}Ti_{0,09})O_3$ при $55^\circ C$ и при $70^\circ C$ [23].

тельно больше ЭКЭ в ранее исследованных материалах. Характер изменения $\Delta T(E)$ также резко отличается от аналогичных зависимостей других сегнетоэлектриков: наблюдается резкое изменение температуры образца именно при индуцированном ФП (при этом $\Delta T > 0$ в случае ФП из АСЭ- в СЭ-фазу и $\Delta T < 0$ при обратном переходе).

В последнее время эти исследования получили дальнейшее развитие в связи с необходимостью создания материалов с высокими значениями ΔT для преобразователей энергии [13]. Проведенные исследования [14] позволили обнаружить состав $Pb_{0,99}Nb_{0,02}(Zr_{0,68}Sn_{0,25}Ti_{0,07})_{0,98}O_3$, имеющий при температурах несколько выше ФП ($T_c = 148^\circ C$) величину $\Delta T \sim 2^\circ C$ ($E = 20$ кВ/см). Кроме того, было установлено, что выше ФП $\Delta T \sim P^2$, а ниже ФП $\Delta T(P)$ имеет более сложную форму, напоминающую зависимость $\Delta T(P)$, полученную для $Pb(Zr_{0,455}Sn_{0,455} \cdot Ti_{0,09})O_3$ при температурах несколько ниже температуры ФП. Вид петель гистерезиса при $T > T_c$ указывает на индуцированный полем ФП из параэлектрической в СЭ-фазу. Рассчитанные из петель гистерезиса величины ΔT до 20% расходятся с экспериментально определенными. Рассчитанная на основе модели Гинзбурга—Девоншира величина ΔT имеет сильно заниженное значение ($\Delta T = 1,2^\circ C$), что, очевидно, объясняется неприменимостью этой теории для описания ФП, наблюдаемого в $Pb_{0,99}Nb_{0,02}(Zr_{0,68}Sn_{0,25}Ti_{0,07})_{0,98}O_3$.

В дальнейшем при изучении влияния микроструктуры на величину ЭКЭ в твердом растворе состава $Pb_{0,93}Nb_{0,02}(Zr_{0,75}Sn_{0,20} \cdot Ti_{0,05})_{0,98}O_3$ удалось найти пути для увеличения ΔT до $2,6^\circ C$ [15]. При этом установлено, что ΔT увеличивается при укрупнении зерен, что не удивительно, учитывая тесную связь между ЭКЭ и поляризационными характеристиками материала. Рассчитанные по петлям гистерезиса и измеренные ΔT также имели расхождение в пределах 15%. На основе анализа петель гистерезиса было установлено чередование фаз СЭ→АСЭ→параэлектрическая при повышении температуры. Наибольшая величина ΔT наблюдалась в области ФП из антисегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу ($\sim 160^\circ C$, определенного при малых значениях E).

Таким образом, твердые растворы типа $Pb(Sn_xZr_{1-x-y}Ti_y)O_3$, легированные ниобием, в области ФП обладают ярко выраженным ЭКЭ, достаточным для решения прикладных задач. Можно предположить, что большая величина ЭКЭ в этом случае связана с большой индуцированной поляризацией. Это может реализоваться в случае, если при реполяризации при некотором значении E (не обязательно $E = 0$) появляется фаза с $P = 0$.

Итак, перспективным для получения больших значений ЭКЭ является случай индуцированных ФП. К сожалению, в настоящее время отсутствуют данные об ЭКЭ при индуцированных ФП

в других системах, обладающих кислородно-октаэдрической структурой.

Особенности ЭКЭ при низких температурах

Интерес к изучению ЭКЭ при низких температурах обусловлен необходимостью создания надежных охлаждающих установок, работающих в температурном интервале 4—15 К [10]. Естественно, критерием выбора подходящих материалов для таких установок является большая величина $\frac{dP}{dT}$ в рабочем интервале температур. Поэтому сегнетоэлектрики с фазовым переходом типа порядок—беспорядок около 100 К и выше не пригодны для этого, и главное внимание уделяется сегнетоэлектрикам кислородно-октаэдрической структуры.

Особенности ЭКЭ при гелиевых температурах определяются характером поляризации и теплоемкости по мере приближения температуры к нулю. Согласно теории теплоемкости Дебая, при низких температурах теплоемкость $C \sim T^3$. Однако неоднократные исследования веществ со структурой перовскита, проведенные при гелиевых температурах, показали [24, 25], что уменьшение C по мере приближения температуры к нулю происходит медленнее и для описания $C(T)$ при гелиевых температурах следует учитывать дополнительный член

$$C = aT^3 + bT^{3/2}. \quad (12)$$

В результате увеличение ΔT из-за уменьшения C (при $T \rightarrow 0$) происходит медленнее, чем это предсказывает теория Дебая. Однако ряд экспериментальных данных о зависимости $\varepsilon(T)$ при гелиевых температурах показал [26—28], что $\varepsilon(T)$ (и, соответственно, $P(T)$) в этом температурном интервале не подчиняется теории Гинзбурга—Девоншира, а описывается более сложной температурной зависимостью типа

$$\varepsilon = A + \frac{B}{1/2T_1 \operatorname{cth} \frac{T_1}{2T} - T_0}; \quad (T_0, T_1 — \text{константы}), \quad (13)$$

полученной впервые на основе грубой квантово-механической модели [29]. Она приводит к выводу, что $\frac{dP}{dT} \rightarrow 0$, если $T \rightarrow 0$ К. Выражения (12) и (13) показывают, что в общем случае следует ожидать немонотонный характер изменения $\Delta T(T)$.

В ряде экспериментальных работ наблюдалось резкое увеличение ε (и, следовательно, большая величина $\frac{d\varepsilon}{dT}$) в SrTiO_3 и KTaO_3 при низких температурах [10, 12]. Это послужило основой для прямых исследований ЭКЭ в этих виртуальных сегнетоэлектриках. Такие опыты проведены на керамических образцах

SrTiO_3 и CdTiO_3 в температурном интервале от 17 до 78 К [2]. Действительно, в обоих веществах вплоть до 17 К наблюдается увеличение ΔT , хотя по абсолютной величине эффект мал ($\Delta T \sim 6 \cdot 10^{-2}$ К для SrTiO_3 и $\Delta T \sim 2 \cdot 10^{-2}$ К для CdTiO_3 при $E = 8$ кВ/см). Однако при исследовании монокристаллов SrTiO_3 обнаружен спад ΔT в случаях более низких температур [3, 4]. Были также проведены исследования твердых растворов $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ $x=0,05-0,11$, имеющих низкие температуры ФП. Установлено, что ΔT достигает максимальную величину ($\Delta T \sim 3 \cdot 10^{-2}$ К при $E=8$ кВ/см) при ФП и заметно снижается в полярной фазе [30].

Согласно [10, 31], большая крутизна зависимости $\epsilon(T)$ не является достаточным условием высокого значения величины ЭКЭ, поскольку в выражение поляризации, кроме вклада, обусловленного ϵ , необходимо включить остаточную поляризацию P_0 :

$$P(T, E) = \epsilon_0 \int_0^E [\epsilon(T, E')] dE' + P_0 T. \quad (14)$$

В случае таких веществ как SrTiO_3 появление P_0 может быть обусловлено дипольными дефектами, которые при низких температурах имеют тенденцию к упорядочению [31]. Действительно, прямые измерения $P(T)$ свидетельствуют об увеличении P_0 при понижении температуры [10, 31], поэтому $\frac{dP}{dT} \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$ не противоречит характеру зависимости $\epsilon(T)$.

При более подробном изучении ЭКЭ в SrTiO_3 [11], проведенном за последнее время, было установлено, что при низких температурах ΔT состоит из двух вкладов. Один из них, обусловленный ЭКЭ, имеет весьма слабую температурную зависимость с плавным максимумом около 10 К. Второй вклад, связанный с необратимым гистерезисным нагревом, резко увеличивается при понижении температуры и при некоторой температуре $T_{\text{пр}} = f(E)$ становится определяющим (напр., для $E=5,4$ кВ/см $T_{\text{пр}} = 7,4$ К). Было показано, что соответствующая этому нагреву теплота $Q_{\text{п}}$ при $T < 10$ К не зависит от температуры.

Аналогичные результаты были получены для KTaO_3 [12] (рис. 5). Кроме того, дополнительно было установлено, что при малых значениях E имеет место $Q_{\text{п}} \sim E^2$, а при больших — $Q_{\text{п}}$ стремится к насыщению. По данным $\epsilon(E)$ было установлено, что гистерезисные эффекты действительно наблюдаются во всем исследованном интервале температур, однако величина $Q_{\text{п}}$, рассчитанная по этим данным, значительно меньше экспериментально наблюдаемой. Последнее объясняется различными тепловыми условиями проведения измерений (адиабатическими в случае измерения ΔT и изотермическими в случае определения $\epsilon(E)$).

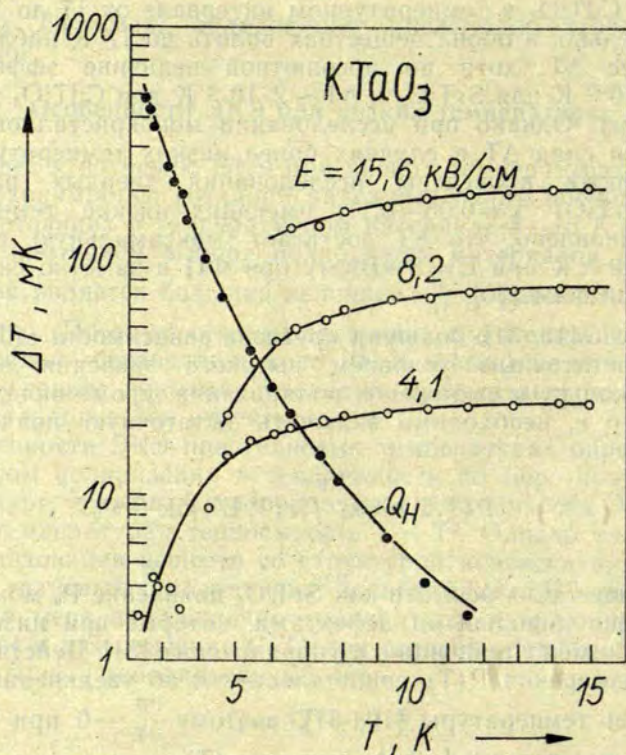


Рис. 5. Температурные зависимости ΔT , обусловленные ЭКЭ (—) при различных величинах E [12] и гистерезисным нагревом (—) кристалла KTaO_3 . Q_H (4,1 кВ/см) = 96,3 эрг/г.

Возможности практического применения ЭКЭ

Одним из основных направлений изучения перспектив практического применения ЭКЭ является создание низкотемпературных охлаждающих установок. Этому посвящен ряд работ по изучению ЭКЭ при низких температурах, а также проанализированы возможности практической реализации устройств (напр., [32]). К сожалению, проведенные исследования ЭКЭ ряда материалов со структурой перовскита показали, что величина эффекта весьма мала и это ставит под вопрос возможность применения этого класса материалов в низкотемпературных (4–15К) охлаждающих установках [10, 31]. Такую неутешительную перспективу подтверждают и расчеты энтропии, проведенные на основе данных о колебательных спектрах решетки SrTiO_3 (рис. 6) и KTaO_3 [10, 31]. Это вызвано двумя причинами. Во-первых, по мере приближения температуры к нулю вклад коле-

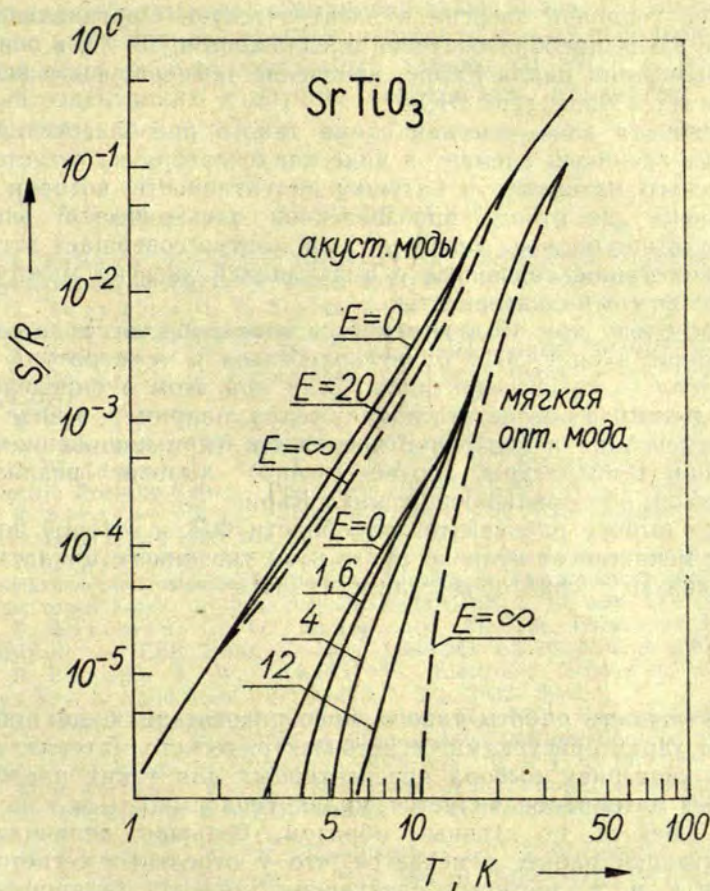


Рис. 6. Температурные зависимости вкладов в энтропнооптические и акустические моды, рассчитанные на основе данных о колебательном спектре решетки SrTiO_3 [10]

баний решетки в общую энтропию стремится к нулю, что можно было ожидать на основе третьего закона термодинамики. Вторых, вклад оптических мод (а именно эти моды непосредственно взаимодействуют с электрическим полем) значительно меньше вклада акустических мод. Дальнейший анализ показывает, что при $T < 10$ К начинается резкое уменьшение $\Delta S(E)$, что должно привести к уменьшению ΔT , обусловленного ЭКЭ. Разумеется, из-за отсутствия полной информации о колебательных спектрах решетки SrTiO_3 проведенные расчеты носят ориентировочный характер.

Другое направление возможного применения ЭКЭ связано с необходимостью создания мощных малогабаритных преобразо-

вателей тепловой энергии в электрическую. Оригинальное решение таких преобразователей предложено в [13, 33] и основано на реализации цикла Карно, изменение температуры в котором достигается благодаря ЭКЭ.

Основная электрическая схема такого преобразователя содержит активный элемент в виде конденсатора из сегнетоэлектрического материала и катушку индуктивности, которая предназначена для отвода произведенной электрической энергии. В отсутствие подвода теплоты такой контур совершает затухающие колебания, связанные с циркуляцией энергии между конденсатором и индуктивностью.

Поскольку при этом изменяется электрическое поле на конденсаторе, в силу ЭКЭ будет колебаться и температура рабочего тела — сегнетоэлектрика. Если при этом в определенные периоды цикла обеспечить подачу тепла, например, в виде пара, то конденсация и испарение последнего (при понижении и повышении температуры, соответственно) вызовет реализацию процессов, обуславливающих цикл Карно.

При выборе рабочей точки области ФП, в которой поляризация меняется от нуля до P_s , к. п. д. указанного цикла может быть связан с «фактором годности» [34]:

$$M \sim \frac{P_s^2}{C_p C_w}$$

Эффективность работы такого преобразователя будет определяться характеристиками сегнетоэлектрического материала. Поэтому критерием выбора перспективных для таких преобразователей материалов является малая теплоемкость и константа Кюри—Вейсса, но главным образом, большая величина P_s . В указанной работе отмечается, что у отдельных сегнетоэлектриков к. п. д. достигает следующих значений (в процентах): BaTiO_3 — 0,25; LiTaO_3 — 1; LiNbO_3 — 3,6; PbTiO_3 — 6; KDP — 6.

Заключение

Анализ работ по изучению ЭКЭ в сегнетоэлектрических материалах и практическому использованию этого эффекта свидетельствует о возможности на его основе решать вопросы и научного, и прикладного характера. В частности, изучение ЭКЭ в ряде сегнетоэлектриков с фазовым переходом типа порядок—беспорядок показало целесообразность определения зависимости $P_s(T)$ в области ФП, используя этот эффект. Тенденция последних исследований ЭКЭ характеризуется увеличением внимания к решению прикладных задач на основе ЭКЭ, таких как создание преобразователей энергии и охлаждающих установок. Найденные теперь материалы с ЭКЭ большой величины под-

тверждают реальность постановки таких задач. Но успешное решение этого вопроса требует пополнить весьма небольшой объем имеющихся экспериментальных данных по ЭКЭ в различных сегнетоэлектриках и изучить особенности механизма данного эффекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kobeko P., Kurtschatov J. Dielektrische Eigenschaften der Seignettesalzkristalle. — *Z. Phys.*, 1930, Bd. 66, S. 192—205.
2. Hegenbarth E. Studies of the Electrocaloric Effect of Ferroelectric Ceramics at Low Temperatures. — *Cryogenics*, 1961, vol. 1, N 4, p. 242—243.
3. Hegenbarth E. Die Temperaturabhängigkeit des elektrokalorischen Effekts bei $KrTiO_3$ — Einkristallen. — *Phys. status solidi*, 1965, vol. 8, p. 59—63.
4. Kikuchi A., Sawaguchi E. Electrocaloric Effect in $SrTiO_3$. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1964, vol. 19, p. 1497—1498.
5. Wiseman G. G., Kuebler J. K. Electrocaloric Effect in Ferroelectric Rochelle Salt. — *Phys. Rev.*, 1963, vol. 131, N 5, p. 2023—2027.
6. Strukov B. A. Thermal Properties of TGS Single Crystals. — *Phys. status solidi*, 1966, vol. 14, p. K135—138.
7. Струков Б. А., Тараскин С. А., Варикаш М. В. Тепловые и электрические свойства сегнетоэлектрического триглицинселената в окрестности точки Кюри. — *Физ. твердого тела*, 1968, т. 10, вып. 6, с. 1836—1842.
8. Wiseman G. G. Electrocaloric Effect in Potassium Dihydrogen Phosphate. — *IEEE Trans. El. Dev.*, 1969, vol. ED-16, N 6, p. 588—593.
9. Venepe J. W., Reese W. Electronic Studies of KH_2PO_4 . — *Phys. Rev. B: Solid State*, 1971, vol. 3, N 3, p. 3032—3039.
10. Radebaugh R., Lawless W. N., Siegwarth J. D., Morrow A. J. Feasibility of Electrocaloric Refrigeration for the 4—15 K Temperature Range. — *Cryogenics*, 1979, vol. 19, N 4, p. 187—208.
11. Lawless W. N., Morrow A. J. Specific Heat and Electrocaloric Properties of a $SrTiO_3$ Ceramic at Low Temperatures. — *Ferroelectrics*, 1977, vol. 15, p. 159—165.
12. Lawless W. N. Specific Heat and Electrocaloric Properties of $KTaO_3$ at Low Temperatures. — *Phys. Rev. B: Solid State*, 1977, vol. 16, N 1, p. 433—439.
13. Drummond J. E., Fargo V., Ream J., Briscoe J. M., Brown D. Experimental Demonstration of Heat-to-Electricity Conversion within Dielectric. — 14th Intersoc. Energy Conversion Engineering Conf., 1979, p. 1819—1824.
14. Olsen R. B., Butler W. F., Payne D. A., Tuttle B. A., Held P. C. Observation of Polarocaloric (Electrocaloric) Effect of 2 °C in Lead Zirconate Modified with Sn^{4+} and Ti^{4+} . — *Phys. Rev. Lett.*, 1980, vol. 45, N 17, p. 1436—1438.
15. Tuttle B. A., Payne D. A. The Effects of Microstructure on the Electrocaloric Properties of $Pb(ZrSnTi)O_3$ Ceramics. — *Ferroelectrics*, 1981, vol. 37, p. 603—606.
16. Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А., Крайник Н. Н., Пасынков Р. Е., Шур М. С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971. 476 с.
17. Сонин А. С., Струков Б. А. Введение в сегнетоэлектричество. М., 1970. 271 с.
18. Желудев И. С. Физика кристаллических диэлектриков. М., 1968. 461 с.
19. Matsuda T., Abe R. Nonlinear Dielectric Constants in Barium Titanate. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1973, vol. 34, N 2, p. 418—422.

20. Кенциг В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., 1960. 72 с.
21. Клейнман И. А., Любимова Т. А., Рабинович А. З., Ройтберг М. Б. О тепловых эффектах в метаниобате лития. — Кристаллография, 1973, т. 18, вып. 4, с. 863—865.
22. Карчевский А. И. Электрокалорический эффект в поликристаллическом титанате бария. — Физ. твердого тела, 1961, т. 3, вып. 10, с. 3092—3099.
23. Thacher P. D. Electrocaloric Effects in Some Ferroelectrics and Antiferroelectric $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ Compounds. — J. Appl. Phys., 1968, vol. 39, N 4, p. 1996—2002.
24. Lawless W. N. Specific Heats of Paraelectrics, Ferroelectrics and Antiferroelectric at Low Temperatures. — Phys. Rev. B: Solid State, 1976, vol. 14, N 1, p. 134—143.
25. Lawless W. N. Recent Topics in Ferroelectric Properties at Low Temperatures. — Ferroelectrics, 1980, vol. 24, p. 327—335.
26. Lowndes R. P., Rastogi A. Stabilization of the Paraelectric Phase of KTaO_3 and SrTiO_3 by Strong Quartic Anharmonicity. — J. Phys. C: Solid State Phys., 1973, vol. 6, p. 932—944.
27. Samara G. A., Morosin B. Anharmonic Effects in KTaO_3 : Ferroelectric Mode, Thermal Expansion and Compressibility. — Phys. Rev. B: Solid State, 1973, vol. 8, N 3, p. 1256—1264.
28. Müller K. A., Burkard H. SrTiO_3 : an Intrinsic Quantum Paraelectric Below 4 K. — Phys. Rev. B: Solid State, 1979, vol. 19, N 7, p. 3593—3602.
29. Barret J. H. Dielectric Constant in Perovskite Type Crystals. — Phys. Rev., 1952, vol. 86, p. 118—120.
30. Hegenbarth E. Dielektrische und kalorische Untersuchungen an ferroelektrischen Keramiken bei tiefen Temperaturen. — Phys. status solidi, 1962, vol. 2, p. 1544—1551.
31. Radebaugh R., Lawless W. N., Siegwarth J. D., Morrow A. J. Electrocaloric Refrigeration at Cryogenic Temperatures. — Ferroelectrics, 1980, vol. 27, p. 205—211.
32. Бродянский В. М. Перспективы использования магнитокалорического и электрокалорического эффектов для получения низких температур. — Труды МЭИ, вып. 427. Низкотемпературные процессы и криогенные системы, 1979, с. 34—53.
33. Drummond J. E., Fargo V., Briscoe M., Reed H. Demonstration of a High Power Density Electrocaloric Heat Engine. — Ferroelectrics, 1980, vol. 27, p. 213—218.
34. Tuttle B. A., Payne D. A., Mukherjee J. L. Ferroelectric Materials for Dielectric Power Conversion. — Ferroelectrics, 1980, vol. 27, p. 219—222.

Статья поступила 30 декабря 1981 года.

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОВЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

З. Б. ЗАЯНЧКОВСКИЙ, В. И. ДИМЗА

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Введение

В последнее десятилетие резко возрос интерес к вопросу о влиянии дефектов кристаллической решетки на физические свойства кристалла. В ряде монографий [1—4] интересующая нас проблема подробно рассмотрена в отношении простых окислов металлов. Несомненно, что идеи, развитые в работах, посвященных простым соединениям, с успехом могут быть применены и к более сложным окислам, например, к окислам со структурой перовскита. В таком случае, естественно, осложнится и интерпретация результатов.

К настоящему времени накоплено довольно большое количество экспериментальных данных по изучению дефектной структуры перовскитовых соединений ABO_3 и влияния дефектов на физические свойства этих соединений. Следует однако отметить, что в ряде случаев противоречивы и экспериментальные данные, и их толкование. Объясняется это в основном отсутствием контроля за качеством исходных материалов и за парциальными давлениями кислорода и других летучих компонентов при синтезе и отжиге, что приводит к образованию дефектов разных типов с неизвестными концентрациями последних [1]. Очевидно, что для выявления воспроизводимой картины физических явлений необходимо полное знание типов дефектов и их концентраций в каждом конкретном случае.

Одной из важнейших задач при изучении влияния дефектов на физические свойства окислов со структурой перовскита, значительная часть которых сегнетоэлектрики, является определение характера влияния дефектов непосредственно на сегнетоэлектрические свойства, т. е. на возникновение и величину спон-

танной поляризации, температуру и вид фазового перехода. К сожалению, этому вопросу пока посвящено весьма малое количество экспериментальных работ.

Образование дефектов

Рассмотрение вопроса об образовании дефектов целесообразно начать с перечисления основных возможных точечных дефектов в соединениях со структурой перовскита ABO_3 . Используя предложенную Креггером [1, 2, 5, 6] систему обозначений, типы основных дефектов и пояснения к ним показаны в табл. 1.

Таблица 1

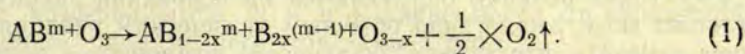
Основные типы точечных дефектов соединений $A^{+2}B^{+4}O^{-2}$

Обозначение дефекта	Эффект. заряд	Пояснения	Примечания
A_A B_B O_O }	0	Ионы, занимающие свои стандартные положения в кристаллической решетке	
V_A	0	A-катионная вакансия с двумя локализованными дырками	} V-центры
V_A'	-1	A-катионная вакансия с одной локализованной дыркой	
V_A''	-2	A-катионная вакансия	
V_O	0	Кислородная вакансия с двумя локализованными электронами	} F-центры
$V_O\cdot$	+1	Кислородная вакансия с одним локализованным электроном	
$V_O\cdot\cdot$	+2	Кислородная вакансия	

В плотно упакованных структурах, какой является и структура перовскита, доминирующим механизмом принято считать образование дефектов Шоттки [1, 6]. Дефектация не приводит к отклонениям от стехиометричности только в том случае, если кристалл находится в равновесии с окружающей средой, т. е. когда парциальные давления летучих компонентов в кристалле и окружающей среде одинаковы. В других случаях ввиду летучести кислорода и простого окисла АО [5, 7], особенно PbO [7] образование дефектов сопровождается отклонением от стехиометричности всего соединения. Так как устранить влияние окружающей среды невозможно, то стехиометричность соединения является скорее исключением, нежели правилом [1].

Расчеты электростатической энергии ионного взаимодействия [8, 9] и экспериментальные данные [10—12] позволяют предполагать, что основными точечными дефектами в соединениях ABO_3 являются нестехиометрические кислородные и A-катионные вакансии. Образование нестехиометрических вакансий в B-катионной подрешетке принято считать маловероятным [12].

Ввиду сложности корректные теоретические расчеты энергии образования вакансий для соединений ABO_3 не проведены, однако имеется ряд способов ее приближенной оценки [13, 15]. Не задерживаясь на конкретных численных данных, следует отметить, что такие оценки дают качественное совпадение с опытом. Например, в работах [10, 11] показано, что способность к образованию кислородных вакансий увеличивается, т. е. энергия их образования уменьшается в ряду соединений $BaFeO_3$, $BaSnO_3$, $BaTiO_3$, $BaZrO_3$, $BaHgO_3$, что связано с изменениями ионизационного потенциала в ряду Fe, Sn, Ti, Zr, Hg [16]. Подобная взаимосвязь привела к представлениям об изменении валентности иона В в процессе образования кислородной вакансии [13]:



Данный процесс может быть охарактеризован неким изменением энергии ΔW , коррелирующим с изменением энергии образования кислородной вакансии

$$\Delta W = W_{св\ B^{m+}} - W_{св\ B^{(m-1)+}} - I_{B^{(m-1)+} \rightarrow B^{m+}}, \quad (2)$$

где $W_{св}$ — энергия связи иона В, I — ионизационный потенциал [13].

В целях проверки вышезложенных соображений были приняты неоднократные попытки методом ЭПР [17, 18, 35] обнаружить Ti^{3+} в перовскитовых сегнетоэлектриках. Результаты исследований методом ЭПР не однозначны, но критический обзор [19] позволяет с большой уверенностью утверждать, что этим методом Ti^{3+} не обнаружен. Однако было бы преждевременно отказываться от выражения (1), поскольку оно содержит определенную долю истины, как это будет показано далее.

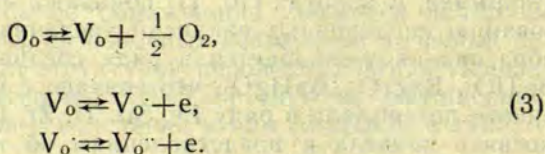
Исследование образования дефектов означает, что изучается и кинетика этого процесса [20—22]. Образование дефектов происходит на поверхности с последующей их диффузией в объем кристалла до установления состояния равновесия. Время установления равновесного состояния является важной характеристикой процесса, поскольку именно равновесное состояние подлечит дальнейшим исследованиям [22].

Концентрации дефектов

Для изучения определяемых дефектами свойств твердого тела необходимо знать концентрации этих дефектов. Как в теоретических, так и в экспериментальных работах по данному вопросу в последнее время широко используется квазихимический метод описания равновесного состояния дефектов. Первоначально этот метод был с успехом применен для простых окислов ме-

галлов [1, 2, 4], а затем перенесен и на более сложные окислы со структурой перовскита [5, 6, 23].

Образование любых дефектов в кристалле можно формально описать в виде обратимой химической реакции. Например, образование кислородных вакансий описывается уравнениями



Далее такие реакции описываются на основании закона действующих масс, аналогично обычным химическим реакциям. Следует отметить, что замена активностей компонентов реакции на их молярные концентрации в законе действующих масс для дефектов справедлива только при условии, что дефекты в кристалле расположены статистически и нет взаимодействия между ними. При образовании кислородных вакансий [5]

$$\frac{[\text{V}_o] p_{\text{O}_2}^{1/2}}{[\text{O}_o]} = K, \quad (4)$$

где K — константа равновесия, p_{O_2} — парциальное давление кислорода, а квадратные скобки означают концентрацию соответствующего компонента. Аналогично закон действующих масс пишется для всех возможных реакций образования дефектов, и после присоединения уравнений, соответствующих законам сохранения масс и электронейтральности, получаем систему уравнений относительно концентраций дефектов.

Для решения полученной системы уравнений необходимо знать значения констант равновесия для дефектов всех типов [1, 2, 24]:

$$K_i = \exp\left(\frac{\Delta S_i}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right), \quad (5)$$

где ΔS_i и ΔH_i — соответственно, изменения энтропии и энтальпии при образовании одного моля дефектов в стандартных условиях.

Решение системы уравнений относительно концентрации дефектов можно сильно упростить путем ввода произвольных начальных условий. Если, например, допустить, что в кристалле доминируют кислородные вакансии, причем $[\text{V}_o] \gg [\text{V}_o^{\cdot}] + [\text{V}_o^{\cdot\cdot}]$, то концентрация электронов проводимости $[e]$ при фиксированной температуре будет зависеть от парциального давления кислорода в виде [5, 6]

$$[e] \sim p_{\text{O}_2}^{-1/4}. \quad (6)$$

При других предельных отношениях между $[V_o]$, $[V_o']$ и $[V_o'']$ показатель степени в выражении (6) будет иным, а само выражение удобнее записать в логарифмической форме

$$\lg [e] \sim -\frac{1}{m} \lg p_{O_2} \quad (7)$$

В случае преобладания в кристалле А-катионных вакансий основными носителями заряда будут дырки, а их концентрация $[h]$ в зависимости от парциального давления кислорода будет

$$\lg [h] \sim \frac{1}{n} \lg p_{O_2} \quad (8)$$

Значения коэффициентов m и n в зависимости от отношений между концентрациями дефектов даны в табл. 2.

Таблица 2

Численные значения коэффициентов m и n

Соотношения между концентрациями дефектов	m	n
$[V_o'] \gg [V_o] + [V_o''] + [V_A] + [V_A'] + [V_A'']$	4	—
$[V_o''] \gg [V_o] + [V_o'] + [V_A] + [V_A'] + [V_A'']$	6	—
$[V_A'] \gg [V_o] + [V_o'] + [V_o''] + [V_A] + [V_A'']$	—	4
$[V_A''] \gg [V_o] + [V_o'] + [V_o''] + [V_A] + [V_A']$	—	6

Справедливость выражений (7) и (8) может быть экспериментально проверена. Поскольку величина электропроводности при постоянной температуре зависит только от концентрации электронов или дырок проводимости, то, меняя парциальное давление кислорода, должна меняться и электропроводность. Экспериментальная проверка зависимости электропроводности от парциального давления кислорода предпринята и для $BaTiO_3$ [5, 23, 25—28], и для $Pb(Zr, Ti)O_3$ [6]. Общий вид зависимости $\lg \sigma = f(\lg p_{O_2})$, практически однотипной для всех соединений, показан на рис. 1.

Выводы из опытных данных очевидны. Во-первых, экспериментально подтверждается правильность выражений (7) и (8), а это, в свою очередь, говорит в пользу применимости квазихимического метода. Во-вторых, при парциальных давлениях кислорода, близких к 1 атм, наблюдается проводимость р-типа, а основными дефектами являются однократно ионизированные А-катионные вакансии ($m=4$), наконец — при низких парциальных давлениях кислорода ($p_{O_2} \leq 10^{-5}$ атм) наблюдается проводимость п-типа, а основным видом дефектов является однократно ионизированные кислородные вакансии.

В некоторых случаях [23, 26] при более высоких температурах наблюдается резкое увеличение концентрации двукратно ионизированных кислородных вакансий.

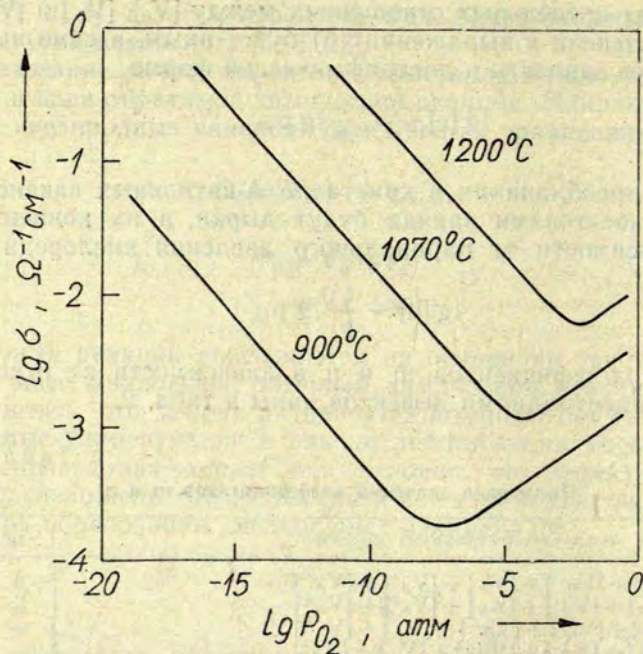


Рис. 1. Зависимость электропроводности BaTiO_3 от парциального давления кислорода при постоянных температурах [5].

В области температур, в которой наблюдается точное выполнение выражений (7) и (8), можно провести экспериментальное определение энтальпии образования дефектов согласно выражению (5), т. е. путем определения изменений концентрации дефектов от температуры. Подобные исследования проведены не только путем измерения электропроводности [5, 25], но и термогравиметрическим методом [29], методом химического анализа [22] и путем исследования диффузии [20]. Результаты этих исследований приведены в табл. 3.

Таблица 3

Энтальпия образования кислородных вакансий для BaTiO_3

Метод определения	ΔH
Исследование диффузии кислорода [20]	87 ккал/мол
Термогравиметрические исследования [29]	108 ккал/мол
Исследование электропроводности [5]	108 ккал/мол
Исследование концентрации кислородных вакансий химическим методом [22]	115 ккал/мол

Электропроводность в окислах со структурой перовскита

Объяснение электропроводности с точки зрения квазихимического метода не представляет трудностей. Если в материале преобладают А-катионные вакансии, которые проявляют себя как акцепторы, то проводимость оказывается р-типа. Если преобладают кислородные вакансии, которые проявляют себя как доноры, то проводимость является п-типа. На рис. 2 изображена

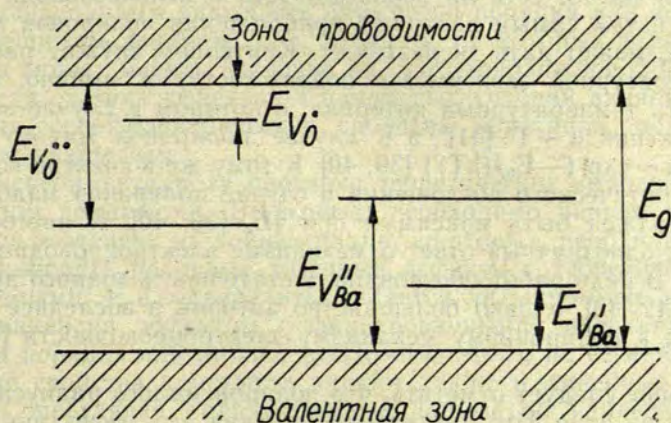


Рис. 2. Зонная схема BaTiO₃ [5].

зонная схема для перовскитовых соединений ABO₃. Ширина запрещенной зоны E_g для окислов со структурой перовскита находится в пределах от 2,9 до 5,0 эВ [5, 12, 30, 31]. Энергии залегания донорных и акцепторных уровней, созданных вакансиями, тщательно изучены только для BaTiO₃, но и здесь имеются расхождения у разных авторов [5, 25, 32—34]. Численные данные по этому вопросу собраны в табл. 4.

Таблица 4

Работа	$E_{V_{O^{\bullet\bullet}}}$, эВ	$E_{V_{O^{\bullet}}}$, эВ	$E_{V_{Ba}^{\prime}}$, эВ	$E_{V_{Ba}^{\prime\prime}}$, эВ
[5]	0,1	1,3	0,8	1,6
[23]	—	1,93	0,41	—
[27]	—	—	0,9	—
[32, 33]	0,5—0,6	1,1—1,4	—	1,6—1,9
[34]	0,5	—	—	—

Исследования подвижности носителей заряда [35, 36] показали, что она мала; например, для BaTiO_3 порядка $0,1 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, что привело к мнению о поляронном характере проводимости [37, 38].

Реальными носителями тока, вообще говоря, являются поляроны различных типов, каждый из которых включает электрон (дырку) проводимости и вызванную им деформацию структуры решетки. С этой точки зрения электрон зоны проводимости есть полярон в случае предельно слабой деформации [39, 40].

Ответ на то, есть ли необходимость в использовании более общего и тем самым сложного приближения поляронов малого радиуса, может дать эксперимент. Критерием служит различие в температурной зависимости подвижности, а именно, можно выделить температурный интервал, в котором в случае зонного приближения $\mu \sim T^n$ [41], а в случае поляронов малого радиуса — $\mu \sim \exp(-E_a/kT)$ [39, 40]. К тому же в спектре коэффициента оптического поглощения в случае поляронов малого радиуса должен быть максимум при $4E_a$ [39, 40]. К настоящему времени однозначный ответ о механизме электропроводности не найден. В ряде работ обоснована достаточность зонного приближения [42, 43], однако большинство авторов в последнее время склонны к поляронному механизму электропроводности [37, 38, 44, 45].

В конце следует отметить, что полярон малого радиуса локализован на ионе Ti^{4+} , тем самым изменяя его эффективный заряд по Ti^{3+} , что могут объяснить выражения (1) и (2).

Сегнетоэлектрические свойства

Вопрос о влиянии дефектов на сегнетоэлектрические свойства теоретически рассмотрен с разных точек зрения. Наряду с этим экспериментальная проверка теоретических выводов практически не проводилась.

Путем прогрева в восстановительной атмосфере, т. е. созданием нестехиометрических кислородных вакансий, большинство перовскитовых сегнетоэлектриков можно перевести в полупроводниковое состояние. Появление нестехиометрических кислородных вакансий приводит к увеличению концентрации электронов на донорных уровнях кислородных вакансий, что сказывается на температуре фазового перехода и величине спонтанной поляризации [46]. Эффект воздействия электронной подсистемы на сегнетосвойства кристалла может быть описан очень просто в рамках термодинамической теории Гинзбурга—Девоншира [46]. Такой подход предсказывает понижение температуры фазового перехода и понижение величины спонтанной поляризации, что подтверждается экспериментально [47, 48].

Влияние непосредственно самих дефектов на сегнетосвойства кристаллов также может быть описано в рамках термодинамической теории. Если дефекты не взаимодействуют, то их вклад в свободную энергию вещества будет аддитивным и может учитываться вводом соответствующего члена в выражение свободной энергии [49, 50]. Это должно привести к перенормировке коэффициентов в разложении Гинзбурга—Девоншира. При этом могут рассматриваться несколько различных случаев: 1) $r_c > r_s$ [51] или $r_c < r_s$ [50], где r_c — радиус корреляции параметра порядка, r_s — среднее расстояние между дефектами, 2) дефекты с фиксированным значением параметра порядка или «переполаризующиеся» дефекты, т. е. дефекты, на которых параметр порядка может менять значение на противоположное [50]. В зависимости от типа дефектов и начальных условий влияние дефектов на сегнетоэлектрические свойства кристалла может быть самым различным.

Экспериментальная проверка теоретических выводов связана с рядом трудностей. Во-первых, необходимо знание типов дефектов и степень их концентрации, во-вторых, необходимо идентифицировать реальные точечные дефекты с теоретически описываемыми, т. е. определить, является ли, например, кислородная вакансия дефектом с фиксированными значениями параметра порядка или нет и т. п. Помимо этого, на сегнетоэлектрические свойства кристалла влияют также и линейные дефекты [52]. Сопоставляя количественные данные об изменении величины спонтанной поляризации и сдвиге температуры фазового перехода при наличии дефектов, необходимо выделить три случая: 1) изовалентное замещение ионов исходного кристалла, 2) неизовалентное замещение ионов исходного кристалла, 3) нестехиометрические кристаллы, созданные путем восстановления или радиационного облучения. Первый случай рассмотрен в ряде работ, например [53], и показано, что изменения скачка спонтанной поляризации в зависимости от концентрации замещающего иона нелинейны, причем возможно как увеличение, так и уменьшение скачка спонтанной поляризации. В случае неизовалентного замещения ионов интерпретация результатов осложняется, поскольку, как правило, такое замещение приводит к увеличению концентрации свободных носителей заряда. Воздействие подсистемы свободных носителей заряда на кристалл приводит к уменьшению величины спонтанной поляризации и к понижению температуры фазового перехода [46—48, 54]. Влияние нестехиометричности состава на сегнетоэлектрические свойства кристалла также обуславливается наличием свободных носителей заряда [46—48, 55]. При значительных концентрациях дефектов, созданных, например, радиационным облучением [56, 57], сегнетоэлектрические свойства кристалла полностью подавляются.

Другие типы дефектов в перовскитовых окислах

Как уже было отмечено, все вышеизложенное имеет смысл только в случае изолированных точечных дефектов, т. е. когда дефекты неупорядоченно распределены по кристаллу, не взаимодействуют между собой и находятся в равновесии с окружающей средой. Эти условия, конечно, при достаточно высокой степени концентрации дефектов не выполняются. В этом случае описание дефектной картины и влияния последней на физические свойства окисла как на микро-, так и на макроуровне сильно усложняется, и, следует сказать, исследования в этом направлении только начаты. В таком плане можно отметить два подхода. Авторы работы [58] выдвигают гипотезу об образовании протяженных плоскостных дефектов в высокодефектных ЦТС и ЦТСЛ, а в [59] для высокодефектного ЦТСЛ при объяснении механизма электропроводности применена теория сильно легированных и компенсированных полупроводников (СЛКП).

Дефектные атомы можно считать изолированными и точечными, если не перекрываются ни их силовое поле, ни волновые функции электронов, локализованных на дискретных уровнях [5]. Эти условия можно записать в виде неравенств

$$N_g^{-1/3} \gg r_0, \quad N_g^{-1/3} \gg a_B, \quad (9)$$

где N_g — концентрация дефектов (в данном случае доноров и акцепторов), r_0 — радиус экранирования, a_B — радиус локализации электрона на определенном уровне (в простейшем случае водородоподобной примеси радиус Бора). Энергетический спектр такого полупроводника изображен на рис. 3, а. При повышении степени концентрации прежде всего нарушается первое неравенство из (9), т. е. электрон, локализованный вблизи одного дефекта, начинает испытывать воздействие со стороны других. Энергетический уровень электрона, оставаясь дискретным, несколько сдвигается по энергии. При дальнейшем повышении концентрации дефектов, а также вследствие неравномерного их распределения по образцу в запрещенной зоне вместо одного дискретного уровня появляется некоторый их набор. При нарушении второго неравенства из (9) начинается перекрытие волновых функций электронов и привесный уровень «размывается» в примесную зону (рис. 3, б) [60].

При более высокой степени концентрации дефектов и полной компенсации примесные зоны сливаются с зоной проводимости и валентной зоной (см. рис. 3).

Необходимо отметить, что энергетический спектр СЛКП (см. рис. 3) обусловлен как искривлением дна зоны проводимости и потолка валентной зоны случайным потенциальным рельефом из-за неравномерного распределения заряженных донорных и акцепторных центров, так и наличием дискретных, локальных уровней в запрещенной зоне. Последние в данном случае могут

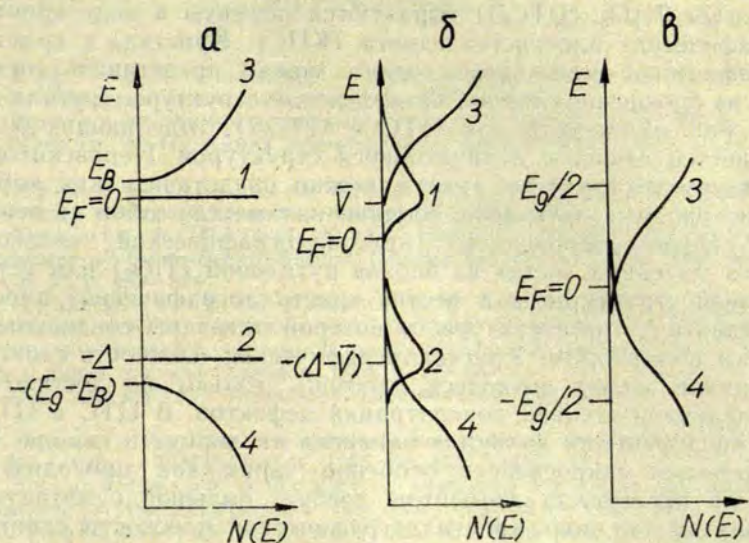


Рис. 3. Плотность состояний в легированном и компенсированном полупроводнике.

Кривая 1 — донорных центров, 2 — акцепторов, 3 — зоны проводимости, 4 — валентной зоны; а) приближение прямых зон $a_{\text{e}} N_{\text{d}} \ll 1$,

б) $0,95 < K < K_2$, $a_{\text{e}} N_{\text{d}} \ll 1$, в) $K = 1$, $a_{\text{e}} N_{\text{d}} \gg 1$.

быть обусловлены не только отдельными донорами и акцепторами, но и их скоплениями, которые можно рассматривать как один «эффективный ион» [61]. Конечно, в СЛКП процессы переноса, оптического поглощения и другие эффекты отличаются от таковых в относительно малодфектных кристаллах, что в основном обусловлено наличием в СЛКП случайного потенциального рельефа и «хвостов» плотности состояния. Теория СЛКП успешно применена для сильно легированных и компенсированных кристаллов германия и кремния, а также других относительно простых полупроводниковых соединений [61—64]. Впервые теория СЛКП относительно сегнетоэлектрических перовскитов успешно применена для интерпретации экспериментальных результатов по темновой проводимости и фотопроводимости, а также оптического поглощения в сегнетокерамике ЦТСЛ, где простая зонная модель и представления о точечных дефектах, очевидно, не отвечают действительности. В [65] высказано мнение, что теория СЛКП применена и для высокодефектных и высокоомных ($\sim 10^{-15} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) LiNbO_3 и LiTaO_3 .

В последнее время появились экспериментальные работы, где показано, что в некоторых простых оксидах переходных элементов ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, MoO_{3n-1} , $\text{Nb}_n\text{O}_{2n-1}$) [19], а также в более сложных — со структурой перовскита, как $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (ЦТС),

$Pb, La(Zr, Ti)O_3$ (ЦТСЛ) образуются дефекты в виде кристаллографических плоскостей сдвига (КПС). Кристалл с кристаллографической плоскостью сдвига можно представить состоящим из блоков регулярной бездефектной структуры (рутила для TiO_2 или перовскита для ЦТС и ЦТСЛ), отделяющих блоки плоскостей сдвига с отличающейся структурой. Перовскитовую структуру и структуру рутила можно представить как каркас из кислородных октаэдров, соединенных между собой по вершинам. После образования кристаллографической плоскости сдвига материал состоит из блоков рутиловой (TiO_2) или перовскитовой структуры, а в местах кристаллографической плоскости сдвига — из структуры, в которой октаэдры соединены по граням или ребрам. Кристаллографическая плоскость сдвига в материале может появиться, конечно, только по достижении определенной степени концентрации дефектов. В ЦТС и ЦТСЛ такими дефектами являются вакансии кислорода и свинца. Интерпретация макросвойств, особенно таких как проводимость окислов переходных элементов, требует большой осмоторительности, так как роль кристаллографической плоскости сдвига в этих процессах практически не исследована, можно лишь отметить некоторые наиболее интересные проявления ее. Материал с такой плоскостью по сравнению с материалом с обычными точечными дефектами, естественно, обладает более высокой плотностью (удельным весом) из-за уничтожения точечных дефектов, например, вакансий кислорода (TiO_2) или вакансий кислорода и свинца (ЦТС и ЦТСЛ). Наличие этой плоскости, видимо, делает безуспешными попытки обнаружить спектры ЭПР ионов Ti^{3+} в восстановленном рутиле. При восстановлении рутила образуются протяженные плоскостные дефекты, вдоль которых октаэдры соединены гранями. Эти октаэдры, по-видимому, заселены ионами Ti^{3+} , но связаны катион-катионной ковалентной связью. Вследствие этого восстановление не обусловлено образованием парамагнитных центров [19].

Другое проявление кристаллографической плоскости сдвига связано с механизмом и величиной темновой проводимости. Авторы [58] обнаружили, что с увеличением дефицита свинца в ЦТС не происходит уменьшение удельного веса и увеличение темновой проводимости, как это следовало бы ожидать в случае образования обычных точечных дефектов: вакансий свинца. (Вакансии свинца выступают в роли акцепторов, и увеличение концентрации последних, естественно, должно привести к увеличению проводимости р-типа.) Однако это вполне хорошо объяснимо, если увеличение дефицита свинца вызывает образование кристаллографической плоскости сдвига.

Однако подобного рода исследований пока проведено мало и требуются дальнейшие экспериментальные исследования высокодефектных окислов и построение на этой основе адекватных теорий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. М., 1975. 396 с.
2. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М., 1969. 357 с.
3. Мурин А. Н. Химия несовершенных ионных кристаллов. Л., 1975. 266 с.
4. Мень А. Н., Воробьев Ю. П., Чуфаров Т. И. Физико-химические свойства нестехиометрических окислов. Л., 1973. 222 с.
5. Daniels J., Härdtl K. H. Electrical Conductivity at High Temperatures of Donor-Doped Barium Titanate Ceramics. — *Phil. Res. Repts*, 1976, vol. 31, p. 489—504.
6. Приседский В. В., Климов В. В. Точечные дефекты в сегнетоэлектрических оксидах перовскитового семейства. — В кн.: Методы получения и анализа ферритов, сегнето- и пьезоэлектриков и конденсаторных материалов и сырья для них. Харьков, 1975, с. 21—34.
7. Окадзак К. Технология керамических диэлектриков. М., 1976. 331 с.
8. Brauer P. Über den elektrostatischen Anteil der Gitterenergie der Perovskit-Gitter. — *Z. Naturforsch.*, 1955, Bd. 10a, S. 420—421.
9. Заячковский З. Б. Расчеты константы Маделунга для окисных перовскитов. — *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 1982, № 6, с. 692—694.
10. Prokopal O. I., Turik A. N. Point Defects and Electrical Properties of Ferroelectrics. — *Ferroelectrics*, 1978, vol. 22, p. 749—751.
11. Прокопало О. И. Электрические свойства окислов семейства перовскита. — *Изв. Северо-Кавказского научн. центра высшей школы*, 1978, № 2, с. 30—33.
12. Прокопало О. П. Точечная дефектность, электропроводность и энергетические спектры электронных уровней окислов семейства перовскита. — *Физ. твердого тела*, 1979, т. 21, с. 3073—3076.
13. Desu S. B., Subbarao E. C. Inhibition of Reduction of $BaTiO_3$. — *J. Mater. Sci.*, 1980, vol. 15, p. 2113—2115.
14. Coufova P. Defect Structure of Hydrogen-Reduced $BaTiO_3$ with Additions of Fe, Co and Ni. — *Czech. J. Phys.*, 1968, vol. 18, p. 1038—1046.
15. Dvorak V. On Surface Layers on Single Crystals of $BaTiO_3$. — *Cs. Cas. Phys.*, 1959, vol. 9, p. 573—579.
16. *Handbook of Chemistry and Physics*. Cleveland CRC Press, 1977, p. E—88.
17. Зилинг К. К., Надолинный В. А., Шашкин В. В. Диффузия титана в $LiNbO_3$ и ее влияние на материалы, 1980, т. 16, с. 701—706.
18. Гуревич В. М. Электропроводность сегнетоэлектриков. М., 1969. 381 с.
19. Иоффе В. А. Процессы переноса в неорганических диэлектриках. — *Изв. высш. учебн. заведений. Физика*, 1979, № 1, с. 40—55.
20. Shirasaki S., Yamamura H., Haneda H., Kakegawa K., Moori J. Defect Structure and Oxygen Diffusion in Undoped and La-Doped Polycrystalline Barium Titanate. — *J. Chem. Phys.*, 1980, vol. 73 (9), p. 4640—4645.
21. Wernicke P. The Influence of Kinetic Processes on the Electrical Conductivity of Donor-Doped $BaTiO_3$ Ceramics. — *Phys. status solidi*, a, 1979, vol. 47, p. 139—144.
22. Бойс Г. В., Михайлова Н. А., Продавцова Э. И., Юсова В. А. Парциальное давление кислорода и кислородные вакансии в $BaTiO_3$. — *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, 1976, т. 12, с. 1588—1591.
23. Eror N. G., Smyth D. M. Non-Stoichiometric Disorder in Single-Crystalline $BaTiO_3$ at Elevated Temperatures. — *J. Solid State Chem.*, 1978, vol. 24, p. 235—244.
24. Кричевский И. Р. Понятия и основы термодинамики. М., 1962. 443 с.

25. Daniels J. Defect Equilibria in Acceptor-Doped Barium Titanate. — *Phil. Res. Repts*, 1976, vol. 31, p. 505—515.
26. Chan N. H., Smyth D. M. Defect Chemistry of BaTiO₃. — *Solid State Sci. and Technol.*, 1976, vol. 44, p. 1584—1585.
27. Hagemann H. J. Electrical Properties of Acceptor-doped BaTiO₃ Ceramic. — *Ber. Dt. Keram. Ges.*, 1978, vol. 55, p. 353—355.
28. Hennings D. Defect Chemistry of La-Doped Barium Titanate. — *Reakt. Solids*, 1977, vol. 18, p. 273—277.
29. Hennings D. Thermogravimetric Investigations. — *Phil. Res. Repts*, 1976, vol. 31, p. 516—525.
30. Папич А. Е., Максимова С. М., Прокопало О. И., Фесенко Е. Г. Получение высокоплотных керамик тугоплавких оксидов семейства перовскита и их свойства. — *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, 1979, т. 15, с. 885—887.
31. Фесенко Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М., 1972. 247 с.
32. Прокопало О. И. Точечная дефектность, электропроводность и энергетические спектры электронных уровней оксидов семейства перовскита. — *Физ. твердого тела*, 1979, т. 21, с. 3073—3076.
33. Прокопало О. И., Богатин А. С. Сегнетоэлектрики. Ростов-на-Дону, 1968. 185 с.
34. Ikegami S., Ueda I. Semiconductive Single Crystal of BaTiO₃ Reduced in Hydrogen Atmosphere. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1964, vol. 19, p. 159—166.
35. Buyeaux J. P., Michel-Calendini F. M. Small Polaron Interpretation of BaTiO₃ Transport Properties from Drift Mobility Measurements. — *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1979, vol. 12, p. 545—556.
36. Винецкий В. Л., Ицковский М. А., Кукушкин Л. С. Взаимодействие электрона проводимости с поперечными оптическими колебаниями в ионных кристаллах. — *Физ. твердого тела*, 1971, т. 13, с. 76—86.
37. Reik H. G., Heese D. The Small Polaron Problem with an Application to Optical and DC Data of Reduced Barium Titanate. — *Phys. status solidi*, 1967, vol. 24, p. 281—287.
38. Богомолов В. Н., Кудинов Е. К., Фирсов Ю. А. О поляронной природе носителей тока в рутиле. — *Физ. твердого тела*, 1967, т. 9, с. 3175—3191.
39. Поляроны. М., 1975. 410 с.
40. Зырянов П. С., Клингер М. И. Квантовая теория явлений электронного переноса в кристаллических полупроводниках. М., 1976. 477 с.
41. Киреев П. С. Физика полупроводников. М., 1969. 588 с.
42. Berglund C. N., Braun H. J. Optical Absorption in Single-Domain Ferroelectric Barium Titanate. — *Phys. Rev.*, 1967, vol. 164, p. 790—799.
43. Berglund C. N., Baer W. S. Electron Transport in Single-Domain Ferroelectric Barium Titanate. — *Phys. Rev.*, 1967, vol. 157, p. 358—366.
44. Webb J. B., Sayer M., Mansingh A. Polaronic Conduction in Lanthanum Strontium Chromite. — *Can. J. Phys.*, 1977, vol. 55, p. 1725—1731.
45. Бурсиан Э. В., Гришберг Я. Г., Старов Э. Н. Поляронный механизм проводимости в BaTiO₃. — *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1971, т. 35, с. 1961—1964.
46. Фридкин В. Н. Сегнетоэлектрики — полупроводники. М., 1976. 406 с.
47. Валк Т. Р., Греков А. А., Косоногов Н. А., Родин А. И., Фридкин В. М. Фотопроводимость и фотосегнетоэлектрические явления в BaTiO₃. — *Кристаллография*, 1971, т. 16, с. 241—243.
48. Бурсиан Э. В., Старов Э. Н. Снижение температуры фазового перехода в кристаллах BaTiO₃ при глубоком восстановлении. — *Физ. твердого тела*, 1972, т. 14, с. 3216—3219.

49. Леванюк А. П., Мошинский Б. В., Сигов А. С. Аномалии термодинамических величин вблизи точки фазового перехода в системе с дефектами типа «случайная температура». — Физ. твердого тела, 1981, т. 23, с. 2037—2041.

50. 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. exper. и теорет. физ., 1979, т. 76, с. 345—368.

51. Хмельницкий Д. Е. Фазовый переход второго рода в неоднородных телах. — Ж. exper. и теорет. физ., 1975, т. 68, с. 1960—1968.

52. Дубровский И. М., Кривоглаз М. А. Фазовые переходы второго рода в кристаллах, содержащих дислокации. — Ж. exper. и теорет. физ., 1979, т. 77, с. 1011—1034.

53. Фрицберг В. Я., Борман К. Я. Исследование спонтанной деформации и поляризации при фазовых переходах в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита. — Учен. зап. Латв. ун-та, 1974, т. 179, с. 99—149.

54. Яновский В. К. Электропроводность и диэлектрические свойства кристаллов KNbO_3 с примесями. — Физ. твердого тела, 1980, т. 22, с. 2201—2203.

55. Agend H., Čireny V., Soufooa P. The Influence of Oxygen Non-Stoichiometry on the Hysteresis Loops of BaTiO_3 . — Czech. J. Phys., 1961, vol. B11, p. 379—380.

56. Бойс Г. В., Волкова В. А., Жуковский В. И., Иванова М. П., Костиков Ю. П. Электрические свойства и структура мелкодисперсного BaTiO_3 , легированного BaTiO_7 . — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1979, т. 15, с. 305—309.

57. Кузьмин И. И. Исследование действия излучения на некоторые сегнетоэлектрики со структурой типа перовскита. Автореферат диссертации на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М., 1969. 21 с.

58. Prisedsky V. V., Komarov V. P., Panko G. F., Klimov V. V. Kristallographic Shear Planes ar Non-Stoichiometri Defects in Lead Zirconate. — Ferroelectrics, 1980, vol. 23, p. 23—34.

59. Димза В. И., Круминь А. Э. Механизм электропроводности в прозрачной сегнетокерамике ЦТСЛ. — Автометрия, 1981, № 5, с. 14—19.

60. Ченский Е. В. Крупномасштабный флуктуационный потенциал и плотность состояний в легированных и сильно компенсированных полупроводниках. — Ж. exper. и теорет. физ., 1979, т. 77, вып. 1 (7), с. 155—169.

61. Бонч-Бруевич В. Л., Колашников С. Г. Физика полупроводников. М., 1977. 671 с.

62. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Полностью компенсированный кристаллический полупроводник как модель аморфного полупроводника. — Ж. exper. и теорет. физ., 1972, т. 62, вып. 3, с. 1156—1165.

63. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Теория протекания сильно неоднородных сред. — Усп. физ. наук, 1975, т. 117, вып. 3, с. 401—435.

64. Ткач Ю. А. Фотопроводимость аморфного полупроводника в модели «искрыленных зон». — Физ. и техн. полупроводников, 1975, т. 9, вып. 6, с. 1071—1075.

65. Малиновский В. К., Стурман Б. И. К описанию фотогальванического эффекта в кристаллах с малой подвижностью. — Физ. твердого тела, 1980, т. 22, вып. 12, с. 3678—3683.

Статья поступила 30 декабря 1981 года.

УДК 537.226.3

Аболиньш Я. Я., Карпов С. В., Шултин А. А. ВЛИЯНИЕ ДИНАМИКИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ХАРАКТЕР ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ СО СЛОЖНЫМИ ИОНАМИ.

Обобщаются результаты исследования колебательных спектров кристаллов, содержащих водородные связи, и выясняется влияние динамики протонной подрешетки на характер фазовых переходов. Обсуждается механизм сложного низкотемпературного перехода $IV \rightleftharpoons V$ в кристалле нитрата аммония, особенность которого заключается в перестройке системы водородных связей при переориентации ионов нитрата и переходе кристалла в другую упорядоченную фазу через промежуточное состояние с ориентационно разупорядоченной структурой. Экспериментально показано, что наблюдаемые в спектре комбинационного рассеяния слабодетерированного NH_4NO_3 —IV компоненты локального колебания N—D имеют разную поляризацию, которая согласуется с предложенной моделью механизма перехода $IV \rightleftharpoons V$.

УДК 537.226.33:621.375.826

Либертс Г. В., Фрицберг В. Я. ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ В ПАРАЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗЕ ПЕРОВСКИТОВЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ.

Методом генерации второй оптической гармоники изучены микрообласти полярной фазы в матрице centrosymmetricной параэлектрической фазы. Установлены закономерности температурных зависимостей сигнала второй гармоники в параэлектрической фазе и вблизи фазового перехода в ряде перовскитовых сегнетоэлектриков с различной степенью размытия фазового перехода. Показано, что выявление закономерности хорошо объясняется моделями флуктуации поляризации и термической активации — релаксации кластеров поляризации.

УДК 537.226.33

Перро И. Т. ОСОБЕННОСТИ МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ ПРИ РАЗНЫХ СТЕПЕНЯХ РАЗМЫТИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ С ПЕРОВСКИТОВОЙ СТРУКТУРОЙ.

Используя метод упругих резонансных спектров, проведено исследование температурных зависимостей модулей упругости — модуля Юнга, модуля сдвига, модуля объемной упругости и коэффициента Пуассона сегнетоэлектрических твердых растворов в широком интервале температур (-180 — $550^\circ C$). Погрешность определения модулей упругости не превышает 1% (в области фазового перехода 5%), погрешность определения и стабилизации температуры $\pm 0,2^\circ C$. Установлено, что у всех исследованных систем твердых растворов температурные зависимости модуля объемной упругости проходят через неглубокий минимум в области фазового перехода. Температурные зависимости коэффициента Пуассона в области четких фазовых переходов изменяются резко; для сегнетоэлектрических твердых растворов с размытыми фазовыми переходами этот коэффициент при фазовых переходах изменяется мало.

УДК 537.226.33

Перро И. Т. ОПРЕДЕЛЯЕМОЕ МЕТОДОМ РЕЗОНАНСНЫХ СПЕКТРОВ ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ.

Наложение даже сравнительно небольшого электрического поля ($E = 8$ — 10 кВ·см $^{-1}$) приводит к значительным изменениям упругих свойств и

фазового состава у ряда систем сегнетоэлектрических твердых растворов с размытыми фазовыми переходами. Используя результаты акустических измерений, приведены полевые зависимости радиальных резонансных частот и данные измерения фазового состава образцов из сегнетокерамики цирконата-титаната свинца с добавками лантана (ЦТСЛ $x/65/35$, где x — молярные проценты лантана) при напряженности электрического поля до $20 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$.

УДК 537.226.33:539.12.043

Штернберг А. Р., Гринвалд Г. Ж., Шебанов Л. А., Капеннекс А. Э., Либертс Г. В., Улманис У. Я. ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОВОЙ КЕРАМИКИ.

В процессе исследования диэлектрических, оптических и электрооптических параметров изучено влияние воздействия γ -излучения (доза до $4 \cdot 10^8$ рад) на физические свойства ряда перовскитовых сегнетокерамик, в том числе прозрачных — ЦТСЛ $x/65/35$ и скандата-ниобата свинца. Обнаружено радиационное окрашивание керамики ЦТСЛ $x/65/35$, что обуславливается появлением широкой полосы поглощения с максимумом в области $390\text{--}400 \text{ нм}$. Предполагается, что в ЦТСЛ $x/65/35$ в результате γ -облучения осуществляется перераспределение вакансий в подрешетках перовскитовой структуры, что обуславливает некоторое дальнейшее размытие фазового перехода. В пределах исследованных доз облучения керамика скандата-ниобата свинца более стойкая к радиации по сравнению с ЦТСЛ $x/65/35$.

УДК 537.226.33

Рез И. С. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В РАЗРАБОТКЕ И ПРИМЕНЕНИЯХ СЕГНЕТО- И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКОВ.

Работа представляет собой обзор современных тенденций поиска и разработки новых диэлектрических материалов, обладающих существенной «активностью» в смысле преобразования одних видов энергии в другие. Подчеркивается особое свойство этих материалов — лабильность структуры вблизи фазовых переходов, что обеспечивает эффективное воздействие внешних управляющих полей. Перечисляются и анализируются основные области осуществляемых и возможных технических применений новых материалов.

УДК 537.226.4:539.26

Шебанов Л. А., Гаевскис А. П., Калване А. И., Бородаенко Н. И. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{BaBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$.

Приводятся результаты рентгеноструктурных исследований кристаллографических характеристик твердых растворов $\text{BaBi}_x\text{Pb}_{1-x}\text{O}_3$ в области температур $-180\text{--}500^\circ \text{C}$, а также измерений электропроводности в области фазового перехода в сверхпроводящее состояние. Обнаружена зависимость ширины температурного интервала перехода от фазового состава и легирующих добавок. Обсуждается вопрос взаимосвязи условий возникновения сверхпроводимости с обнаруженными аномалиями структурных параметров в области $x = 0,15\text{--}0,25$ и степенью ближнего упорядочения элементов перовскитовой кристаллической решетки.

Борман К. Я. ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3-PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$.

Проведены измерения теплового расширения образцов твердых растворов $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3-PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, полученных методом горячего прессования. Определены температурные зависимости коэффициента теплового расширения в широком интервале температур (от -190 до $+500^\circ C$) и изучены концентрационные зависимости температур фазовых переходов. Выявлена эволюция фазовых переходов в изучаемом ряде твердых растворов.

УДК 537.226.8:537.322.323

Биркс Э. Х., Фрицберг В. Я. ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ.

Рассмотрены основные тенденции развития исследований электрокалорического эффекта в сегнетоэлектриках за последние два десятилетия. При этом подчеркивается особая роль ЭКЭ для уточнения поляризационных характеристик сегнетоэлектриков с фазовым переходом типа порядок—беспорядок, а также попыток решения ряда прикладных задач. Приведены данные, характеризующие перспективы создания преобразователей энергии и охлаждающих установок на основе электрокалорического эффекта, наблюдаемого в сегнетоэлектриках с кислородно-октаэдрической структурой.

УДК 537.226.8

Заянчковский З. Б., Димза В. И. ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОВЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ.

Дается обзор основных направлений по изучению образования и влияния некоторых типов точечных дефектов кристаллической решетки на физические, в том числе и сегнетоэлектрические, свойства окисных перовскитов ABO_3 . Подчеркивается сложность интерпретации экспериментальных данных и указывается на необходимость более комплексного подхода к данной проблеме.

SUMMARY

UDC 537.226.3

Abolinsh Y. Y., Karpov S. V., Shultin A. A. EFFECT OF INTERMOLECULAR DYNAMICS ON PROPERTIES OF PHASE TRANSITIONS IN POLYATOMIC ION CRYSTALS.

The thermal behaviour of vibrational spectra of hydrogen-bonded crystals has been studied to find the effect of proton dynamics on the features of phase transformations in crystals with polyatomic ions, the mechanism of the low-temperature phase transition $IV \rightleftharpoons V$ in ammonium nitrate particularly being discussed. The latter transition is characterized by rearrangement of the hydrogen bonds in the process of reorientation of the NO_3^- ions while the crystal transforms to another ordered phase through an intermediate state of orientationally disordered structure. The proposed model mechanism of the $IV \rightleftharpoons V$ phase transition is supported by the results of an experimental study of polarized Raman spectra of isotopically dilute NH_4NO_3 — IV species in the region of N—D stretch of the NH_3D^+ .

UDC 537.226.33:621.537.826

Liberts G. V., Fritsberg V. J. GENERATION OF THE SECOND OPTICAL HARMONIC IN PARAELECTRIC PHASE OF PEROVSKITE FERROELECTRICS.

Appearance of polarized micro-volumes within the matrix of centro-symmetrical paraphase has been investigated by the second optical harmonic generation. The second harmonic signal as a function of temperature has been studied in the paraelectric phase and in the vicinity of the phase transition (PT) in ferroelectrics characterized by different diffusivity of the PT. It has been shown that the observed peculiarities are well described by the models of polarization fluctuations and the thermal activation-relaxation of polarization clusters.

UDC 537.226.33

Perro I. T. PECULIARITIES OF ELASTICITY MODULI OF PEROVSKITE TYPE FERROELECTRIC SOLID SOLUTIONS WITH DIFFERENT DIFFUSIVITY OF PHASE TRANSITIONS.

The temperature dependencies of elasticity moduli — the Young's modulus, the shear modulus, the bulk modulus and the Poisson's ratio of ferroelectric solid solutions in a wide range of temperature (-180° — $+550^\circ\text{C}$) have been studied by the elastic resonance. The elasticity moduli have been determined with an accuracy of $\pm 1\%$ ($\pm 5\%$ in the vicinity of phase transition), the temperature being stabilised within $\pm 0,2^\circ\text{C}$. It has been shown that the temperature curves of the bulk modulus for all the systems of solid solutions studied have a slight minimum near the phase transition. The Poisson's ratios undergo an abrupt change in the case of a sharp phase transition, while in the case of a diffuse phase transition the changes are insignificant.

Perro I. T. INVESTIGATION OF ELASTIC FIELD INFLUENCE ON PHASE COMPOSITION IN FERROELECTRIC SOLID SOLUTIONS BY RESONANCE SPECTRA METHOD.

Superimposition of a relatively weak electric field ($E = 8-10 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$) leads to significant changes of elastic properties and phase composition in several ferroelectric solid solution systems with diffuse phase transitions. The field dependences of radial resonance frequencies and the data of phase composition measurements in lanthanum doped zirconate-titanate samples (PLZT $x/65/35$, where x — molar per cent of lanthanum) at the electric fields up to $20 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ have been obtained from the acoustic measurements.

UDC 537.226.33:539.12.043

Sternberg A. R., Grinvald G. Z., Shebanov L. A., Kapenieks A. E., Liberts G. V., Ulmanis U. J. IRRADIATION EFFECTS ON PHASE TRANSITION, DIELECTRIC, OPTICAL AND ELECTROOPTICAL PROPERTIES OF PEROVSKITE TYPE CERAMICS.

The influence of γ — irradiation (the dose up to $4 \cdot 10^8$ rads) on physical properties of some perovskite type transparent ferroelectric ceramics including PLZT $x/65/35$ and lead-scandium niobate has been studied on the basis of dielectric, optical and electrooptical parameters investigation. Appearance of radiation-induced absorption band maximum at $390-400 \text{ nm}$ has been detected in PLZT $x/65/35$ ceramics. It has been supposed that vacancy redistribution in the perovskite sublattices occurs in PLZT $x/65/35$ as a result of γ — irradiation and causes some further diffusion of the phase transition. Within the range of the investigated radiation doses the lead-scandium niobate ceramics seems to be more resistant to irradiation than PLZT $x/65/35$.

UDC 537.226.33

Rez I. S. MODERN TENDENCIES IN DEVELOPMENT AND APPLICATIONS OF FERRO- AND PIEZOELECTRICS.

The subject of this paper is the modern tendencies in search and production of new dielectric materials having an essential «activity» in the sense of capability to transform one kind of energy into another. A particular feature of the materials — lability of the structure in the vicinity of the phase transition providing an effective external control has been stressed. The main fields of possible technical application of the new materials have been enumerated and analysed.

UDC 537.226.4:539.26

Shebanov L. A., Gayevskis A. P., Kalvane A. I., Borodayenko N. J. TEMPERATURE DEPENDENCIES OF CRYSTALLOGRAPHIC PARAMETERS AND ELECTROPHYSICAL FEATURES IN SOLID SOLUTIONS $\text{Ba}(\text{Bi}_x\text{Pb}_{1-x})\text{O}_3$.

The results of X-ray structure investigations of crystallographic characteristics in solid solutions $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ in the range of temperature $180-500^\circ\text{C}$ as well as conductivity measurements in the region of phase transition in superconductive state are presented. The width of the temperature range of the phase transition as a function of phase composition and doping materials has been stated. The problem of interdependence of superconductivity appearance conditions with the discovered anomalies of structural parameters in the region $x=0.15-0.25$ and the degree of short range ordering of the elements of perovskite crystal lattice has been discussed.

UDC 537.226.33:536.413.2

Borman K. J. CHARACTERISTICS OF SOLID SOLUTIONS $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ — $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ON THE BASIS OF THERMAL EXPANSION STUDIES.

The thermal expansion measurements of hot-pressed solid solution samples $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ — $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ have been carried out. The thermal expansion coefficient as a function of temperature has been determined over a wide range (from -190°C to $+500^\circ\text{C}$), the transition temperature vs. concentration being studied. An evolution of the phase transition in a series of solid solutions has been revealed.

UDC 537.226.8:537.322.323

Birks E. H., Fritsberg V. Y. ELECTROCALORIC EFFECT IN FERROELECTRICS.

The basic tendencies of the development of electrocaloric effect investigation in ferroelectrics during the last two decades have been presented. Specification of order-disorder type phase transitions as well as attempts to solve a range of applied problems play a particular role in this respect. The data characterizing prospective energy converters and cooling devices on the basis of electrocaloric effect observable in ferroelectrics with oxygen-octahedric structures are suggested.

UDC 537.226.8

Zayanchkovsky Z. B., Dimza V. I. EFFECT OF SOME CRYSTAL LATTICE DEFECTS ON PHYSICAL FEATURES OF PEROVSKITE FERROELECTRICS.

The basic trends have been observed in the study of some types of the crystal lattice point defects formation and their effect on the physical (including ferroelectric) features of oxide perovskites ABO_3 . The difficulties of interpretation of experimental data has been stressed and a necessity of more complex attitude towards the given problem suggested.

СОДЕРЖАНИЕ

Волдемар Янович Фрицберг	5
1. АБОЛИНЫШ Я. Я., КАРПОВ С. В., ШУЛТИН А. А. Влияние динамики межмолекулярного взаимодействия на характер фазовых переходов в кристаллах со сложными ионами	10
2. ЛИБЕРТС Г. В., <u>ФРИЦБЕРГ В. Я.</u> Генерация второй оптической гармоники в параэлектрической фазе перовскитовых сегнетоэлектриков	18
3. ПЕРРО И. Т. Особенности модулей упругости при разных степенях размытия фазовых переходов в сегнетоэлектрических твердых растворах с перовскитовой структурой	26
4. ПЕРРО И. Т. Определяемое методом резонансных спектров влияние электрического поля на фазовый состав в сегнетоэлектрических твердых растворах	35
5. ШТЕРНБЕРГ А. Р., ГРИНВАЛД Г. Ж., ШЕБАНОВ Л. А., КАПЕНИЕКС А. Э., ЛИБЕРТС Г. В., УЛМАНИС У. Я. Влияние облучения на фазовый переход, диэлектрические, оптические и электрооптические свойства перовскитовой керамики	44
6. РЕЗ И. С. Современные тенденции в разработке и применениях сегнето- и пьезоэлектриков	53
7. ШЕБАНОВ Л. А., ГАЕВСКИС А. П., КАЛВАНЕ А. И., БОРОДАЕНКО Н. И. Температурные зависимости кристаллографических параметров и электрофизических свойств твердых растворов системы $BaV_{1-x}Pb_{1-x}O_3$	80
8. БОРМАН К. Я. Изучение особенностей теплового расширения образцов твердых растворов $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3-PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$	96
9. БИРКС Э. Х., <u>ФРИЦБЕРГ В. Я.</u> Электрокалорический эффект в сегнетоэлектриках	106
10. ЗАЯНЧКОВСКИЙ З. Б., ДИМЗА В. И. Влияние некоторых дефектов кристаллической решетки на физические свойства перовскитовых сегнетоэлектриков	138
Рефераты на русском языке	138
Рефераты на английском языке	141

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Межвузовский сборник научных трудов

Редактор В. Полмане

Технический редактор А. Стурите

Корректор М. Дреймане

Сдано в набор 13.07.83. Подписано к печати 3.11.83. ЯТ 09275. Формат 60×90/16. Бумага писчая. Литературная гарнитура. Высокая печать. 9,0 физ. печ. л. 8,0 уч. изд. л. 9,3 усл. печ. л. Тираж 600 экз. Цена 80 к. Заказ № 5729.

Научно-исследовательский институт физики твердого тела
Отпечатано в Валмиерской типографии «Лиесма» Государственного комитета Латвийской ССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 228600, г. Валмиера, ул. А. Упиша, 7.