

Br/83

5582



---

---

**СТРУКТУРА  
И СВОЙСТВА  
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ**

Министерство высшего и среднего специального образования  
Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет имени Петра Стучки

Научно-исследовательский институт физики твердого тела

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА  
СЕТНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ /межвузовский/

Латвийский государственный университет им. П. Стучки  
Рига 1983

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Структура и свойства сегнетоэлектриков: Сборник научн. трудов. - Рига: ЛГУ им. П.Стучки, 1983. - 180 с.

Сборник посвящен актуальным вопросам разработки и изучения структуры и свойств - диэлектрических, оптических, электрооптических, фотоэлектрических - сегнетоэлектрических материалов. Приведены оригинальные результаты проведенных в НИИЛТ ЛГУ им. Петра Стучки исследований сегнетоэлектрического фазового перехода, в частности исследован электрокалорический эффект и влияние магнитного поля на диэлектрические свойства, механизма восстановления в перовскитах. Представлены результаты теоретического анализа особенностей электроуправляемой фазовой пластины на основе ЦТСЛ 10.

В сборник включены также обзорные статьи, освещающие вопросы изучения структурных и кристаллохимических особенностей висмутсодержащих сегнетоэлектрических соединений со слоистой перовскитоподобной структурой, сверхпроводимости в системе твердых растворов  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ .

Дана информация об историческом развитии механизма фазового перехода типа смещения в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, охарактеризовано современное состояние этой проблемы.

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

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

В.Димза (отв.ред.), А.Круминь,  
А.Штернберг

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

С 20403-121у 87.83.1704060000  
М 812(II)-83

С Латвийский  
государственный  
университет  
им.П.Стучки

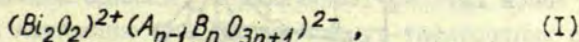


## ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СО СЛОИСТОЙ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

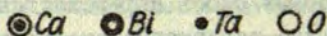
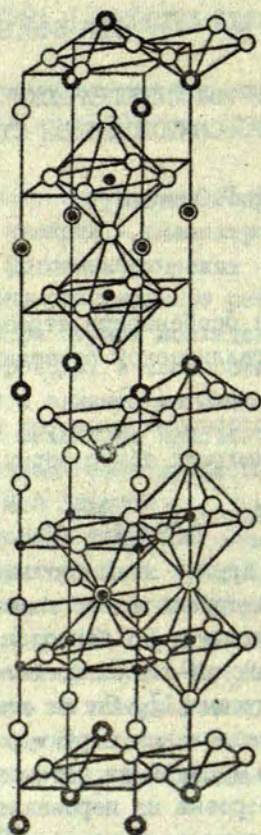
В. Г. Осипян

### Основные особенности строения кристаллической решетки

Семейство висмутсодержащих слоистых перовскитоподобных соединений (ЕСПС), имеющих общую формулу



где  $A - Ca, Sr, Ba, Pb, Bi$  и другие ионы соответствующих размеров;  $B - Ti, Ta, Nb, Mo, W$  и другие ионы, способные образовывать кислородные октаэдры;  $n = 1, 2, 3, \dots$  - число перовскитоподобных слоев между висмут-кислородными слоями, впервые было описано В. Ауривиллиусом [1]. Он же синтезировал и провел рентгеновские исследования структуры  $SrBi_2Nb_2O_9$  ( $n = 2$ ) и  $Bi_4Ti_3O_{12}$  ( $n = 3$ ). Было установлено, что структура этих соединений построена из перовскитоподобных слоев  $(A_{n-1}B_nO_{3n+1})^{2-}$ , чередующихся со слоями  $(Bi_2O_2)^{2+}$  [2, 3]. Толщина перовскитоподобных слоев определяется величиной  $n$ : эти слои по своей толщине содержат  $n$  кислородных октаэдров  $BO_6$ , соединенных друг с другом вершинами, аналогично их соединению в кристаллической решетке типа перовскита; катионы  $A$  размещаются внутри перовскитоподобных слоев в пространстве между октаэдрами  $BO_6$  [4, 5]. Соседние перовскитоподобные слои сдвинуты друг относительно друга на  $a/2$  в направлении  $[110]$  (рис. 1). Это приводит к тому, что в направлении  $[001]$  отрезки цепочек из  $n$  октаэдров, соединенных вершинами, чередуются с отрезками цепочек из кубо-



Р и с. I. Элементарная ячейка  $CaBi_2Ta_2O_9$  (число перовскитоподобных слоев  $n = 2$ ) [1].

октаэдров  $BiO_6$  и  $AO_6$ , соединенных друг с другом своими гранями [5]. К ионам А и В, образующим перовскитоподобный слой, предъявляются те же требования, что и в случае перовскитовой структуры, только несколько более жесткие, поскольку изменения размеров перовскитовых ячеек, которые

могут быть выделены в перовскитоподобных слоях, будут приводить к растяжению или сжатию висмут-кислородных слоев (возможности этого растяжения или сжатия ограничены). Авторы [5] полагают, что толеранц-фактор  $t$ , являющийся геометрическим критерием возможности образования структуры типа перовскита, было бы правильно дополнить критерием, сравнивающим размеры перовскитовых ячеек с допустимыми расстояниями между ионами висмута и кислорода в висмут-кислородных слоях, например, с помощью геометрических критериев:

$$t' = \frac{R_{Bi} + R_O}{R_A + R_O}, \quad t'' = \frac{R_{Bi} + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}. \quad (2)$$

Здесь  $R$  - ионный радиус. Условие, по которому  $t'$  и  $t''$  должны быть близки единице, ограничивает размеры ионов  $A$  и  $B$  и тем самым натяжение или сжатие висмут-кислородных слоев.

Согласно [6], допускаются такие комбинации ионов  $A$  и  $B$ , при которых  $X_A V_A + X_B V_B = 6n$  (2), где  $X_{A,B}$  - концентрация ионов  $A$  или  $B$ ,  $V_{A,B}$  - валентность соответствующего иона. В работе [7] на основании представлений об эластичной модели сформулированы соотношения между стабильностью и структурным несовершенством слоистых соединений висмута. Найдена зависимость энергии деформации от степени замещения ионов в позициях  $A$  и  $B$ . Увеличение  $n$  обуславливает увеличение параметра решетки в направлении  $[001]$  и энергии деформации. На основании этого высказано предположение о существовании максимального значения  $n$  (автор [7] сообщает о соединении с  $n = 8$ ). Выводы работы [7] подтверждают предположение авторов [4,5] о необходимости введения дополнительных критериев, учитывающих корреляцию размеров перовскитовых ячеек с оптимальным расстоянием между ионами висмута и кислорода в висмут-кислородных слоях. В работе [8] характерная особенность соединений висмута - способность кристаллизоваться по типу слоистых структур - объясняется ярко выраженной склонностью ионов висмута связываться в малополярные комплексы висмута  $(BiO)^+$ . Слои из  $(BiO)^+$  образуются в тех случаях, когда другой катион с малым ра-

диусом, но большим зарядом  $Ti^{4+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+}$  образует в решетке кислородные октаэдры, в связи с чем последние представляют интерес с точки зрения наличия у них сегнетоэлектрических свойств [8].

Г.А.Смоленский с сотрудниками, изучая свойства слоистых соединений, обнаружили сегнетоэлектрические свойства у  $PbBi_2Nb_2O_9$  [9]. Наличие у одного представителя обширного семейства слоистых соединений, которое включает в себя соединения типа  $ABi_2B_2O_9$ ,  $ABi_2B_3O_{12}$  и др., вызвало интерес к свойствам других веществ этого класса. Параллельно с работами Г.А.Смоленского с сотрудниками по изучению диэлектрических свойств И.Г.Исмаиладзе [10-12] исследовал кристаллическую структуру многочисленных соединений со слоистой структурой. Таким образом был выявлен новый обширный класс сегнетоэлектриков. Обнаружение сегнетоэлектрических свойств у  $PbBi_2Nb_2O_9$  побудило и ряд зарубежных ученых, таких как Кикучи [13], Суббарао [14-16], Фанг [17], Ван Уитерт [18], Дж.Деверин [19,20] и др. заняться исследованием слоистых соединений.

Сегнетоэлектрические свойства у  $Bi_4Ti_3O_{12}$  были открыты независимо и практически одновременно различными исследователями [4,11,16,18]. В СССР Г.А.Смоленский с соавторами получили петли диэлектрического гистерезиса у поликристаллического  $Bi_4Ti_3O_{12}$  [4], а И.Г.Исмаиладзе обнаружил фазовый переход из ромбической в тетрагональную фазу [11]. За рубежом Суббарао [16] и Ван Уитерт и Иджергон [18] выявили и довольно подробно исследовали диэлектрические, пьезоэлектрические свойства и кристаллохимию этого соединения.

Сегнетоэлектрики со слоистой перовскитоподобной структурой ниже температуры Кюри имеют ромбически (или более сложно) искаженную псевдотетрагональную структуру. Вдоль одной из диагоналей квадратного основания тетрагональной ячейки происходит удлинение, вдоль другой - сжатие. На этом основании Г.А.Смоленский с соавторами предположили, что в соединениях такого типа спонтанная поляризация

направлена параллельно плоскости слоев (перпендикулярно оси  $c$ ) [5]. Суббарао [15], обнаружив петлю диэлектрического гистерезиса у монокристаллического титаната висмута в направлении оси  $c$ , сделал вывод, что сегнетоэлектрической осью является ось  $c$ . В [6] отмечается, что для  $Bi_4Ti_3O_{12}$  обнаружено несколько полярных осей, в том числе в косых направлениях. По-видимому, имеет место возможность переключения двух компонент спонтанной поляризации, одна из которых переключается при значительно меньшем поле, чем другая, что является, конечно, необычной ситуацией для сегнетоэлектриков. Оси  $a$  и  $b$  доменов также могут переключаться в полях, приблизительно на 20% более высоких, чем коэрцитивное поле [6]. В связи с этим возникает ряд вопросов: наблюдаются ли подобные максимумы спонтанной поляризации в косых направлениях у других ВСПС; может ли большая поляризация быть реализована в керамике; значительно ли выше истинный пьезоэлектрический эффект, чем сообщаемый ниже.

Изучению доменной структуры и фазовому переходу в титанате висмута посвящены работы [21] и [22]; в работах [23] и [24] сообщается о возможности использования пленок  $Bi_4Ti_3O_{12}$  в качестве ячеек памяти.

Особо следует остановиться на результатах исследования, полученных авторами работы [25], которыми определены пределы растворимости для большого количества твердых растворов на основе  $Bi_4Ti_3O_{12}$  и показана возможность замещения иона висмута в перовскитовом слое 2- и 3-валентными ионами с радиусом 1,1-1,3 Å (ион  $Ti^{4+}$  в октаэдрической позиции может быть замещен ионами из более узкого интервала 0,58-0,65 Å). В обоих случаях нижний предел определяется стабильностью перовскитового слоя, верхний - "рассогласованием" между  $BiO$  и перовскитоподобными слоями. В очень ограниченных пределах возможно замещение висмута в слое  $BiO$ .

В настоящее время известно около семидесяти соединений семейства ВСПС (I), [26], большинство которых является сегнетоэлектриками с высокой температурой Кюри  $T_K$  (см. табл. I).



Т а б л и ц а I

Высокотемпературные сегнетоэлектрики семейства ВСПС

Соединение	Кол-во слоев $n$	Параметры решетки при 20 °С, Å			$T_K$ , °С
$Bi_2WO_6$	1	5,438	5,458	16,434	950
$PbBi_2Nb_2O_9$	2	5,492	5,503	25,530	526-560
$SrBi_2Nb_2O_9$	2	5,497	5,505	25,080	430
$CaBi_2Nb_2O_9$	2	5,435	5,485	24,870	575-650
$Bi_3TiNbO_9$	2	5,409	5,453	25,160	940
$PbBi_2Ta_2O_9$	2	5,496	5,496	25,400	430
$SrBi_2Ta_2O_9$	2	5,515	5,520	25,015	310-335
$CaBi_2Ta_2O_9$	2	5,435	5,468	24,970	550-600
$Bi_3TiTaO_9$	2	5,402	5,436	25,150	870
$Bi_4Ti_3O_{12}$	3	5,408	5,444	32,840	675
$CaBi_4Ti_4O_{15}$	4	5,405	5,420	40,900	790
$Na_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}$	4	5,427	5,460	40,650	655

\* П р и м е ч а н и е. Для  $Bi_2WO_6$  данные приведены по [27], для остальных соединений - по [5].

Более высокими  $T_K$  обладают соединения, где в позиции  $A$  перовскитоподобного слоя находятся ионы  $Bi^{3+}$  с высокой поляризуемостью. Этот факт был отмечен в работах [4,15,16]. Необходимо, однако, отметить, что  $T_K$   $Bi_2WO_6$ , т.е. соединения, в перовскитоподобном слое которого нет ионов висмута, превосходит значения таковых для ряда составов, имеющих в позиции  $A$  ионы  $Bi^{3+}$ , отличающихся, однако, от  $Bi_2WO_6$  числом  $n$  (закономерного изменения  $T_K$  с возрастанием значения  $n$  не наблюдается). Учитывая факт существования сегнетоэлектрических слоистых соединений, не содержащих висмута вообще, но обладающих еще более высокими  $T_K$  [28], следует предположить, что высокие температуры сегнетоэлектрического фазового перехода обусловлены наличием в структуре слоев как та-

ковьях. Как и в случае сегнетоэлектриков со структурой перовскита, ниобаты со слоистой структурой имеют более высокие температуры фазовых переходов, чем танталаты [4].

Высокотемпературные сегнетоэлектрики семейства ВСПС (I) представляют значительный практический интерес в связи с разработкой пьезоэлементов, предназначенных для использования при повышенных температурах. По данным Суббарао [14, 16], поляризованная керамика составов  $Bi_4Ti_3O_{12}$  и  $Na_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}$  имеет значения пьезоэлектрического модуля  $d = 27 \cdot 10^{-12}$  и  $15 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н, соответственно. Пьезоэлектрические свойства  $Na_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}$  приведены в работе [29]. Авторы установили, что пьезомодуль  $d_{31}$ , равный  $2,2 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н, остается практически постоянным в широком интервале температур  $(-180) - (+400)^\circ\text{C}$ . Выше  $400^\circ\text{C}$  пьезомодуль уменьшается, и при  $525^\circ\text{C}$  его измерить не удастся. Установлено, что пьезокерамика практически не стареет; авторы объясняют это малой подвижностью доменов. Икегами и Уэда [30] считают, что пьезокерамику состава  $Na_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}$  можно использовать до  $550^\circ\text{C}$ ; здесь же приводятся результаты исследования пьезоэлектрических свойств  $PbBi_2Nb_2O_9$ ,  $PbBi_4Ti_4O_{15}$ ,  $SrBi_4Ti_4O_{15}$ . Значение пьезомодуля  $d_{31}$  керамики этих составов находится в пределах  $(1-3) \cdot 10^{-12}$  Кл/Н. На основе ряда висмутсодержащих слоистых сегнетоэлектриков путем модифицирования получены пьезоэлектрические керамические материалы, предназначенные для использования в широком интервале температур [31-40].

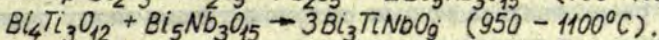
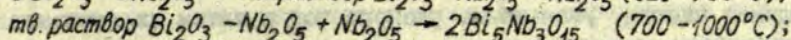
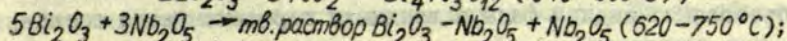
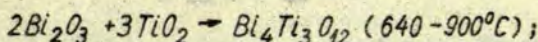
Необходимо отметить такую возможность повышения значений пьезомодуля  $d_{33}$ , как получение текстурированной сегнетокерамики [41-47]. Поляризация такой керамики позволяет получить пьезоматериал, обладающий в 1,5-2 раза большей пьезочувствительностью, чем пьезокерамика того же состава, полученная свободным спеканием [44]. Авторами работы [47] применен метод импульсной поляризации текстурированной керамики  $Bi_4Ti_3O_{12}$  и получено значение пьезомодуля  $d_{33} = 10 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н. Допустимо, что изменением величины импульса и его протяженности можно достичь больших значений  $d_{33}$ .

Следует отметить также, что вследствие текстурирования керамика становится анизотропной. Так, в направлении ориентации зерен падает механическая прочность; она возрастает в перпендикулярном направлении [43]. Вдоль различных кристаллографических осей различны и значения диэлектрической проницаемости, проводимости, пьезомодуля  $d_{33}$  [47]. Можно заключить, что текстурирование придает керамике свойство, характерное монокристаллу - анизотропию, что полностью отсутствует в поликристаллическом образце с хаотически направленными зёрнами.

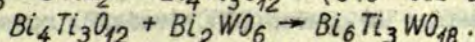
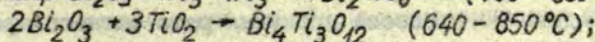
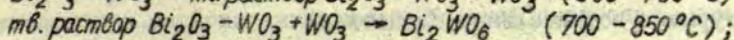
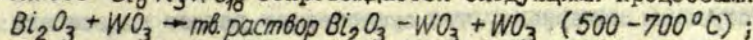
### Процессы синтеза и спекания ВСПС

Твердофазный синтез и спекание керамики составов ВСПС отличаются сложным химизмом, сопровождаются различными физико-химическими превращениями. Это делает необходимым осуществлять предварительное изучение механизмов протекающих твердофазных процессов с целью определения оптимальных технологических режимов и обеспечения направленного регулирования свойствами получаемых материалов.

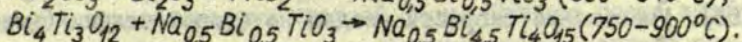
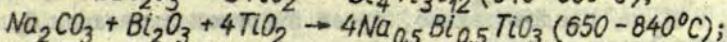
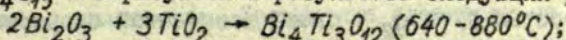
Технологию получения ВСПС усложняет многоступенчатость твердофазных реакций их синтеза. Методами рентгенофазового и дифференциального термического анализов установлено, что многоступенчатость процессов синтеза сегнетоэлектриков  $Bi_3TiNbO_9$ ,  $Bi_6Ti_3WO_{18}$ ,  $Na_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}$  связана с образованием определенного числа промежуточных продуктов, взаимодействие которых на заключительном этапе твердофазной реакции приводит к получению конечного однофазного соединения [48-50]. Фазообразование развивается через ряд последовательно-параллельных стадий таким образом, что нельзя выделить даже узкий температурно-временной интервал, где существовала бы только одна промежуточная фаза. При образовании  $Bi_3TiNbO_9$  в соответствующей стехиометрической смеси оксидов протекают следующие реакции (в скобках приведены температурные интервалы наиболее интенсивного фазообразования):



Синтез  $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{WO}_{18}$  сопровождается следующими процессами:

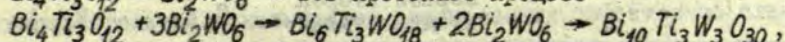
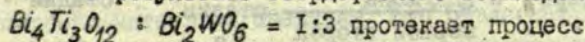


$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  образуется в результате следующих реакций:



Необходимо отметить, что  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  как классический сегнетоэлектрик семейства ВСПС является промежуточным продуктом во всех рассматриваемых процессах и одностадийное его образование происходит в интервале температур 640-900 °С. Составы ВСПС  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  и  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  (сведений о наличии сегнетоэлектрических свойствах  $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$  не обнаружено) образуются через соответствующие твердые растворы.

В результате твердофазного взаимодействия в смеси



который завершается образованием конечного продукта после 6-часовой выдержки при температуре 960 °С [51, 52]. В работе [52] сообщается о свойствах  $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ .

Другой важнейшей операцией в технологии получения керамических материалов является спекание. Процесс получения из пористой малопрочной заготовки монолитного материала довольно сложен и характеризуется рядом физических процессов. Исследование кинетики спекания и микроструктуры керамики на основе сложных оксидных висмутсодержащих сегнетоэлектрических соединений позволяет предположить вероятный механизм процесса, что представляет научный и практический интерес, так как процессы, протекающие при спекании - образование и рост контактов между частицами твердой фазы,

образование жидкой фазы и взаимная переориентация спекающихся частиц, уменьшение размера пор и затем их исчезновение, рекристаллизационное смещение границ между зернами, приводящее к увеличению их размеров, - приводят к изменению строения материала, что существенно влияет на все его структурно-чувствительные свойства.

Исследование процесса спекания ряда сегнетокерамических материалов на основе ВСПС (табл.2) позволяет разделить его на две стадии; каждая стадия характеризуется своей скоростью  $q_1$  и  $q_2$ , своей константой скорости процесса  $K_1$  и  $K_2$  и, следовательно, своей энергией активации  $Q_1$  и  $Q_2$  [53]. Уменьшение скорости усадки на второй стадии (умень-

Т а б л и ц а 2

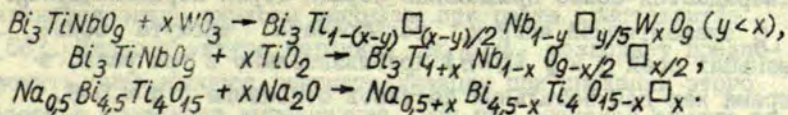
Результаты кинетических исследований некоторых ВСПС

Состав	Температурный интервал исследования, °С	Энергия активации изотермического спекания, кДж/моль		Интервалы значений показателя $q$ в уравнении Пинеса	
		первой стадии	второй стадии	первой стадии	второй стадии
				$q_1$	$q_2$
$Bi_2WO_6$	740-830	180,17	113,13	0,54-0,26	0,2-0,1
$Bi_6Ti_3WO_{18}$	920-1050	251,40	163,41	0,30-0,17	~0,1
$Na_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}^+$					
+Имас .% $Na_2O$	810-940	47,77	27,24	0,11-0,04	~0,04
$Bi_3TiNbO_9^+$					
+Имас .% $WO_3$	950-1080	377,10	272,35	0,40-0,10	0,26-0,06

шение значения параметра  $q$ ) происходит вследствие образования жидкой фазы, о чем свидетельствуют низкие значения энергий активации и параметра  $q$ , а также результаты измерений высокочастотной проводимости в процессе спекания [54]. Образование жидкой фазы приводит к повышению крис-

таллизационной способности спекающейся массы. Таким образом, первая, начальная стадия процесса - образование жидкой фазы с небольшой вязкостью за счет основного материала и взаимная переориентация спекающихся частиц под влиянием сил поверхностного натяжения - характеризуется большими значениями энергии активации и большей скоростью, чем вторая, заключительная стадия. Уменьшение значения параметра  $q$ , связанное со снижением скорости усадки, вероятно, обусловлено образованием замкнутой пористости, препятствующей дальнейшему уплотнению. Увеличение плотности на заключительном этапе происходит за счет процессов растворения и вторичной кристаллизации твердой фазы. Процесс роста зерен (рекристаллизация) завершается формированием жесткого скелета.

С целью активирования процесса спекания проведены легирование  $Bi_3TiNbO_9$  оксидом вольфрама [55] и синтез нестехиометрических составов -  $Bi_3TiNbO_9$  при избытке компонента  $TiO_2$  (I мас. % сверх стехиометрии) и  $Na_{0,5}Bi_{4,5}Ti_{4,0}O_{15}$  с избытком I мас. %  $Na_2O$  (вводился в виде карбоната  $Na_2CO_3$ ) [56], что привело к понижению температуры спекания и расширению интервала спекания. Это объясняется образованием дополнительной концентрации вакансионных дефектов по следующим схемам:



При этом, исходя из очевидных требований сохранения электронной нейтральности и близости ионных радиусов заменяющихся катионов, предполагаются гетеровалентные замещения  $3Ti^{4+} \rightarrow 2W^{6+} \square$  и  $6Nb^{5+} \rightarrow 5W^{6+} \square$ , приводящие к образованию вакансионных дефектов в катионных подрешетках титана и ниобия, а также  $2Nb^{5+} \rightarrow 2Ti^{4+} \square$  и  $Bi^{3+} \rightarrow Na^{+} \square$ , приводящие к возникновению дефектов в анионной подрешетке (подрешетке кислорода). Температура спекания  $Bi_3TiNbO_9$ , модифицированного оксидом вольфрама, понизилась на  $30^\circ$ , а

того же состава с избытком  $TiO_2$  - на  $90^\circ$ ; интервал спекания соответственно расширился от  $40$  до  $100^\circ$ . Синтез  $Na_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}$  при избытке  $Na_2O$  привел к снижению температуры спекания на  $200^\circ$ , интервал спекания достиг  $80^\circ$ . Следует особо отметить такой практически важный результат, как увеличение интервала спекания с повышением концентрации вакансионных дефектов. Таким образом, создание дополнительной концентрации вакансионных дефектов в анионной подрешетке (случай гетеровалентного замещения основного иона ионом меньшей валентности) активизирует процесс диффузионного массопереноса в большей степени, чем при модифицировании, когда дефектность образуется в катионной подрешетке. Это подтверждает факт, что массоперенос происходит в основном по дефектам анионной подрешетки, т.е. в процессе спекания преобладает объемная диффузия, что приводит к повышению плотности керамического материала.

Микроструктура керамики составов  $Bi_6Ti_3WO_{18}$ ,  $Bi_2WO_6$ ,  $Na_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}$ ,  $Na_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15} + 1$  мас. %  $Na_2O$ ,  $Bi_3TiNbO_9$ ,  $Bi_3TiNbO_9 + 0,5; 1,0; 1,5; 2$  мас. %  $WO_3$ ,  $Bi_4Ti_3O_{12}$  и  $Bi_{40}Ti_3W_3O_{30}$  изучена в работах [53,57]. Главной особенностью микроструктуры керамики ВСПС является продолговатая (столбчатая) форма зерен (рис.2), обусловленная тем, что рост кристаллитов имеет преимущественное направление  $[001]$  вдоль больших осей  $c$  элементарных ячеек соединений. Это подтверждается более правильной формой зерен керамики  $Bi_2WO_6$ : ось  $c$  элементарной ячейки вольфрамата висмута больше меньших осей  $a$  и  $b$  ( $a=b$ ) приблизительно в три раза, в то время как для остальных составов отношение  $c:a \approx 5-8$ . Чем больше отношение  $c:a$ , т.е. чем больше число перовскитоподобных слоев  $n$ , тем более вытянуты кристаллы. Для сравнения "протяженности" зерен можно оценить длину кристаллов вдоль оси  $c$  или средние величины их диагоналей. Можно также рассчитать отношения  $l_c:l_a(l_b)$ , где  $l_c$  и  $l_a(l_b)$  величина зерна вдоль большей и меньшей осей соответственно. Таким образом, каждому  $n$  будет соответствовать определенное отношение  $l_c:l_a$ . Слоистая структура оконча-



Р и с. 2. Фотография микроструктуры поверхности керамики  $Bi_6Ti_3W_{18}O_{48}$ .

тельно не сформировавшихся зерен свидетельствует об их слоевом росте, причем слои роста перпендикулярны большей оси  $c$  элементарной ячейки [53]. В результате вторичной кристаллизации (рекристаллизации) образуются крупные блоки зерен, границы которых пересекаются под углом  $\sim 120^\circ$ , что является энергетически выгодным при росте кристаллитов [58]. Микроструктура керамики  $Bi_4Ti_3O_{12}$  позволяет предположить, что процесс рекристаллизации при спекании этого состава протекает интенсивнее, чем при спекании других составов [53]. Наличие небольшого количества крупных зерен не сказывается отрицательно на свойствах технической керамики. При увеличении длительности спекания до 36 часов образуется большое количество крупных кристаллитов, что не приводит к возрастанию плотности, но неблагоприятно влияет на пьезоэлектрические свойства сегнетокерамики. Отрицательное влияние на керамические и диэлектрические свойства оказывает наличие пор (замкнутой пористости). Менее пористую высоко-



плотную керамику можно получить методом горячего прессования. Так, для сегнетокерамики состава  $Bi_3TiNbO_9$  достигнута плотность  $\sim 98\%$  от теоретической, однако мелкозернистая микроструктура, которая формируется при этом, отрицательно сказывается на пьезоэлектрических свойствах материала [59]. Следует отметить также, что горячее прессование гораздо менее производительно, чем метод свободного спекания. Благоприятное влияние на формирование микроструктуры оказывает добавка оксида вольфрама. Так, модифицирование состава  $Bi_3TiNbO_9$  этим оксидом приводит к образованию четко выраженной зернистой текстуры керамики. Очевидно, наличие ионов  $W^{6+}$  способствует лучшему кристаллообразованию. Керамика состава  $Bi_6Ti_3WO_{18}$ , содержащего  $WO_3$  в качестве основного компонента, состоит из хорошо сформированных крупных зерен [57].

#### Керамические и электрофизические свойства ВСПС

Керамика состава ВСПС отличается высокой плотностью и практически нулевыми открытой пористостью и водопоглощением [53]. Плотность керамических материалов на основе ВСПС, как правило, достигает значений, превышающих 90% от теоретической; значения общей пористости фактически характеризуют относительный объем замкнутых пор (табл.3).

Одной из главных задач при создании пьезокерамики на основе ВСПС является снижение проводимости получаемых материалов, особенно при повышенных температурах. Эта цель достигается гетеровалентным модифицированием, что одновременно активизирует процесс спекания. Так, легирование состава  $Bi_3TiNbO_9$  оксидом вольфрама позволяет достигнуть повышения удельного сопротивления керамики при комнатной температуре на 3 порядка, причем модифицированная керамика сохраняет более высокие значения удельного сопротивления по сравнению с немодифицированной до температуры 600 °С [59]. Ионы  $W^{6+}$  в решетке  $Bi_3TiNbO_9$  являются донорами, вследствие чего это соединение обладает  $p$ -типом проводи-

## Керамические свойства некоторых ВСПС

Состав	Температура спекания, °C 2 часа	Плотность, г/см <sup>3</sup>		Общая пористость, проц.
		теорет.	эксперим.	
$Bi_3TiNbO_9$ (BTN)	1090	8,26	7,47	9,57
+Имас .% $WO_3$				
BTN + 0,5	1070	-	7,64	7,50
BTN + 1,0	1060	-	7,67	7,14
BTN + 1,5	1060	-	7,75	6,17
BTN + 2,0	1070	-	7,53	8,84
BTN+Имас .% $TiO_2$	1000	-	7,65	7,38
$Bi_6Ti_3WO_{18}$	980	8,56	7,86	8,18
$Na_{0,5}Bi_{4,5}Ti_{4,0}O_{15}$ (NBT)	1140	7,63	6,90	9,57
+Имас .% $Na_2O$				
NBT + 0,5	940	-	6,72	11,93
NBT + 1,0	940	-	7,05	7,60
$Bi_{10}Ti_3W_3O_{30}$	1030	9,04	8,55	5,40

мости, и, значит, для научно обоснованного подбора модификаторов необходимо учитывать тип проводимости того или иного состава. Отметим, что, используя комбинированные добавки, можно одновременно добиться существенного понижения и проводимости керамики, и температуры спекания: так, для состава  $Bi_3TiNbO_9$  это могут быть оксиды  $WO_3$  и  $TiO_2$ .

Поляризованная керамика на основе ВСПС пьезоактивна (см. табл. 4). Значения пьезоэлектрических модулей  $d_{31}$  и  $d_{33}$  для керамики на основе составов  $Na_{0,5}Bi_{4,5}Ti_{4,0}O_{15}$  и  $Bi_6Ti_3WO_{18}$  остаются практически неизменными до температуры 500 °C. Керамический материал на основе  $Bi_3TiNbO_9$  сохраняет пьезочувствительность до 700 °C, следовательно, на основе таких составов возможно создание высокотемпературных пьезодатчиков, способных работать до температур 500-700 °C.

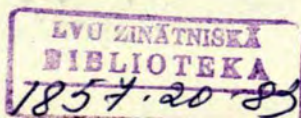


Таблица 4

Диэлектрические и пьезоэлектрические параметры некоторых ВСПС  
при комнатной температуре

Состав	Удельное сопротивление $\rho$ , Ом·м	Относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	Тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$	Пьезоэлектрические модули $d_{ij} \cdot 10^{-12}$ , Кл/Н		Коэффициент электромехан. связи $K_p$	Механическая добротность $Q_M$	Скорость звука, $V \cdot 10^{-3}$ , м/с
				$d_{31}$	$d_{33}$			
$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$								
+I мас. % $\text{WO}_3$	$10^{12}$	120	0,005	-	5,5	-	-	-
+I мас. % $\text{TiO}_2$	$10^{11}$	120	0,006	-	4,0	-	-	-
$\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{WO}_{18}$	$10^{10}$	120	0,012	4,6	15,0	0,04	2330	3,80
$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$								
+I мас. % $\text{Na}_2\text{O}$	$10^{12}$	160	0,015	4,0	15,0	0,04	2600	4,08
$\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$	$10^{12}$	122	0,009	4,3	8,0	0,04	1500	3,53
$\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$	$10^{10}$	110	0,02	-	4,0	-	-	-

Примечание. Для составов, для которых пьезоэлектрический модуль  $d_{31}$  не удалось промерить, величины  $K_p$ ,  $Q_M$  и  $V$  не определялись.

Итак, висмутсодержащие сегнетоэлектрики со слоистой перовскитоподобной структурой обладают некоторыми отличительными свойствами. Это, во-первых, высокие температуры сегнетоэлектрического фазового перехода, что делает принципиально возможным их использование при повышенных температурах; во-вторых, для них характерна низкая диэлектрическая проницаемость в широком интервале температур. Для  $Bi_3TiNbO_9$ , например,  $\epsilon \approx 120$  практически до  $\sim 650^\circ C$  при  $T_K = 940^\circ C$ . В-третьих, им свойственна высокая механическая добротность, что представляет большой практический интерес с точки зрения создания на основе таких составов электромеханических фильтров. К этому следует добавить возможность применения керамики ВСПС на высоких частотах (не исключена применимость на сверхвысоких частотах, однако соответствующих исследований ни в отечественной ни в зарубежной литературе не имеется) и практическое отсутствие старения пьезокерамики.

#### Некоторые кристаллохимические и кристаллофизические аспекты ВСПС

Соединения семейства ВСПС (I) являются представителями одного из трех известных в настоящее время типов соединений со слоистой перовскитоподобной структурой [60]. Оригинальная кристаллическая структура ВСПС обуславливает ряд кристаллохимических и кристаллофизических особенностей этих составов.

В работах [13,51] отмечается, что соединения  $Bi_7Ti_4NbO_{21}$ ,  $Bi_6Ti_3WO_{18}$ ,  $Bi_{10}Ti_3W_3O_{30}$  не описываются формулой (I), но по структурному типу относятся к слоистым соединениям, поскольку составы  $Bi_7Ti_4NbO_{21}$  и  $Bi_6Ti_3WO_{18}$  (BTW) являются "комбинациями" известных слоистых структур:  $Bi_4Ti_3O_{12}$  ( $n = 3$ ) и  $Bi_3TiNbO_9$  ( $n = 2$ ) для  $Bi_7Ti_4NbO_{21}$  и  $Bi_4Ti_3O_{12}$  и  $Bi_2WO_6$  ( $n = 1$ ) для BTW. Сообщая о получении ряда новых соединений семейства ВСПС (I), тот же автор отмечает, что в позициях A и B могут быть комбинации соответ-

ствующих ионов. Рентгеноструктурным анализом обнаружена изоструктурность  $Bi_6Ti_3WO_{18}$  и известного сегнетоэлектрика  $Bi_3TiNbO_9$ , что представляется очевидным при формульной записи  $Bi_3Ti(Ti_{0,5}W_{0,5})O_9$  [13].

Возможность замещения  $Nb^{5+}$  на  $(Ti_{0,5}^{4+}W_{0,5}^{6+})$  обусловлена близостью соответствующих ионных радиусов и сохранением электронейтральности формульной единицы; это имеет место и для изоструктурных соединений  $Bi_5Nb_3O_{15}$  и  $Bi_{10}Ti_3W_3O_{30}$  ( $Bi_5Ti_{4,5}W_{4,5}O_{15}$ ). Принадлежность  $Bi_6Ti_3WO_{18}$  к семейству ВСПС вполне очевидна из формулы  $Bi_3Ti(Ti_{0,5}W_{0,5})O_9$ .

Такая запись, согласно (1), позволяет представить слоистую структуру  $Bi_6Ti_3WO_{18}$  формулой  $(Bi_2O_2)^{2+}(BiTi_{4,5}W_{0,5}O_7)^{2-}$ , из которой видно, что число перовскитоподобных слоев  $n$  для рассматриваемого состава равно 2, и, следовательно, структура  $Bi_6Ti_3WO_{18}$  отлична от структуры  $Bi_4Ti_3O_{12}$  и  $Bi_2WO_6$ .

Состав  $Bi_6Ti_3WO_{18}$  не выражается формулой (1), так как подрешетка В состоит, в свою очередь, из двух катионных подрешеток (титана  $Ti^{4+}$  и вольфрама  $W^{6+}$ ). Таким образом, подрешетку В следует представить как  $B'_{n-m}B''_m$ , где  $m$  для данного случая равно 0,5. Наличие в семействе ВСПС таких соединений, как  $Na_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}$ ,  $PbBi_4Ti_4O_{15}$  и ряда других [7] свидетельствует о том, что подрешетка А также может состоять из нескольких (для указанных соединений - двух) подрешеток и может быть расписана аналогично подрешетке В. Таким образом, можно предложить более общую формулу семейства:

где  $p$  и  $m$  могут принимать также дробные значения при гетеровалентном замещении  $2Nb^{5+} \rightarrow Ti^{4+}W^{6+}$ . В общем случае должно выполняться условие (2), которое следует записать в виде

$$(Bi_2O_2)^{2+}(A'_{n-1-p}A''_pB'_{n-m}B''_mO_{3n+1})^{2-} \quad (3)$$

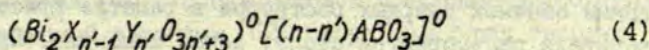
где  $p$  и  $m$  могут принимать также дробные значения при гетеровалентном замещении  $2Nb^{5+} \rightarrow Ti^{4+}W^{6+}$ . В общем случае должно выполняться условие (2), которое следует записать в виде

$$x_A'V_{A'} + x_A''V_{A''} + x_B'V_{B'} + x_B''V_{B''} = 6n$$

При  $p=m=0$ , а также  $p=n-1$  и  $m=n$  предложенная формула принимает вид (1). Комбинации гетеровалентных ионов в катионных подрешетках должны обеспечивать электронейтральность элементарной ячейки. Не исключено, что подрешетки

$A$  и  $B$  могут подразделяться на большее ( $> 2$ ) число составных катионных подрешеток; в этом случае формула (3) может быть расписана соответствующим образом на максимально возможное количество подрешеток, равно как и условие (2).

Принципиальная возможность существования большого количества катионных подрешеток и реализация различных комбинаций, например,  $A_{n-1}B'_{n-m}B''_m$  и т.п., позволяют предположить, что семейство ВСПС (I) весьма многочисленно и возможен поиск новых сегнетоэлектрических составов ВСПС [7,13,51]. В работе [61] предлагается другая формула висмутсодержащих слоистых структур:



где  $n$  и  $n'$  - целые положительные числа,  $n' \leq 3$ ,  $n-n' \geq 0$ ;  $X$  и  $A$  - 1-, 2- и 3-валентные катионы в 12-кратной координации ( $Na, K, Ca, Sr, Pb, Ba, Bi, La$  и др.) и  $B$  - 3-, 4-, 5-, 6-валентные катионы в октаэдрической координации ( $Cr, Ga, Fe, Ti, Ta, Nb, W, Mo$ ), т.е. тот же набор ионов. На наш взгляд, существующие структурные мотивы ВСПС точнее выражаются формулой (3), которая может служить отправной точкой для получения новых составов.

Необходимо отметить также следующее отклонение некоторых составов ВСПС от формулы (I). При наличии в подрешетке  $B$  катионов с высокой валентностью могут быть заполнены не все разрешенные  $B_n$  позиции. Так, при  $n = 4$  у соединений  $Bi_5Nb_3O_{15}$ ,  $Bi_{10}Ti_3W_3O_{30}$  заполнены  $B_{n-1}$  позиции. Следствием этого должна явиться повышенная вакансионная дефектность этих составов. Последнее достаточно убедительно подтверждается хорошей спекаемостью немодифицированной шихты состава  $Bi_{10}Ti_3W_3O_{30}$ , плотность керамики при температурах обжига 970-1020 °C достигает значения ~95% от теоретической. Такой результат не всегда доступен для многих составов даже при модифицировании. Аналогичные рассуждения справедливы и по отношению к соединению  $Bi_7Ti_4NbO_{21}$ : при  $n = 6$  заполнено пять  $B$  позиций катионной подрешетки. В соединениях с числом перовскитоподобных слоев  $n = 1$  от-

сутствует (свободна) вся катионная  $A_{n-1}$ -подрешетка, и структура таких соединений, как  $Bi_2WO_6$ ,  $Bi_2MoO_6$ , по всей вероятности, является неуплотненной, рыхлой. По-видимому, этим объясняется ионная проводимость  $Bi_2WO_6$  в широком интервале температур.

Ряд кристаллохимических проблем возникает при рассмотрении взаимодействия различных ВСПС. В работе [60] отмечается, что в случае образования твердых растворов двух слоистых соединений, имеющих различную толщину перовскитоподобных слоев, растворение идет таким путем, который невозможен в твердых растворах обычных соединений. При образовании обычных твердых растворов в решетке кристалла-растворителя растворяются атомы, ионы, молекулы. При образовании твердых растворов слоистых соединений в его решетке могут "растворяться" слои; при этом растворимыми элементами являются уже не микроскопические, а элементы двумерно-макроскопические [60]. Здесь же отмечается, что при изучении твердых растворов слоистых соединений следует считаться с возможностью упорядоченного чередования слоев различного сорта. Вещество с упорядочением такого рода, в котором соотношение компонентов выражается малыми целыми числами, целесообразно отнести к числу соединений, поскольку оно будет, по-видимому, соответствовать особой точке на фазовой диаграмме [60]. Подчеркивается также возможность политипии. Результаты работы [51] свидетельствуют о том, что при взаимодействии двух слоистых соединений с различными  $n$  твердые растворы образуются в весьма ограниченном концентрационном интервале, а слоистая структура образующегося индивидуального соединения  $Bi_{10}Ti_3W_3O_{30}(Bi_5Ti_{1,5}W_{1,5}O_{15})$  должна быть представлена как  $(Bi_2O_2)^{2+}(Bi_3Ti_{1,5}W_{1,5}O_{13})^{2-}$  и  $n = 4$ , т.е. перовскитоподобные слои этого состава не есть простое чередование таковых исходных  $Bi_4Ti_3O_{12}$  ( $n = 3$ ) и  $Bi_2WO_6$  ( $n = 1$ ); взаимодействие этих же соединений (при иных температурно-временных условиях и другом соотношении компонентов) приводит к образованию соединения  $Bi_6Ti_3WO_{18}$  с числом перовскитоподобных слоев  $n = 2$  [49], а в [48]

установлено, что состав  $Bi_3TiNbO_9$  ( $n$  также равно 2) есть результат взаимодействия  $Bi_4Ti_3O_{12}$  и  $Bi_5Nb_3O_{15}$  ( $n = 4$ ). Соединение  $Bi_7Ti_4NbO_{21}$  ( $n = 3; 6?$ ) автором [13] получено совместным обжигом  $Bi_4Ti_3O_{12}$  и  $Bi_3TiNbO_9$ . Если зависимость  $n_{образ} = f(n_{исход})$  и существует, то, по всей вероятности, она имеет сложный вид и число перовскитоподобных слоев образующегося соединения, очевидно, зависит не только от  $n_i$  исходных составов. Предположение о возможности внутрислойной растворимости, т.е. растворения ионов одного сорта, входящих в состав перовскитоподобных слоев одного соединения, в построенных из других ионов перовскитоподобных слоях другого соединения [60], согласуется с предложенной формулой (3). Наблюдаемый авторами [62] непрерывный ряд твердых растворов в системе  $Bi_4Ti_3O_{12} - Bi_2MoO_6$  ниже  $325^\circ C$  распадается, что, очевидно, связано с ограниченной растворимостью выбранных компонентов. Ограниченную взаимную растворимость титаната и молибдата висмута следует объяснить существенным различием параметра элементарных ячеек  $c$  этих соединений: период идентичности вдоль оси  $c$  для  $Bi_4Ti_3O_{12}$  приблизительно в два раза больше соответствующего параметра  $Bi_2MoO_6$  ( $n = 1$ ); численные значения составляют  $32,840 \text{ \AA}$  [16] и  $16,213 \text{ \AA}$  [63], что затрудняет диффузионный процесс образования однофазного твердого раствора. Принимая во внимание это обстоятельство, поиск твердых растворов в широком концентрационном интервале (возможно, непрерывных рядов), следует вести между слоистыми соединениями с одинаковым количеством перовскитоподобных слоев, т.е. соединениями, имеющими близкие значения периода идентичности вдоль большей оси  $c$  элементарных ячеек ВСПС. При исследовании систем двух или более составов ВСПС с различным числом  $n$  более вероятно обнаружение нового члена семейства.

Большой интерес ВСПС представляют и для изучения структурных переходов. В [5] отмечается, что в твердых растворах слоистых соединений в зависимости от степени замещения тех или иных ионов, в том числе и в слое  $(BiO)^+$ , наблюдаются размытые фазовые переходы. Интерес представляет предположение авторов [64] о том, что ВСПС с четным числом



перовскитоподобных слоев  $n$  имеют два фазовых перехода с интервалом  $\sim 200$  °С, более высокий из которых и является сегнетоэлектрическим. Так, например, в составе  $Bi_3TiNbO_9$  наблюдается два перехода при 740 и 940 °С (аналогичных данных для других соединений не обнаружено). Отметим также, что наблюдается частотная дисперсия температуры сегнетоэлектрического фазового перехода ВСПС, а при измерении  $T_K$  соединения  $Bi_{40}Ti_3W_3O_{30}$  по температурной зависимости диэлектрической проницаемости при нагревании и охлаждении наблюдается гистерезис ( $\sim 4^\circ$ ). Это может свидетельствовать о том, что, по крайней мере, для некоторых ВСПС фазовый переход является фазовым переходом первого рода.

### В ы в о д ы

ВСПС интересны в научном плане как объекты, обладающие оригинальной кристаллической структурой и, соответственно, рядом кристаллохимических и кристаллофизических особенностей. Есть все основания полагать, что изучение индивидуальных соединений и систем двух(и более) составов ВСПС позволит осветить ряд закономерностей и проблем физики и химии реальных (с учетом дефектности) твердых тел. При этом следует особо подчеркнуть, что подобные исследования имеют и практическое значение, так как большинство ВСПС, равно как и большинство новых составов, которые могут быть обнаружены в многочисленных системах ВСПС, являются сегнетоэлектриками с высокой температурой сегнетоэлектрического фазового перехода, что позволяет использовать их при повышенных температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aurivillius B. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices: I. Structure Type of  $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_9$ . - Ark. Kemi, 1949, vol.1, N 54, p.463-480.
2. Aurivillius B. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices: II. Structure of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . - Ark.Kemi, 1949, vol.1, N 58, p.499-512.
3. Aurivillius B. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices: III. Structure of  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ . - Ark.Kemi, 1950, vol.2, N 37, p.512-527.
4. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И. Сегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа со слоистой структурой. - Физ.твёрдого тела, 1971, т.3, № 3, с.895-901.
5. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник И.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и анти-сегнетоэлектрики. - Л., 1971. 476 с.
6. Яaffe Б., Кук У., Яaffe Г. Пьезоэлектрическая керамика. - М., 1974. - 286 с.
7. Kikuchi T. Stability of Layered Bismuth Compounds in Relation to the Structural Mismatch. - Mater.Res.Bull., 1979, vol.14, N 12, p.1561-1569.
8. Смолянинов И.П. Физико-химическое исследование фазовых равновесий в системах с участием окиси висмута. Автореф. дис. на соиск.учен.степ.канд.хим.наук. Ростов-на-Дону, 1963.
9. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И. Новая группа сегнетоэлектриков (со слоистой структурой). - Физ.твёрдого тела, 1959, т.1, № 1, с.169-170.
10. Исмаилзаде И.Г. Рентгенографическое исследование структуры некоторых новых сегнетоэлектриков со слоистой структурой. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1960, т.24, № 10, с.1198-1202.
11. Исмаилзаде И.Г. Рентгенографическое исследование фазовых переходов в сегнетоэлектриках со слоистой структурой:  $\text{ABi}_2\text{B}_2\text{O}_9$  ( $A = \text{Sr, Ba, Bi}$ ;  $B = \text{Nb, Ta, Ti}$ ),  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  и  $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ . - Азерб.хим.журнал, 1961, № 5, с.91-103.
12. Исмаилзаде И.Г. Рентгенографическое исследование фазовых переходов в некоторых слоистых сегнетоэлектриках. - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1967, т.3, № 7, п.1295-1297.

13. Kikuchi T. Synthesis of New Layered Bismuth Titanates,  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  and  $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{WO}_{20}$ . - *J. Less-Com.Met.*, 1976, vol.48, N 2, p.319-323.

14. Subbarao E. Crystal Chemistry of Mixed Bismuth Oxides with Layer-type Structure. - *J.Amer.Ceram.Soc.*, 1962, vol.45, N 4, p.166-169.

15. Subbarao E. A Family of Ferroelectric Bismuth Compounds. - *J.Phys.Chem.Solids*, 1962, vol.23, N 6, p.665-676.

16. Subbarao E. Ferroelectricity in  $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  and Its Solid Solutions. - *Phys.Rev.*, 1961, vol.122, N 3, p.804-807.

17. Aurivillius B., Pang P.H. Ferroelectricity in the Compound  $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{28}$ . - *Phys.Rev.*, 1962, vol.126, N 3, p.893-896.

18. Uittart L., van, Egerton L. Bismuth Titanate - a Ferroelectric. - *J.Appl.Phys.*, 1961, vol.32, N 5, p.959.

19. Deverin J.A., Dielectric and Magnetolectric Properties of  $\text{Bi}_2\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{20}$ . - *Ferroelectrics*, 1978, vol.19, N 1-2, p.9-14.

20. Deverin J.A. The Dielectric Properties of  $\text{PbBi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{20}$  Ceramics. - *Ferroelectrics*, 1978, vol.19, N1-2, p.5-7.

21. Cummins S., Luke T. Bismuth Titanate Ferroelastic Distortion and Domain Studies. - *Ferroelectrics*, 1974, vol.7, N 1-4, p.323-325.

22. Hisano K., Toda K. Underdamped Soft Mode in Bismuth Titanate ( $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ). - *Solid State Commun.*, 1976, vol.18, N 5, p.585-588.

23. Sugibuchi K. e.s. Ferroelectric Field-Effect Memory Device Using Bismuth Titanate ( $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) Film. - *J.Appl.Phys.*, 1975, vol.46, N 7, p.2877-2881.

24. Wu S., Francobbe M., Takei W. Domain Switching Effects in Epitaxial Films of Ferroelectric Bismuth Titanate. - *Thin Solid Films*, 1976, vol.36, N 2, p.509-512.

25. Armstrong R.A., Newham R.E. Bismuth Titanate Solid Solutions. - *Water.Res.Bull.*, 1972, vol.7, N 10, p.1025-1034.

26. Watanabe A., Goto M. Characterization of  $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_9$  Having a Unique Layered Structure. - *J. Less-Com.Met.*, 1978, vol.61, N 2, p.265-272.

27. Hutchison J.L., Anderson J.S., F.R.S., Rao C.N.R. Electron Microscopy of Ferroelectric Bismuth Oxides Containing Perovskite Layers. - Proc.Roy.Soc., London, 1977, vol.355 A, p.301-312.

28. Стефанович С.Д., Захаров Н.А., Веневцев Ю.Н. Сегнетоэлектрики  $A_2B_2O_7$  со слоистой перовскитоподобной структурой. - М., 1978. - 53 с.

29. Риекстиньш Т.П., Медовой А.И., Кручан Я.Я., Борман К.Я. Пьезоэлектрические свойства  $Nd_{0,5}Bi_{4,5}Ti_{0,5}$ . - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн.н., 1966, № 6, с.40-43.

30. Ikegami S., Ueda J. Piezoelectricity in Ceramics of Ferroelectric Bismuth Compounds with Layer Structure. - Jap.J.Appl.Phys., 1974, vol.13, N 10, p.1572-1577.

31. А.с. 497267 (СССР). Керамический материал для изготовления пьезоэлементов/ Ю.А.Вусевкер, Л.Г.Эпремян, Ю.В.Гурвич и др. - Оpubл. в Б.И., 1975, № 48.

32. А.с. 597659 (СССР). Шихта для изготовления пьезо-керамического материала/ О.П.Крамаров, Л.В.Джения, Д.Э.Файнридер и др. - Оpubл. в Б.И., 1978, № 10.

33. Pat. 73 77,399 (Japan). Ferroelectric Piezoelectric Ceramics (K.Takahashi, Y.Tanaka. - CA, 1974, vol.80, N 10, p.409.

34. Pat.75 34,314 (Japan). Piezoelectric Ceramics Based on  $Ba_{0,5}Bi_{2,5}Ti_{0,5}Nb_{1,5}O_9$ / K.Takahashi, H.Fujita, Y.Sugimura. - CA, 1975, vol.83, N 12, p.653.

35. Pat.75, 34,312 (Japan). Piezoelectric Ceramics Compositions/ K.Takahashi, H.Fujita, Y.Sugimura. - CA, 1975, vol.83, N 12, p.653.

36. Pat.75 34,313 (Japan) Piezoelectric Ceramics Based on  $SrBi_4Ti_4O_{15}$  / K.Takahashi, H.Fujita, Y.Sugimura.- CA, 1975, vol.83, N 12, p.653.

37. Pat. 2,549,891 (Japan). Ceramic Dielectric Composition/ K.Takahashi, N.Yamaguchi, M.Hori, M.Turuta. - CA, 1976, vol.85, N 4, p.448.

38. Pat. 79,131,800 (Japan). Ceramic Dielectric Material/ K.Sakada, Y.Matsumoto. - CA, 1980, vol.92, N 6, p.607.

39. А.с. 823349 (СССР). Пьезоэлектрический керамический материал/ Д.А.Шитца, В.Г.Осипян, Э.Ж.Фрейдентфельд и др. - Оpubл. в Б.И., 1981, № 15.

40. А.с. 831760 (СССР). Пьезоэлектрический керамический материал/ Т.К.Кутузова, Д.А.Шитца, Э.Ж.Фрейдентфельд и др. - Опубл. в Б.И., 1981, № 19.

41. Takenaka T., Sakata K., Grain Orientation and Electrical Properties of Hot-forged  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Ceramics. - Jap.J.Appl.Phys., 1980, vol.19, N 1, p.31-39.

42. Takenaka T., Shoji K., Sakata K. Grain Orientation and Microstructure of Hot-forged  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Ceramics.- Proc. 20-th Jap.Congr.Mater.Res., Kyoto, 1975, p.212-214.

43. Nakamura Y., Igarashi H., Taniai T., Okazaki K. Grain Orientation Effects on Strength in  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ . - Amer. Ceram.Soc.Bull., 1979, vol.58, N 9, p.853-855.

44. Igarashi H., Matsunaga K., Taniai T., Okazaki K. Dielectric and Piezoelectric Properties of Grain-oriented  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  Ceramics. - Amer.Ceram.Soc.Bull., 1978, vol.57, N 9, p.816-817.

45. Holmes M., Newnham R., Cross L. Grain Oriented Ferroelectric Ceramics. - Amer.Ceram.Soc.Bull., 1979, vol.58, N 9, p.872.

46. Takenaka T., Sakata K. Electrical Properties of Grain Oriented Ferroelectric Ceramics in Some Lanthanum Modified Layer-structure Oxides. - Ferroelectrics, 1981, vol.38, p.769-772.

47. Swartz S., Schulze W.A., Biggers J.V. Fabrication and Electrical Properties of Grain Oriented  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Ceramics. - Ferroelectrics, 1981, vol.38, p.765-768.

48. Шитца Д.А., Осипян В.Г., Максимова О.С., Фрейдентфельд Э.Ж. Високотемпературные физико-химические превращения в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ . - Изв. АН Латв.ССР. Сер. химическая, 1980, № 4, с.452-456.

49. Осипян В.Г., Шитца Д.А., Фрейдентфельд Э.Ж. Исследование процесса образования соединений  $\text{Bi}_6\text{Ti}_3\text{WO}_{18}$  и  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . - Изв. АН ЛатвССР. Сер.химическая, 1981, № 2, с.204-206.

50. Шитца Д.А., Осипян В.Г., Кутузова Т.К., Фрейдентфельд Э.Ж. Образование, спекание и свойства слоистого титаната натрия-висмута. - В кн.: Современные достижения в области конденсаторных сегнето- и пьезоэлектрических материалов и опыт их использования в промышленности. Л., 1981, с.44-47.

51. Шебанов Л.А., Осипян В.Г., Фрейдентфельд Э.Ж. Исследование твердофазных процессов в системе  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{Bi}_2\text{WO}_6$ . - Изв. АН СССР. Неорг.материалы, 1982, т.18, № 2, с.305-307.

52. Shebanov L.A., Osipjan V.G., Freidenfeld E.Zh. and Birks E.H. Ferroelectricity in  $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_3\text{W}_3\text{O}_{30}$ . - *Phys. status solidi*, a, 1982, vol.71, p. K61-62.

53. Осипян В.Г. Закономерности спекания сегнетокерамики на основе слоистых соединений. - В кн.: Десятая конференция молодых научных работников института неорганической химии. Рига, 1981, с.30-33.

54. IУ Северо-западный научно-технический семинар по керамическим конденсаторным, пьезо- и сегнетоэлектрическим материалам (10-11 апреля 1980 г): Тез.докл. - Рига, 1980, - II с.

55. Осипян В.Г. Кинетика спекания и микроструктура сегнетокерамики ВТН, модифицированной трехокисью вольфрама. - В кн.: Девятая конференция молодых научных работников института неорганической химии. Рига, 1980, с.52-54.

56. Осипян В.Г., Фрейдентфельд Э.Ж. Влияние нестехиометрии на спекание и свойства висмутсодержащей сегнетокерамики. - Тез.докл. III Всесоюзного совещания по химии твердого тела (часть 2). Свердловск, 1981, с.85.

57. Осипян В.Г., Даукст А.А., Шитца Д.А. Спекание и микроструктура сегнетокерамики на основе слоистых перовскитоподобных соединений. - В кн.: Неорганические стекла, покрытия и материалы. Рига, 1981, с.133-137.

58. Кингери У.Д. Введение в керамику. - М., 1967, - 500 с.

59. Осипян В.Г., Шитца Д.А., Фрейдентфельд Э.Ж. Образование и свойства пьезокерамики на основе соединения  $\text{Bi}_2\text{TiNbO}_6$ . - Изв. АН СССР. Неорган.материалы, 1981, т.17, № 9, с.1723-1724.

60. Исупов В.А. Некоторые проблемы кристаллохимии сегнетоэлектриков со слоистой перовскитоподобной структурой. - В кн.: Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Калинин, 1980, с.12-18.

61. Shimazu M., Muramatsu K. Ege кекайси, Yogyu Kyokaiishi. - *J.Ceram.Soc.Jap.*, 1981, vol.89, № 131, p.356-363. (Япон., рез.англ. РЖХ 24Б 440, 1981).

62. Смолянинов Н.П., Бочкарева О.Б., Маренич С.С., Арбузова А.И. Термографическое и dilatометрическое исследование системы  $\text{Bi}_4\text{Ti}_2\text{O}_9 - \text{Bi}_2\text{MoO}_6$ . - *Ж.неорган.химии*, 1971, т.16, № 9, с.2299-2302.

53. Aykan K. Reduction of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{MoO}_3$  Catalyst During the Ammoxidation of Propylene in the Absence of Gaseous Oxygen. - J.Catalysis, 1968, vol.12, p.281-290.

64. Wolfe R.W., Newnham R.E., Smith D.K., Kay M.I. Crystal Structure of  $\text{Bi}_2\text{TiNbO}_9$ .-- Ferroelectrics, 1971, vol.3, N 1, p.1-7.

Статья поступила 10 ноября 1982 года.

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ 

А.П.Гаевский, Л.А.Шебанов  
 НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

## В в е д е н и е

Сложные оксиды типа перовскита в основном принадлежат к полупроводникам с малой плотностью носителей заряда. Возможность возникновения сверхпроводимости в таких кристаллах из-за взаимодействия вырожденных электронов (дырок) с продольными оптическими фононами впервые была показана в 1962 году Гуревичем, Ларкиным и Фирсовым [1]. В последующие годы был открыт и исследован целый ряд сверхпроводящих полупроводников, в том числе и сложный оксид со структурой перовскита титанат стронция (см. монографию Коэна и др. [2]). Критическая температура сверхпроводящего перехода  $T_K$  этих материалов не превышает 0,5 К, что согласуется с оценкой Коэна для вырожденных полупроводников. Сравнительно недавно сверхпроводимость с  $T_K > 10$  К была "привилегией" интерметаллических соединений переходных металлов (в основном с кубической структурой типа А-15). Начиная с 1972 года последовало открытие целого класса керамических сверхпроводящих материалов - тройных сульфидов переходных металлов с  $T_K \sim 13-17$  К [3]. Предполагалось, что присутствие кислорода в соединениях приводит к понижению критической температуры, например, для  $Nb$   $T_K = 9,3$  К [3], для  $NbO$  -  $T_K < 1,4$  К [4]. Но оказалось, что в сложных оксидах типа  $A_xWO_3$ , где  $A$  - ион щелочного металла, критическая температура достигает 7 К [5], а в соединении  $Li_xTi_{2-x}O_4$  - даже 13 К [6].

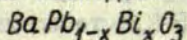
Сюрпризом для специалистов в области сверхпроводимости было обнаружение в 1975 году Слейтом и др. сверхпроводящих свойств в системе твердых растворов  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$



с критической температурой до 13 К [7]. Число работ, посвященных этим материалам, с каждым годом возрастает [7-44]. Это обусловлено многими аспектами. Во-первых, это проблема возникновения высокотемпературной сверхпроводимости в материалах с малой плотностью носителей заряда, во-вторых, возможное сосуществование сверхпроводящего состояния и полярного (антиполярного) упорядочения, в-третьих, простота стандартной керамической технологии и возможность получения материала в тонкопленочном исполнении, далее отметим стойкость материала к длительным термическим нагрузкам до 1000 °С в воздушной атмосфере и относительно высокое удельное сопротивление ( $\rho \geq 10^{-1}$  Ом·см) в несверхпроводящем состоянии, а также возможность создания элементов нового типа для криоэлектроники, используя джозефсоновское туннелирование между кристаллитами керамики.

В свете вышеизложенных соображений система твердых растворов  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  представляет интерес как модельный объект сверхпроводящего состояния, а также как перспективный материал для использования в криоэлектронике.

Экспериментальные исследования твердых растворов



Основные особенности технологии изготовления. В большинстве случаев для получения образцов твердых растворов  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  применяется технология изготовления керамики. В качестве исходного сырья для синтеза обычно используется стехиометрическая смесь  $PbO_2$ ,  $Bi_2O_3$  и  $BaCO_3$  [7,8,9,12,13,15,18-24,30]. Иногда, в целях управления технологией процесса, сверх стехиометрии добавляют оксид свинца [12,20]. В некоторых случаях исходным сырьем служат нитраты и оксалаты [7,16,17] свинца, висмута и бария. Температура синтеза выбирается в пределах от 800 до 900 °С, время синтеза составляет 16-72 часа.

Трудности получения твердых растворов системы  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  определяются общими проблемами синтеза висмут-содержащих соединений, возникающими в связи с несоответствием естественной системы направленных связей  $Bi^{3+}$  и  $Bi^{5+}$  симметрии кубооктаэдрической или октаэдрической координации перовскитовой решетки  $ABO_3$ . Поскольку ионы  $Bi^{3+}$  в отличие от ионов  $Bi^{5+}$  используют в химических связях, кроме  $p$ -электронов, еще и  $s$ -электроны, следует ожидать возникновение гибридных электронных конфигураций, легко приспособивающихся к симметричной координации атомов в перовскитах [45]. Исследование системы оксидов  $BaO-Bi_2O_3$  показало [46], что в пределах одного структурного типа наблюдается аномально широкая область гомогенности: в составах с соотношением  $Ba/Bi = 1-3,5$  образуются однофазные перовскитовые соединения с различной степенью окисления ионов висмута. Увеличение доли оксида бария приводит к возрастанию относительного количества ионов  $Bi^{5+}$ . 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 оксидов, к качеству первоначального помола и измельчения после предварительного синтеза [17].

Отмечается, что в процессе синтеза и обжига керамики важную роль играет атмосфера кислорода, которая способствует окислению части ионов висмута до валентности +5 и сохраняет валентность +4 ионов свинца [15, 21, 24, 45]. Однако в таком случае для получения достаточно плотной керамики необходим обжиг под давлением. Следует отметить, что керамика  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  вообще отличается относительно высокой пористостью. Применяя даже горячее прессование, пористость может достигать порядка 10% [22]. Возможно, это связано с различными механизмами изотермического спекания  $BaPbO_3$  и  $BaBiO_3$  [25].

Нами обнаружено, что при использовании в качестве исходных компонентов  $BaCO_3$ ,  $PbO_2$ ,  $Bi_2O_3$ , процесс синтеза происхо-

дит медленно. На предварительных стадиях образования твердого раствора (десятки часов при 800-900 °С) рентгенофазовый анализ показывает наличие значительного количества непрореагировавших  $BaCO_3$  и  $PbO$ . Для получения химически однофазного продукта твердофазной реакции необходимо применять трехкратный синтез с суммарным временем выдержки 72 часа [30]. Значительно сокращает время синтеза применение  $BaO_2$  вместо  $BaCO_3$ . В этом случае для получения химически однофазного продукта достаточно одного синтеза с временем выдержки 6-10 часов.

Критерием качества керамики, по-видимому, может служить ширина перехода в сверхпроводящее состояние  $\Delta T$ . В некоторых случаях  $\Delta T$  достигает 6 К [9,29], что авторы объясняют неоднородностью состава образцов. Отмечается, что уменьшение  $\Delta T$  достигается путем замещения бария калием в количестве до 0,1-0,2 молярных долей [8,9,12]. По-видимому, это улучшает диффузию по границам зерен во время спекания, вследствие чего материал получается более однородным. Наилучших успехов в таком аспекте достигли японские исследователи [24]. Без применения каких-либо легирующих добавок получена керамика  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  с шириной перехода в сверхпроводящее состояние  $\Delta T \sim 0,2$  К. Возможно, это достигнуто благодаря использованию  $Pb_3O_4$  вместо  $PbO_2$  и горячему прессованию в кислородной атмосфере.

Развивается также методика получения керамики  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  в виде тонких пленок [15,21,36]. Лучшие результаты получены при катодном распылении в атмосфере смеси кислорода и аргона с последующим отжигом при 500 °С в атмосфере  $PbO$  [36]. Электропроводность, критическая температура и ширина сверхпроводящего перехода в пленках в этом случае близки к характеристикам объемных образцов.

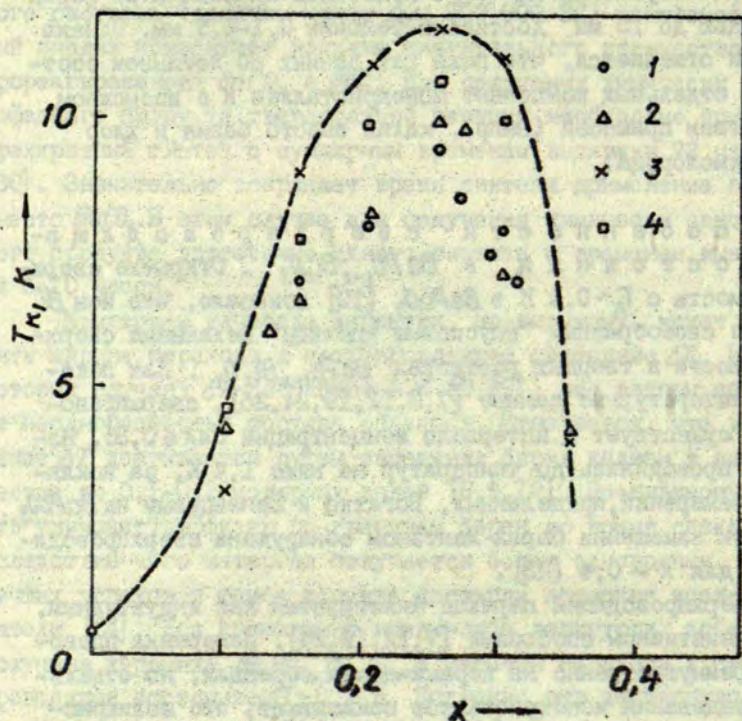
Выращивание монокристаллов твердых растворов  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  с  $x < 0,4$  находится лишь в стадии развития [19,39]. Слейт и др. [7] отмечают, что получен сверхпроводящий кристалл  $BaPb_{0,8}Bi_{0,2}O_3$ , однако описание технологии выращивания не приводится. Катсуи и Сузуки поличили кристаллы состава с

$x = 0,11-0,14$  кристаллизацией из расплава, используя в качестве растворителя  $KCl$  [39]. Кристаллы пластинчатой формы и площадью до  $15 \text{ мм}^2$  достигали толщины  $0,1-0,3 \text{ мм}$ . Однако авторами отмечается, что пока нет данных об истинном соотношении отдельных компонент монокристаллов и о возможном присутствии примесей (напр., калий вместо бария и хлор вместо кислорода).

Особенности сверхпроводящего состояния в  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ . Открытие сверхпроводимости с  $T_K \sim 0,4 \text{ К}$  в  $BaPbO_3$  [19] показало, что ион  $Bi$  является своеобразным "спусковым крючком" механизма сверхпроводимости в твердых растворах  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ . Как показывают литературные данные [7,8,12,19,24,26], сверхпроводимость существует в интервале концентраций  $0,4x \leq 0,35$ . Измерения проводились до температур не ниже  $1,4 \text{ К}$ , за исключением измерений, сделанных Богатко и Веневцевым на  $BaPbO_3$  [19]. При замещении бария лантаном обнаружена сверхпроводимость и для  $x = 0,4$  [23].

Сверхпроводящий переход фиксируется как индуктивным, так и резистивным способами [7,12,19,24]. Измерения проводятся преимущественно на керамических образцах, но отдельные исследования монокристаллов показывают, что поликристаллическая структура не является определяющей при возникновении сверхпроводящего состояния в этой системе твердых растворов [7,19,39].

Наблюдается разброс между данными различных авторов: например, Слейт и др. [7] получили для состава с  $x = 0,05$  критическую температуру  $T_K = 9 \text{ К}$ , а Танх и др. [24] для этого же состава приводят значение  $T_K < 1,4 \text{ К}$ . Возможно, что разброс связан с различной технологией изготовления, так как концентрация  $x$  рассчитывается для шихты, и, как правило, не проверяется для полученной керамики. Кроме того, нет единого мнения и о самом определении критической температуры. При использовании индуктивного метода измерения за критическую температуру  $T_K$  часто принимают температуру,



Р и с. I. Концентрационная зависимость критической температуры в твердых растворах  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ .

1 - данные из [12], 2 - данные из [17], 3 - данные из [24], 4 - наши измерения. Для  $BaPbO_3$  использованы данные из [19].

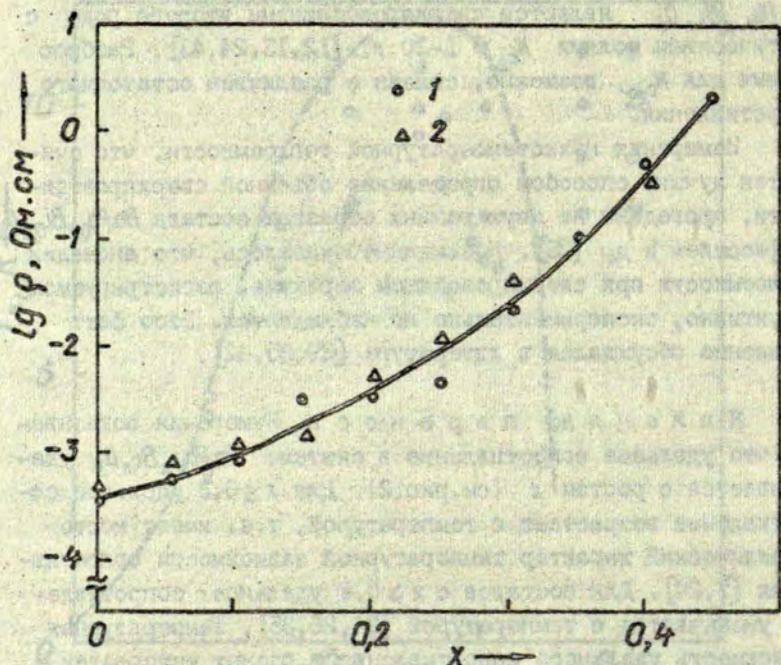
при которой начинается изменение индуктивного сигнала [7, 9, 12]. Японские исследователи обычно используют резистивный способ и в качестве  $T_k$  принимают среднюю из температур, при которых сопротивление имеет значение 0,1 и 0,9 от значения в несверхпроводящем состоянии. На рис. I приводятся концентрационные зависимости критических температур согласно данным различных авторов.

Магнитные измерения показывают, что твердые растворы  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  являются сверхпроводниками второго рода с критическими полями  $H_{c2} = 1-20$  кО [12,13,24,43]. Разброс данных для  $H_{c2}$ , возможно, связан с различием остаточного сопротивления.

Измерения низкотемпературной теплоемкости, что считается лучшим способом определения объемной сверхпроводимости, проведены на двух разных образцах состава  $BaPb_{0,8}Bi_{0,2}O_3$  Месфесселем и др [26]. Неожиданно оказалось, что аномалии теплоемкости при сверхпроводящем переходе, регистрируемом индуктивно, экспериментально не наблюдаются. Этот факт оживленно обсуждался в литературе [29,35,42].

**Явления переноса.** Измерения показывают, что удельное сопротивление в системе  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  увеличивается с ростом  $x$  (см.рис.2). Для  $x \leq 0,2$  удельное сопротивление возрастает с температурой, т.е. имеет место металлический характер температурной зависимости сопротивления [7,24]. Для составов с  $x \geq 0,2$  удельное сопротивление уменьшается с температурой [24,26,35]. Температурная зависимость удельного сопротивления в разных интервалах температур характеризуется различными энергиями активации, что говорит о сложном характере проводимости [26]. Отметим, что концентрация  $x$ , при которой производная удельного сопротивления по температуре меняет знак, определяется неоднозначно и зависит от технологии изготовления и термической обработки материала [32,41].

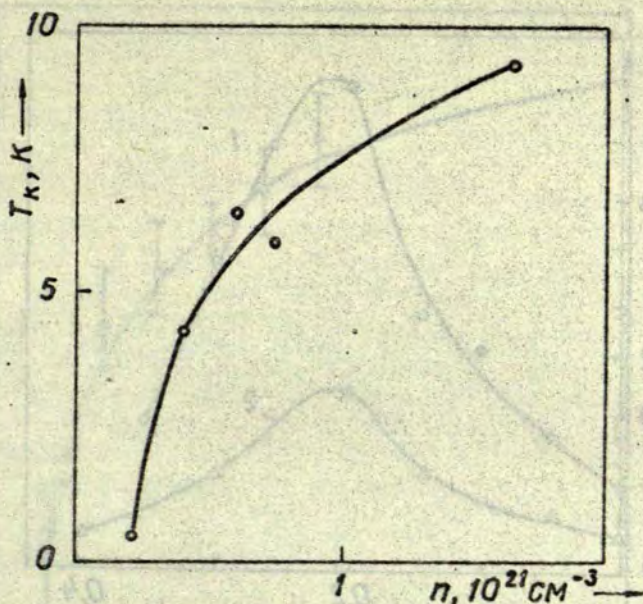
Измерения э.д.с. Холла показывают, что постоянная Холла  $u$  составов с  $x < 0,4$  отрицательная, т.е. преобладающими носителями заряда становятся электроны [24,26]. Значения постоянной Холла  $R_H$  для керамики и монокристалла  $BaPbO_3$  близки [26]. Концентрация электронов проводимости определяется как величина, обратная постоянной Холла  $n = 1/|R_H| \cdot e$  [24,26]. Это не очень корректно [26], но дает верный порядок величины. Результаты показывают, что концентрация свободных носителей заряда в  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  на один-два порядка ниже концентрации в традиционных сверхпроводниках с вы-



Р и с. 2. Концентрационная зависимость удельного сопротивления при комнатной температуре в твердых растворах  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ .  
1 - данные из [24]; 2 - наши измерения.

сокими  $T_K$  [3]. Обнаружена корреляция между критической температурой  $T_K$  и концентрацией носителей заряда (см. рис.3 и рис.4).

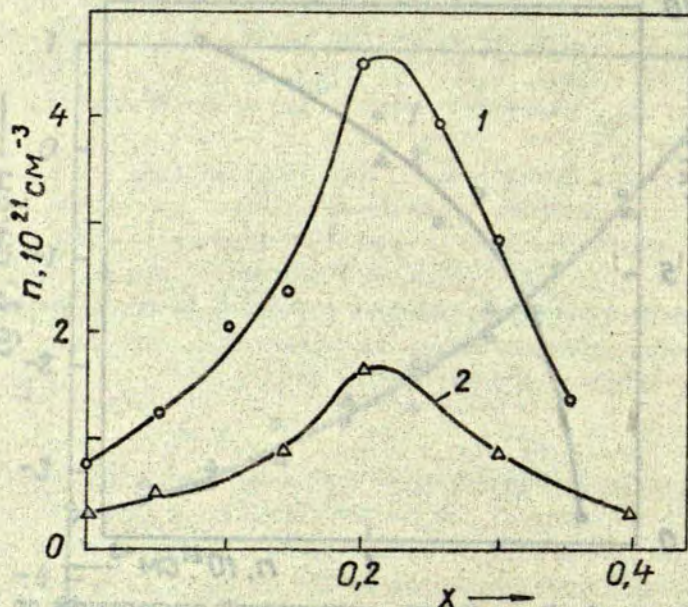
В работах Тани и др. по данным измерения коэффициента Зеебека показано, что, кроме преобладающих электронов проводимости, существуют и другие носители заряда со значительно меньшей подвижностью.



Р и с. 3. Зависимость критической температуры от концентрации свободных носителей заряда в твердых растворах  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  [26].

Оптические свойства а Кхан и др. исследовали инфракрасное поглощение во всем ряду твердых растворов  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  [12]. Обнаружено несколько полос поглощения при частотах  $100-530 \text{ cm}^{-1}$ , связанных с модами колебаний элементов перовскитовой ячейки, и непрерывная полоса поглощения при больших частотах. Предполагается, что эта полоса связана с междузонными переходами. Используя частоту края поглощения, для  $\text{BaBiO}_3$  рассчитана ширина запрещенной зоны:  $\Delta E = 0,102 \text{ эВ}$ . Отметим, что расчет энергии активации по данным температурной зависимости проводимости приводит к значению порядка  $0,2 \text{ эВ}$  [14]. При уменьшении концентрации  $x$  в твердых растворах  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$   $\Delta E$  уменьшается. К сожалению, точность расчета  $\Delta E$  также снижается в



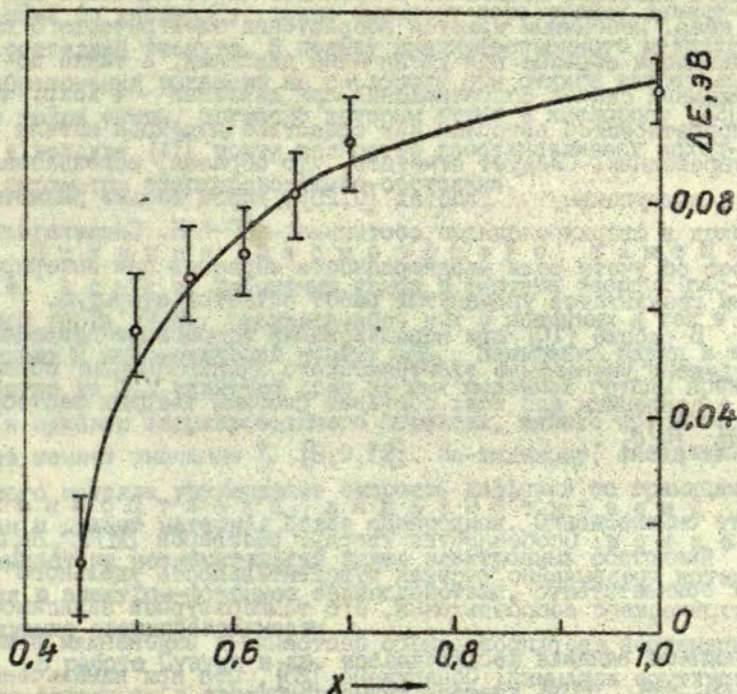


Р и с. 4. Зависимость концентрации свободных носителей заряда при комнатной температуре от содержания  $\text{Bi}$  в твердых растворах  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ .

1 - данные из [24]; 2 - данные из [26].

связи с перекрытием полос поглощения решеточных колебаний с полосой фундаментального поглощения. Путем экстраполяции найдено, что при  $x \approx 0,4$  имеет место фазовый переход полупроводник - металл (см.рис.5).

Японские исследователи обнаружили в тонких пленках (толщиной 0,3-0,9 мкм) состава  $\text{BaPb}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{O}_3$  небольшое светопропускание при длине волн 500-700 нм [36]. Размер кристаллитов был 0,2-0,3 мкм, что сравнимо с толщиной пленки. Минимальный коэффициент поглощения равен  $4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  при  $\lambda = 570 \text{ нм}$ . Оптическое пропускание авторами приписывается верхней зоне проводимости, расположенной в точке симметрии  $\Gamma$ , на 2,4 эВ выше вершины валентной зоны.



Р и с. 5. Концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны в твердых растворах  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  [12].

**Влияние давления.** Влияние гидростатического давления на электропроводность и критическую температуру  $T_K$  в системе твердых растворов  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  изучали Чу и соавторы [9, 29]. Для исследований, описанных в работе [9], объектом являлась керамика состава  $Ba_{0.9}K_{0.1}Pb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$ . Обнаружен линейный сдвиг  $\frac{dT_K}{dp} = -2,9 \cdot 10^{-5}$  град/кбар<sup>21</sup>, сделан вывод, что за высокое  $\frac{dT_K}{dp}$  ответственны электроны  $d$ -зоны благодаря  $5d-2p$ - и (или)  $5d-6s$ -гибридизациям. Однако в работе [29] теми же авторами для  $BaPb_{0.8}Bi_{0.2}O_3$  показано, что зависимость критической температуры  $T_K$  от гидростати-

ческого давления нелинейна и проходит через максимум при 5,3 кбар. Необычным кажется возрастание электрического сопротивления образца при увеличении давления, а также обнаруженный скачок сопротивления при давлении  $\sim 4$  кбар, что интерпретируется авторами как следствие перехода металл - полупроводник. Следует отметить, что образцы, использованные в вышеупомянутых работах [9,29], имели весьма размытый переход в сверхпроводящее состояние -  $\Delta T \sim 6$  К. Следовательно, вопрос об учете роли неоднородности образцов при интерпретации результатов упомянутых работ остается открытым.

В работе [10] при использовании одноосного давления обнаружено уменьшение электрического сопротивления образцов с давлением для всех составов системы твердых растворов  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ .

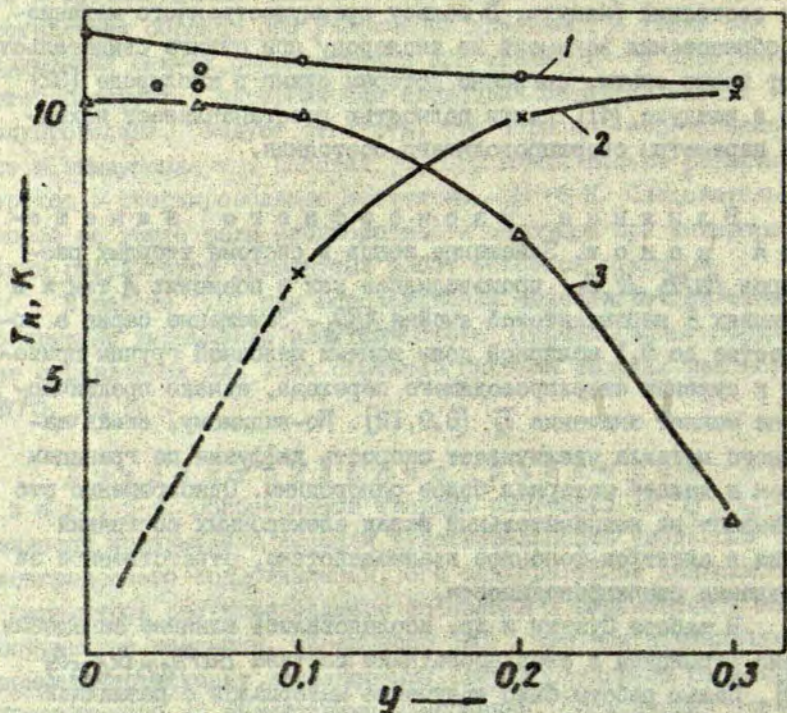
Диэлектризация электронного спектра. Особенностью твердых растворов  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  является чрезвычайно высокая чувствительность удельного электрического сопротивления, его температурной зависимости и параметров сверхпроводящего состояния к изменениям в макроструктуре керамики. Обнаружено [25], что при измельчении керамики происходит исчезновение сверхпроводящего перехода, определяемого по индуктивным измерениям. Последующий отжиг полностью не восстанавливает исходные параметры сверхпроводящего состояния. Для объяснения описанного эффекта выдвигается гипотеза о диэлектризации электронного спектра, вызванной перестройкой валентных состояний иона висмута вблизи поверхности керамики, т.е. переходом от наведенного конфигурацией окружения состояния  $Bi^{4+}$  к состояниям  $Bi^{3+}$  и  $Bi^{5+}$ , свойственным полупроводниковому соединению  $Ba_2Bi^{3+}Bi^{5+}O_6$  [14]. Такие свойства поверхности керамики подтверждаются исследованиями эффекта Джозефсона на границах зерен [33,37,38]. К подавлению сверхпроводимости и появлению отрицательного температурного коэффициента сопротивления приводит также восстановление керамики  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  отжигом в вакууме при  $\sim 500$  °C [25,32,43], что, ввиду образования заряженных

вакансий по кислороду, также вызывает перестройку валентных состояний висмута. В пользу преимущественного механизма образования вакансий по кислороду при отжиге свидетельствуют также опыты, согласно которым отжиг в кислороде [32] или в воздухе [41] почти полностью восстанавливает исходные параметры сверхпроводящего состояния.

**Влияние изоморфного замещения ионов.** Замещение ионов в системе твердых растворов  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  производилось как в позициях *A* так и в позициях *B* перовскитовой ячейки  $ABO_3$ . Замещение бария в количестве до 0,1 молярной доли ионами щелочной группы приводит к сужению сверхпроводящего перехода, однако практически не меняет значение  $T_K$  [8,9,12]. По-видимому, оксид щелочного металла увеличивает скорость диффузии по границам зерен и делает материал более однородным. Одновременно это указывает на незначительный вклад электронных состояний бария в электрон-фононное взаимодействие, ответственное за появление сверхпроводимости.

В работе Сузуки и др. исследовалось влияние замещения бария стронцием в сверхпроводнике состава  $BaPb_{0,75}Bi_{0,25}O_3$  [20]. Целью работы было получение материалов с различной величиной параметра элементарной ячейки для тонкопленочных криоэлектронных устройств. Ожидалось также, что с увеличением количества вводимого иона  $Sr^{2+}$  возрастает перекрытие волновых функций  $6s$ -электронов свинца и  $2p$ -электронов кислорода, возрастает плотность состояний на поверхности Ферми и вместе с тем и критическая температура  $T_K$ , вследствие уменьшения объема элементарной ячейки. Результат однако был отрицательным (см. рис. 6). Авторы объясняют это отрицательным влиянием большего по сравнению с исходным материалом искажения кубической решетки.

Тани и др. исследовали составы  $Ba_{1-y}La_yPb_{1-x}Bi_xO_3$  при  $x = 0,425; 0,4; y < 0,3$  [23]. Обнаружено, что для состава с  $x = 0,25$ , который является сверхпроводником с  $T_K = 11,5$  К, замещение  $La \rightarrow Ba$  практически не меняет критичес-



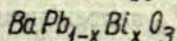
Р и с. 6. Влияние изоморфного замещения на критическую температуру в твердых растворах  $Ba_{1-y}A_yPb_{1-x}Bi_xO_3$ .  
 1 - A = La,  $\chi = 0,25$  [23]; 2 - A = La,  $\chi = 0,4$  [23];  
 3 - A = Sr,  $\chi = 0,25$  [20].

кую температуру. Состав с  $\chi = 0,4$ ;  $y = 0$  не является сверхпроводником (по крайней мере при температурах выше 1,4 К [24]) и замещение La → Ba "включает" механизм сверхпроводимости (см. рис. 6).

Э ф ф е к т ы т у н н е л и р о в а н и я. Благодаря наличию междолинных слоев в керамике  $VaPb_{1-x}Bi_xO_3$  возможно наблюдение явления джозефсоновского туннелирования. В тонких пленках состава  $VaPb_{0,7}Bi_{0,3}O_3$  этот эффект исследовался Энмото и др. [33,37,38]. В работе [33] из вольт-амперных характеристик рассчитана величина энергетической щели. Определено, что отношение  $\frac{2\Delta(0)}{kT_K} = 3,3$ , где  $\Delta(0)$  - найденная путем экстраполяции величина энергетической щели при  $T = 0$ . Полученный результат весьма близок к значению 3,52, следующему из теории Бардина - Купера - Шриффера.

В объемных керамических образцах состава  $VaPb_{0,75}Bi_{0,25}O_3$  туннелирование обнаружено Белоусом и др. [34], причем совокупность переходов во всем образце срабатывает когерентно. Природа этого явления в настоящее время неясна. Отметим, что оценка ширины энергетической щели [34] совпадает с данными японских авторов [33].

Энергетическая зонная структура твердых растворов



Явление сверхпроводимости в твердых растворах  $VaPb_{1-x}Bi_xO_3$  вызвало интерес к исследованию особенностей электронной зонной структуры этих материалов [7,12,27,36,40]. Зонная структура чистых компонентов должна отличаться довольно существенно:  $VaPbO_3$  обладает металлическими свойствами [7,12,19,24], а  $VaBiO_3$  является узкозонным полупроводником [7,12,14]. Большинство высказанных различными авторами идей основано на модели, предложенной Слейтом и др. [7]. Согласно этой модели, в  $VaPbO_3$  происходит перекрытие частично заполненной  $6s$ -зоны свинца с заполненной  $2p$ -зоной кислорода, при этом предполагается, что при замещении  $Pb$  каждый ион  $Bi$  вносит в зону проводимости дополнительный электрон. Кроме того, происходит сужение  $6s$ -зоны, что увеличивает плотность состояний на уровне Ферми, следовательно критическая температура  $T_K$  должна возрасти. При  $x > 0,35$  происходит рас-

Интересным кажется предположение Матхейса и Хамана, согласно которому фононные моды, ответственные за сверхпроводимость, способны вызвать "сегнетоэлектрические" сдвиги  $Pb-Bi$  [40].

### Природа сверхпроводимости

Фундамент современной теории явлений сверхпроводимости по-прежнему составляют первоначальные идеи микроскопической теории, созданной в 1957 году Бардином, Купером и Шриффером (теория БКШ). Основные результаты теории БКШ таковы.

1. Основное состояние нормального металла является неустойчивым относительно сколь угодно слабого притяжения между электронами на поверхности Ферми.

2. Электроны вблизи поверхности Ферми испытывают притяжение благодаря виртуальному обмену фононами. Притяжение эффективно в слое  $k$ -пространства, прилегающем к поверхности Ферми.

3. В основном состоянии сверхпроводника все электроны связаны в куперовские пары. Мерой связи является величина  $\Delta$ , определяющая щель в спектре одночастичных возбуждений сверхпроводника.

Важнейшие соотношения, следующие из теории БКШ, таковы: величина энергетической щели при  $T = 0$   $\Delta = 2\omega_D \exp(-1/N(\epsilon_F)V)$  и температура сверхпроводящего перехода  $T_K = 1,14 \omega_D \exp(-1/N(\epsilon_F)V)$ , где  $\omega_D$  - предельная (дебаевская) частота фононного спектра,  $N(\epsilon_F)$  - плотность электронных состояний на поверхности Ферми,  $V$  - матричный элемент электрон-фононного взаимодействия. Величина энергетической щели и критическая температура связаны универсальным соотношением  $\Delta/T_K = 1,76$ .

Теория БКШ, несмотря на относительно упрощенный характер модели, дала объяснение многим экспериментальным явлениям, протекающим в сверхпроводниках. Поэтому понятно стремление применить ее и для объяснения сверхпроводимости

щепление зоны, сверхпроводимость исчезает и материал становится полупроводником.

Кхан и др. [12] отмечают, что для понимания металлической проводимости  $BaPbO_3$  следует предположить или а) существование донорной зоны между пустой зоной проводимости и полной валентной зоной (если имеется ионная связь), или б) ковалентный характер связи и перекрывание пустой  $6s$ -зоны проводимости свинца с полной валентной  $2p$ -зоной иона кислорода. Для объяснения концентрационной зависимости ширины запрещенной зоны Кхан предполагает следующее:

1) форма записи химической формулы соединения  $BaBiO_3 - Ba_2Bi^{3+}Bi^{5+}O_6$ ,

2)  $6s$ -электроны иона  $Bi^{3+}$  локализованы, следовательно эти состояния соответствуют или ионному типу или типу зон Мотта - Хабарда.

При уменьшении концентрации  $x$  в твердых растворах  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  происходит сокращение расстояния между локализованными состояниями  $Bi^{3+}$  и дном зоны проводимости за счет уменьшения размеров элементарной ячейки и возрастания ковалентности химической связи. При  $x = 0,4$  происходит делокализация состояний  $Bi^{3+}$ , запрещенная зона исчезает и резко возрастает плотность электронных состояний на поверхности Ферми. Взаимодействие этих электронных состояний с мягкой фононной модой, которая сопровождается такой электронный фазовый переход, и вызывает появление сверхпроводимости с высокой  $T_K$ .

Более детально модель Слейта разработали Райс и Снеддон [27]. Их теория предполагает спаривание электронных состояний ионов  $Bi^{3+}$  и  $Bi^{5+}$  в реальном пространстве в составах  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ , богатых висмутом ( $x \geq 0,35$ ). Спаривание происходит вследствие взаимодействия с оптическими фононами. "Разбавление" решетки  $Bi^{3+}-Bi^{5+}$  ионами  $Pb^{4+}$  при  $x < 0,35$  приводит к делокализации электронов и возникновению полуметаллического состояния. При низких температурах в этих составах из-за электрон-фононного взаимодействия происходит спаривание электронов в  $\bar{k}$ -пространстве и возникает сверхпроводящее состояние.



Матхейс и Хаман методом линейных присоединенных плоских волн [40] провели расчеты электронной зонной структуры для твердых растворов  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ . Расчетная зонная структура позволяет объяснить возникновение металлического состояния и сверхпроводимости при малых  $x$  и, с некоторыми оговорками, полупроводниковые свойства при  $x = 1$ . Однако расчетные значения плотности состояний на поверхности Ферми кажутся недостаточными для высокотемпературной сверхпроводимости - при  $x = 0,3$  (расчет проведен для тетрагональной элементарной ячейки)  $N(\epsilon_F) = 0,16$  - число состояний/эВ·атом. Это составляет около 60 % от плотности состояний на поверхности Ферми для  $Pb$ , имеющего  $T_K = 7,2$  К. Авторы указывают, что возможная причина указанного противоречия кроется в структурных особенностях  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  - не исключено упорядочение ионов  $Pb$  и  $Bi$ . Отметим, что такое упорядочение обнаружено нами методом рентгеновской дифракции [30, 44].

Экспериментальные данные об изучении электронной зонной структуры  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ , насколько нам известно, не приводились. Результаты оптических исследований, как уже отмечено выше, противоречивы. Интересно сравнить расчетные данные Матхейса и Хамана [40] о плотности состояний на поверхности Ферми с результатом японских исследователей, полученным по измерениям коэффициента Зеебека [22, 23]. Эксперимент дает для состава с  $x = 0,3$   $N(\epsilon_F) = 9 \cdot 10^{21}$  число состояний/эВ·см<sup>3</sup>. Используя данные об объеме элементарной ячейки [12, 30], получаем  $N(\epsilon_F) \approx 0,7$  число состояний/эВ·атом, что приблизительно в 4 раза больше, чем дает теоретический расчет.

Фононный спектр твердых растворов  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  не изучался. Однако данные рентгеноструктурного анализа показывают, что такие твердые растворы обладают решеточной неустойчивостью, проявляющейся в виде структурного превращения - слабого моноклинного искажения исходной кубической решетки при некоторой температуре  $T_f \gg T_K$  [14, 30, 44, 45]. Отметим, что наиболее низкая температура этого перехода наблюдается у составов с  $x = 0,25-0,3$ , обладающих максимальной  $T_K$  [30, 44].

в системе твердых растворов  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ , хотя в ряде работ такая возможность ставится под сомнение. В качестве основного довода приводится низкая концентрация носителей заряда [24,25], которая примерно на один порядок ниже этой концентрации в обычных металлах и сплавах с соответствующими критическими температурами [3].

Однако критическую температуру определяют плотность состояний на поверхности Ферми и матричный элемент электрон-фононного взаимодействия. Плотность состояний на поверхности Ферми связана с коэффициентом электронной теплоемкости  $\gamma$  следующим соотношением:

$$N(\epsilon_F) = \frac{3\gamma}{2\pi^2 k_B^2},$$

где  $k_B$  - постоянная Больцмана.

Наблюдается прямая зависимость критических температур сверхпроводников от коэффициента электронной теплоемкости [2,3]. Интересно сравнить в этом аспекте твердые растворы  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  с другими сверхпроводящими материалами, в отношении которых, несомненно, возможно применение теории БКШ.

Т а б л и ц а

Критическая температура и электронная теплоемкость некоторых сверхпроводников

Материал	$T_K, K$	$\gamma, 10^{22}$ число сост. эВ·см <sup>3</sup>	Литература
$BaPb_{0,7}Bi_{0,3}O_3$	~11	0,9	[22]
$BaPb_{0,7}Bi_{0,3}O_3$		0,22 (расчет)	[40]
Pb	7,23	2,2	[2]
$LaS_{1,346}$	7,97	0,8	[48]
$Cs_{0,49}WO_3$	6,7	0,38	[47]
NbC	11,1	0,73	[3]
$Nb_3Sn$	17,5	3,34	[3]

Как видно из таблицы, твердые растворы  $VaPb_{1-x}Bi_xO_3$  с точки зрения теории БКШ выглядят достойным "президентом" на высокотемпературную сверхпроводимость.

Косвенным доказательством механизма БКШ может служить то, что у составов  $VaPb_{0,7}Bi_{0,3}O_3$  [33] и  $VaPb_{0,75}Bi_{0,25}O_3$  [34] отношение  $\Delta/T_K \approx 1,65$ , что близко к значению по теории БКШ - 1,76.

Следует также остановиться на дискуссии, вызванной работой Месфесселя и др. [28]. Обнаружено отсутствие скачков теплоемкости у двух образцов состава  $VaPb_{0,75}Bi_{0,25}O_3$ , которые имели сверхпроводящие переходы при  $T_K = 11,1$  К, регистрируемые индуктивно. Экстраполяцией при низких температурах определено, что коэффициент электронной теплоемкости  $\gamma = 0,15$  мДж/грамматом·К<sup>2</sup>, что является для сверхпроводников с высокой  $T_K$  неожиданно низкой величиной. Авторы высказывают мнение, что сверхпроводимость в составе  $VaPb_{0,75}Bi_{0,25}O_3$  обусловлена или примесями, или имеет место механизм, отличный от теории БКШ.

Против предположения о примесном характере сверхпроводимости свидетельствует зависимость  $T_K$  от отношения ионов Pb и Bi, а также то обстоятельство, что сверхпроводящие параметры керамик и монокристаллов, полученных различными технологиями из исходного сырья разной чистоты, близки.

Отсутствие аномалий теплоемкости можно объяснить значительным размытием перехода или неоднородностью образцов. В работе [17], например, указывается, что у составов с  $x > 0,2$  наблюдается неполный эффект Мейснера, т.е. только часть объема материала становится сверхпроводящим. К сожалению, в работе Месфесселя данные о качестве образцов не приводятся.

Аномально малую величину коэффициента электронной теплоемкости можно объяснить и тем, что часть объема образца при низких температурах находилась в сверхпроводящем состоянии [40]. Возможно, ответ на дискуссионные положения работы [28] могут дать измерения качественных образцов  $VaPb_{1-x}Bi_xO_3$  с  $x < 0,2$ .

Что касается альтернативных механизмов сверхпроводимости в  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ , то их предлагается несколько. Танх и др. [24] указывают, что весьма вероятным может быть плазмонный механизм сверхпроводимости - притяжение электронов на поверхности Ферми происходит за счет взаимодействия с продольными колебаниями электронно-дырочной плазмы [49]. В таком случае должны наблюдаться два типа носителей заряда с различными эффективными массами. Результаты работы [22, 23] показывают, что в  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  при  $x \leq 0,4$  действительно, кроме основных носителей заряда - электронов, имеется и другой тип носителей заряда с большей эффективной массой.

Авторы работы [29] дискутируют вопрос о роли смешанной металлической и полупроводниковой фазы в сверхпроводимости твердых растворов  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ . Предполагается, что эти материалы макроскопически неоднородны (переход размыт). На границах раздела фаз может возникнуть экситонный механизм сверхпроводимости. Однако эффекты туннелирования [33, 34] показывают, что межкристаллитные слои являются диэлектрическими, а не металлическими и гомогенизация керамики технологической обработкой приводит к увеличению  $T_c$  [16].

Авторы работ [16, 31, 42], основываясь на результатах своих экспериментов, предлагают модель сверхпроводника с частичной диэлектризацией электронного спектра на поверхности Ферми. Такое рассмотрение позволяет объяснить как неполный эффект Мейснера у составов с  $x > 0,2$  [17], так и результаты низкотемпературных измерений теплоемкости [25].

Следует, очевидно, прийти к выводу, что для окончательного выяснения природы сверхпроводимости в  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  требуется дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования.

### З а к л ю ч е н и е

Основной задачей научного и прикладного исследования сверхпроводимости многокомпонентных систем является поиск закономерностей, которые позволили бы получить материалы с рекордными сверхпроводящими свойствами или, преследуя более скромную цель, максимально улучшить параметры уже известных материалов.

Выше отмечалось, что твердые растворы  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  имеют перовскитовую структуру. Большинство известных соединений со структурой перовскита диэлектрики, поэтому экспериментальные данные об энергетической зонной структуре перовскитов с металлическими свойствами отсутствуют. Ввиду этого теоретическое рассмотрение явлений сверхпроводимости в  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  наталкивается в настоящее время на определенные трудности. Есть основание надеяться, что освоение методики выращивания качественных монокристаллов [39] будет стимулировать более глубокие исследования электронного и фононного спектров указанных материалов.

Возникает вопрос, будут ли применимы выводы об электронной структуре стехиометрического состава к реальной ситуации нестехиометричности и присутствия разного рода дефектов в  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ . Учитывая сказанное, дальнейшего изучения требуют также вопросы о валентных состояниях висмута и свинца и о влиянии кислородных вакансий на сверхпроводящие свойства. При изменении валентности  $Bi$  меняется электронный энергетический спектр [41, 42], а при изменении валентности иона  $Pb^{4+}$  на  $Pb^{2+}$  может происходить также замещение ионов  $Ba^{2+}$  ионами  $Pb^{2+}$  в подрешетку  $A$  перовскитовой структуры  $ABO_3$ .

Интересной и до конца не решенной проблемой является поиск замещающих ионов, способных улучшить параметры сверхпроводящего состояния. В этом аспекте, несомненно, важным стимулом являются успехи японских исследователей [23].

Дальнейших исследований требуют вопросы упорядочения ионов  $Pb$  и  $Bi$ , так как на этом пути возможно найти решение проблемы повышения критической температуры в  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  [30, 40, 44].

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуревич В.Л., Ларкин А.И., Фирсов Ю.А. О возможности сверхпроводимости у полупроводников. - Физ.твёрдого тела, 1962, т.4, вып.1, с.185-190.
2. Коэн М., Глэдстоун Г., Иенсен М., Шриффер Дж. Сверхпроводимость полупроводников и переходных металлов. М., 1972. 306 с.
3. Вонсовский С.В., Изюмов Ю.А., Курмаев Э.З. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений. М., 1977. 383 с.
4. Hardy G.F., Hulm J.K. The Superconductivity of Some Transition Metal Compounds. - Phys.Rev., 1954, vol.93, N 5, p.1004-1016.
5. Codwell L.H., Morris R.C., Moulton W.G. Normal and Superconducting Properties of  $K_xWO_3$ . - Phys.Rev. B, 1981, vol.23, N 5, p.2219-2223.
6. Johnston D.C., Prakash H., Zachariasen W.H. High-temperature Superconductivity in the Li-Ti-O Ternary System. - Mat.Res.Bull., 1973, vol.8, p.777-784.
7. 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.
8. U.S. Patent Nr. 3.932.315. A.W.Sleight. Superconductive Barium - lead-Bismuth Oxides.
9. Chu C.W., Huang S., Sleight A.W. Hydrostatic Pressure Effect on  $T_c$  of  $Ba_{0.9}K_{0.1}Pb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$ . - Solid State Commun., 1976, vol.18, N 8, p.977-979.
10. Clark I.B., Dacheille F., Roy R. Resistance Measurements of High Pressure in the System  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ . - Solid State Commun., 1976, vol.19, p.989-991.
11. Cox D.E., Sleight A.W. - In: Proc.Gatlingburg Conf. on Neutron Scattering, NTIS, Springfield, 1976, p.45.
12. Khan I., Nahm K., Rosenberg M., Willner H., Superconductivity and Semiconductor-Metal Phase Transition in the System  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ . - Phys.status solidi, a, 1977, vol.39, p.79-88.

13. Протасов Е.А., Зайцев-Зотов С.В., Веневцев Ю.Н., Богатко В.В. Сверхпроводимость в окисной системе  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ . - Физ.твёрдого тела, 1978, т.20, вып. II, с.350-3505.
14. 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., 1970, vol. B35, p.1-10.
15. Gilbert L.R., Messier R., Roy R. Superconducting  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  Ceramic Films Prepared by R.F. Sputtering. - Thin Solid Films, 1978, vol.54, p.129-136.
16. Габович А.М., Гаврилюк Л.В., Моисеев Д.П. и др. Сверхпроводимость и диэлектризация полуметаллических систем. - Укр.физ.ж., 1979, т.24, № 5, с.674-681.
17. Марченко Л.С., Моисеев Д.П., Музалевский Е.А., Уварова С.К. Сверхпроводимость твёрдых растворов  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ . - Изв.АН СССР. Неорган.материалы, 1970, т.15, вып.10, с.1893-1894.
18. Калване А.И., Фреймане И.Ж., Есбанов Л.А., Гавевские А.П. Физико-химические исследования системы  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ . - Тезисы докладов 4-го Северо-западного научно-техн.межвед.семинара, 1980, Рига, с.91.
19. Богатко В.В., Веневцев Ю.Н. Сверхпроводимость  $\text{BaPbO}_3$ . - Физ.твёрдого тела, 1980, т.22, вып.4, с.1211-1212.
20. Suzuki M., Murakami T., Inamura T. Superconductivity in  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ . - Jap.J.Appl.Phys., 1980, vol.19, N 2, p.L72-L74.
21. Suzuki M., Murakami T., Inamura T. Preparation of Superconducting  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  Thin Films by R.F. Sputtering. - Jap.J.Appl.Phys., 1980, vol.19, N 5, p.L231-L239.
22. Tani T., Itoh T., Tanaka S. Seebeck Effect in Superconducting  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  System. - J.Phys.Soc.Japan, 1980, vol.49, Supplement A., Proc. 15th Intern.Conf.Physics of Semiconductors, Kyoto, 1980, p.309-312.
23. Tani T., Kitazawa K., Itoh T., Maruyama S., Tanaka S., Fuski K. Studies on Superconducting Oxide  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ : a New Superconducting Region and Electron Transport Properties. - Ann.Rep. of Engineering Res.Institute. Faculty Eng., Univ. Tokyo, 1980, vol.34, p.137-142.
24. Thanh T.D., Koma A., Tanaka S. Superconductivity in the  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  System. - Appl.Phys., 1980, vol.22, p.205-212.

25. Моисеев Д.П., Уварова С.К. Микроструктура и сверхпроводимость твердых растворов  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ . - Изв.АН СССР. Неорган.материалы, 1981, т.17, № 9, с.1685-1688.
26. Моисеев Д.П., Уварова С.К., Феник М.Б. ЭДС Холла и проводимость в сверхпроводящей окисной системе  $BaPbO_3-BaBiO_3$ . - Физ.твердого тела, 1981, т.23, вып.8, с.2347-2351.
27. Rice T.M., Sneddon L. Real-Space and  $k$ -Space Electron Pairing in  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ . - Phys.Rev.Lett., 1981, vol.47, N 9, p.689-692.
28. Methfessel C.E., Stewart G.R., Matthias B.T., Patel K.N. Why Is There no Bulk Specific Heat Anomaly at the Superconducting Transition Temperature of  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ . - Proc.Natl.Acad.Sci. USA, 1980, vol.77, N 11, p.6307-6308.
29. Wu M.K., Meng R.L., Huang S.Z., Chu C.W. Superconductivity in  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  Near the Metal-Semiconductor Phase Boundary under Pressure. - Phys.Rev.B, 1981, vol.24, N 7, p.4075-4078.
30. Шебанов Л.А., Гаевскис А.П., Калване А.И., Бородаенко Н.И. Температурные зависимости кристаллографических параметров и электрофизических свойств твердых растворов системы  $BaBi_xPb_{1-x}O_3$ . - В кн.: Актуальные проблемы сегнетоэлектрических фазовых переходов. Рига, 1983.
31. Габович А.М., Моисеев Д.П., Шпигель А.С. Термодинамические свойства сверхпроводящей керамики  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ . - Препринт ИФ АН УССР, № 10, Киев, 1981.
32. Менушенков А.П., Протасов Е.А., Чубунова Е.В. Влияние содержания кислорода на сверхпроводящие свойства  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ . - Физ.твердого тела, 1981, т.23, вып.12, с.3703-3705.
33. Enomoto I., Suzuki M., Murakami T., Inukai T., Inamura T. Observation of Grain Boundary Josephson Current in  $BaPb_{0.7}Bi_{0.3}O_3$  Films. - Jap.J.Appl.Phys., 1981, vol.20, N 9, p.1661-2664.
34. Голоус Н.А., Габович А.М., Леженко И.В. и др. Множественное туннелирование в трехмерной гранулярной системе  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ . - Письма в ЖТФ, 1982, т.8, вып.17, с.1075-1078.



35. Gabovich A.M., Moiseev D.P., Shpigel A.S. Thermodynamic Properties of Superconducting Ceramics  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ . - J.Phys.C., 1982, vol.15, p.1569-1572.

36. Suzuki M., Enomoto I., Murakami T., Inamura T. Preparation and Properties of Superconducting  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  Thin Films by Sputtering. - J.Appl.Phys., 1982, vol.53, N 3, p.1622-1630.

37. Ito M., Enomoto I., Suzuki M., Murakami T., Inamura T. Hysteresis Loop in Current-Voltage Curve for  $BaPb_{0.7}Bi_{0.3}O_3$  Josephson Junction Array in a Microwave Field. - Jap.J.Appl.Phys., 1982, vol.21, N 6, p.1375-1376.

38. Enomoto I., Suzuki M., Murakami T., Inamura T. New Phenomena in Grain Boundary Josephson Junction Networks of  $BaPb_{0.7}Bi_{0.3}O_3$  Films. - Jap.J.Appl.Phys., 1982, vol.21, N 6, p.1384-1386.

39. Katsui A., Suzuki M. Single Crystal Growth of  $Ba(Pb,Bi)O_3$  from Molten KCl Solvent. - Jap.J.Appl.Phys., 1982, vol.21, N 3, p.1157-1158.

40. Mattheiss L.P., Hamann D.R. Electronic- and Crystal-Structure Effects on Superconductivity in the  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  System. - Phys.Rev.B, 1982, vol.26, N 5, p.2686-2689.

41. Моисеев Д.П., Прихотько А.Ф., Уварова С.К. О влиянии кислорода на сверхпроводимость керамики  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ . - Укр.физ.ж., 1982, т.27, № 9, с.1427-1429.

42. Габович А.М., Моисеев Д.П., Шпигель А.С. Природа сверхпроводимости в твердых растворах  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  со структурой перовскита. Роль диэлектризации электронного спектра. - Д.эксп.и теорет.физ., 1982, т.83, вып.4 (10), с.1383-1388.

43. Зайцен-Зотов С.В., Протасов Е.А., Чуркин О.А. Аномальное магнитосопротивление в  $BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$ . - Физ. твердого тела, 1982, т.24, вып.8, с.2488-2490.

44. Shebanov L.A., Fritsberg V.Ya., Guevskis A.P. Crystallographic Properties and Superconductivity of Solid Solutions of the  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  System. - Phys.status solidi, a, 1983, vol. 77, p.369-373.

45. Шуваева Л.Т., Фесенко Е.Г. Синтез и структурные исследования некоторых висмутсодержащих перовскитов. - Кристаллография, 1969, т.14, вып.6, с.1066-1067.

46. Scholder R., Ganter K.W., Glaser H., Merz G. Über Alkali und Erdkalioxiobismutate. - Z.anorg.allg.Chem., 1963, Bd.319, p.375-386.

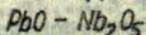
47. Scookan M.R., Moulton W.G., Morris R.C. Normal and Superconducting Properties of  $Cs_xWO_3$ . - Phys.Rev.B, 1979, vol.20, N 9, p.3670-3677.

48. Ikeda K., Gschneider K.A., Jr., Beandry B.J., Atzimany U. Heat Capacity in Superconducting and Normal-State  $LaS_x$  ( $1,333 \leq x \leq 1,500$ ) Compounds. - Phys.Rev.B, 1982, vol.25, N 7, p.4604-4622.

49. Пашичкий Э.А. О "плазмонном" механизме сверхпроводимости в вырожденных полупроводниках и полуметаллах. - Ж.эксп.и теорет.физ., 1969, т.9, № 6, с.367-371.

Статья поступила 14 января 1983 года.

## РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ ОКСИДОВ

И.В.Бранте, М.Я.Дамбекалне, А.Э.Брант, Б.Я.Лабренце  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

## В в е д е н и е

Структура индивидуальных соединений, образующихся в системе оксидов  $PbO - Nb_2O_5$  на протяжении последних тридцати лет исследовалась неоднократно. В 1953 году Гудмен [1] одним из первых опубликовал результаты исследования соединений  $PbNb_2O_6$  и  $Pb_2Nb_2O_7$ . Довольно подробно рассмотрены в работах Кука и Яйфе свойства  $Pb_2Nb_2O_7$ , а также  $Pb_3Nb_4O_{13}$  [2,3]. В 1959 году Рот [4] составил полную фазовую диаграмму бинарной системы оксидов  $PbO - Nb_2O_5$  (образцы получены методом твердофазной реакции). В указанной системе, согласно данным [4], образуются шесть стабильных соединений, четыре из которых имеют структуру типа пироклора:  $Pb_3Nb_4O_{13}$ ,  $Pb_2Nb_2O_7$ ,  $Pb_5Nb_4O_{15}$ ,  $Pb_3Nb_2O_8$  (молекулярное соотношение оксидов, соответственно,  $PbO : Nb_2O_5$ , 3:2, 2:1, 5:2, 3:1). Соединения, содержащие оксид свинца в меньшем количестве, кристаллизуются со структурой калиево-вольфрамовой бронзы:  $PbNb_2O_6$  (1:1) и  $PbNb_4O_{11}$  (1:2) [4,5]. Впоследствии французские авторы Бруссет, Маз и другие исследовали также монокристаллы системы  $PbO - Nb_2O_5$  с соотношением оксидов 3:1 [6], 5:2 и 2:1 [6,7] и 3:2 [8]. Таким образом, структура образующихся в системе  $PbO - Nb_2O_5$  соединений исследована весьма детально, и тем не менее отдельные результаты, полученные различными авторами носят противоречивый характер. Это относится прежде всего к определению типа искажения элементарной ячейки пироклора и приводимым значениям параметров элементарной ячейки отдельных соединений (табл. I).

Литературные данные рентгенографических исследований структуры пирохлора для соединений, образующихся в системе оксидов

Состав $PbO:Nb_2O_5$	Химическая формула	Симметрия элемент. ячейки	Параметры элемент. ячейки	Литера- тура
3:1	$Pb_3Nb_2O_8$	Тетрагональ- ная (Т)	$a = 10,658 \text{ \AA}$ $c = 10,824 \text{ \AA}$	[4, 6, 11]
5:2	$Pb_5Nb_4O_{15}$	Ромбоэдри- ческая ( $R\bar{3}_2$ )	$a = 10,709 \text{ \AA}$ $\alpha = 88^\circ 14'$	[4]
		Моноклиная ( $Mn_2$ )	$a_0 = 12,948 \text{ \AA}$ $b_0 = 7,419 \text{ \AA}$ $c_0 = 33,614 \text{ \AA}$ $\beta = 108^\circ 66'$	[5, 7]
2:1		Ромбоэдри- ческая ( $R\bar{3}_1$ )	$a = 10,676 \text{ \AA}$ $\alpha = 88^\circ 44'$	[4, 11]
		Моноклиная ( $Mn_1$ )	$a_0 = 13,021 \text{ \AA}$ $b_0 = 7,483 \text{ \AA}$ $c_0 = 34,634 \text{ \AA}$ $\beta = 125,18^\circ$	[5, 7]
3:2		Кубическая (К)	$a = 10,565 \text{ \AA}$ $\bar{a} = 10,56 \text{ \AA}$	[4, 11] [8]

Известно, что образование практически наиболее используемой сегнетоэлектрической фазы со структурой перовскита в свинецсодержащих гетеровалентных соединениях типа  $PbB''B''O_3$  осуществляется через пирохлорную фазу [9]. Поэтому представляет интерес исследование особенностей образования фаз со структурой пирохлора в системе оксидов  $PbO-Nb_2O_5$  в зависимости от температуры синтеза ( $T_{\text{синт}}$ ). О предварительных результатах подобного рода исследований нами сообщалось в

работе [10]. Публикуемые в настоящей работе результаты исследований по уточнению температурных интервалов существования симметрии индивидуальных фаз являются продолжением исследований, предложенных в [10].

### Получение образцов и методика исследований

Исходными реактивами служили оксид свинца и оксид ниобия марок ос.ч. и х.ч. По рентгеноструктурным данным оксид свинца является смесью двух модификаций: ромбоэдрической (желтой) и тетрагональной (красной). Используемый оксид ниобия имеет моноклинную симметрию элементарной ячейки ( $a_0 = 21,08 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 3,823 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 19,33 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 119^\circ 48'$ )

II и соответствует высокотемпературной модификации, приведенной в работе Рота [4].

Смеси исходных компонентов приготовлены путем перемешивания и измельчения в шаровых мельницах с яшмовыми барабанами и шарами. Спрессованные из смеси таблетки соответствующих составов выдерживали четыре часа в муфельной печи при  $T_{\text{сипт}}$  от  $500^\circ$  до  $1200^\circ \text{C}$  с интервалом изменения температуры выдержки  $50^\circ \text{C}$ , в защитной атмосфере свинца. Готовили смеси 3:2, 2:1, 5:2, 3:1, 4:1 (в последнем случае не предполагается образование однофазного продукта реакции).

Исследование фазового состава образовавшихся соединений проведено рентгенографическим методом на дифрактометре ДРСН-2,0 с применением  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучения. Фазовый состав определяли по записи дифракционной картины на диаграммной ленте самописца со скоростью 4 град/мин. Для определения параметров решетки отдельные дифракционные максимумы записывали со скоростью 1/2 град/мин., а также проводилось их сканирование по точкам с последующим определением центра тяжести дифракционного максимума.

## Результаты и их обсуждение

Из результатов, полученных рентгенографическим методом исследования процесса образования соединений со структурой пирохлора в системе оксидов  $PbO-Nb_2O_5$ , следует (рис.1), что образованию конечного продукта, соответствующего по стехиометрии заданному соотношению оксидов, предшествует образование ряда промежуточных фаз, отличающихся симметрией элементарной ячейки.

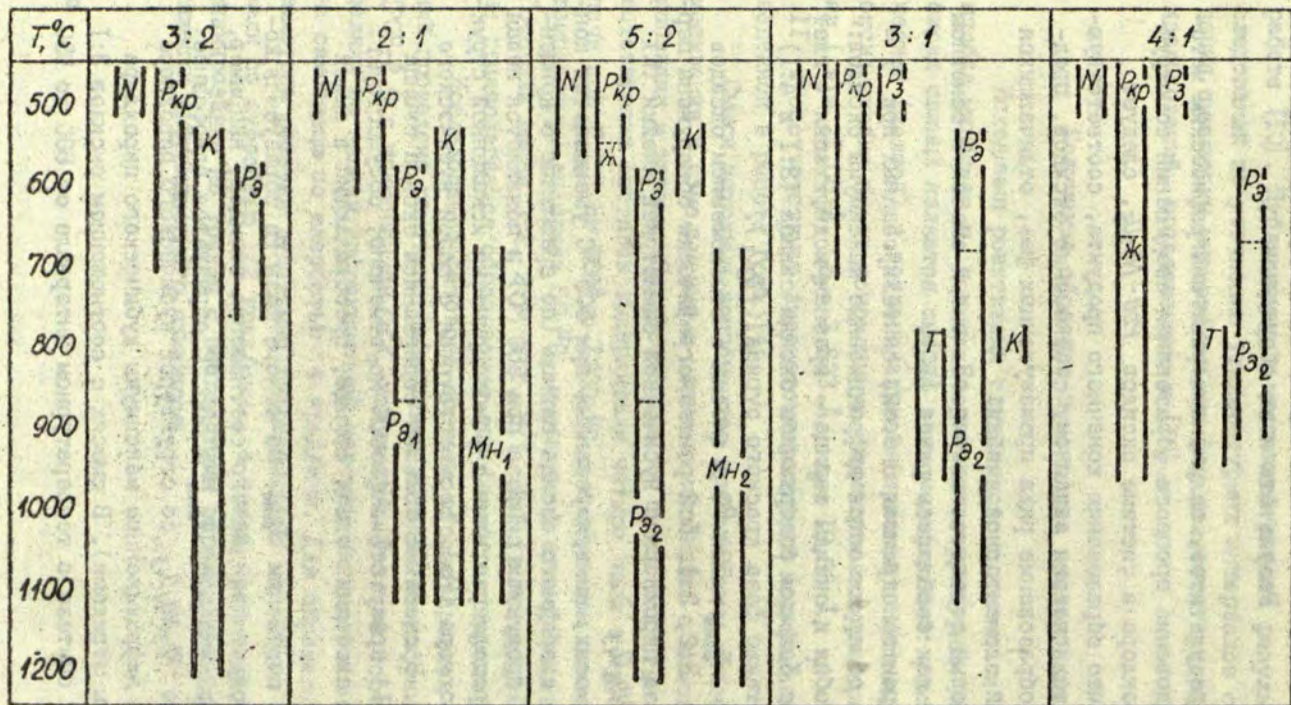
Фазовый состав свежеприготовленных смесей в основном таков же, как сообщалось ранее [10].

На рентгенограммах смесей, синтезированных при  $T = 500^\circ C$ , обнаруживаются дифракционные максимумы оксидов: оксиды ниобия и оксиды свинца - красная модификация ("глет"). В смесях с большим содержанием оксида свинца (3:1 и 4:1) отмечена также фаза красного сурика ( $Pb_3O_4$ ).

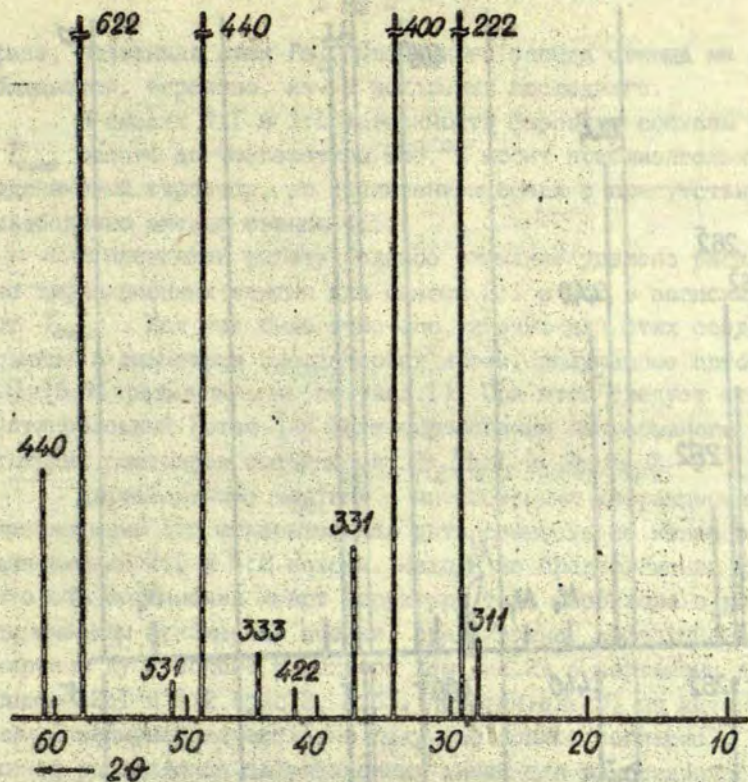
При  $T_{синт} = 550^\circ C$  в смесях с соотношением оксидов  $PbO:Nb_2O_5$  3:2, 2:1, 5:2 рентгенографически обнаружена первичная фаза пирохлора с кубической симметрией ячейки (К) (типа  $Pb_3Nb_4O_{13}$ ).

В смесях, синтезированных при  $600^\circ C$  уменьшается концентрация свободного оксида свинца (по сравнению с концентрацией в продуктах синтеза при  $550^\circ C$ ) и появляется новая фаза - определенная нами с ромбоэдрически искаженной структурой пирохлора (Рэ), сосуществующая с фазой кубического пирохлора. В смесях с большим содержанием оксида свинца (3:1 и 4:1) присутствие фазы К не отмечено; сосуществует фаза Рэ и свободный оксид свинца, преобладающий в смеси 4:1.

При повышении  $T_{синт}$  на основе фазы Рэ образуется конечный продукт для данного соотношения оксидов, например, в смеси 3:2 уже при  $T_{синт} \geq 800^\circ C$  образуется однофазное соединение  $Pb_3Nb_4O_{13}$  со структурой кубического пирохлора (на рис.2 дифракционные максимумы кубического пирохлора обозначены штрихами). В смесях с соотношением оксидов 3:1 и 4:1 при синтезе в температурном интервале от  $800$  до  $950^\circ C$

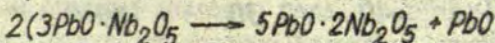


Р и с. 1. Фазовый состав смесей в зависимости от  $T_{\text{синт}}$  с соотношениями оксидов  $\text{PbO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$   
 Обозначения: N -  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , P -  $\text{PbO}$  (красная, желтая), P<sub>э</sub> - фаза ромбоэдрич. пирохл., P<sub>3</sub> -  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , K - фаза кубич. пирохлора, T - фаза тетраг. пирохл., P<sub>э1</sub> - фаза ромбоэдр. пирохл. в смеси 2:1, P<sub>э2</sub> - фаза ромбоэдр. пирохл. в смеси 5:2.



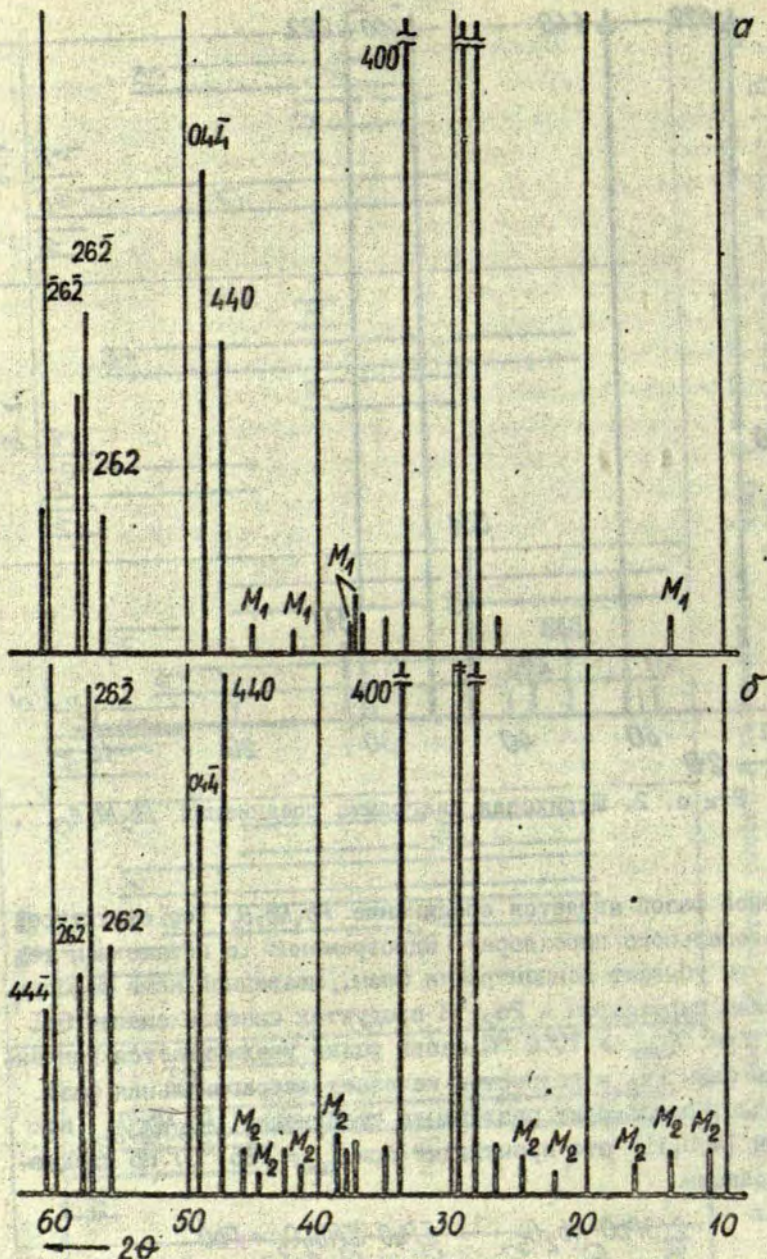
Р и с. 2. Штриховая диаграмма соединения  $Pb_3Nb_4O_{13}$ .

основной фазой является соединение  $Pb_3Nb_2O_8$  (со структурой тетрагонального пирохлора). Одновременно с повышением температуры убывает концентрация фазы, названной нами ромбоэдрическим пирохлором -  $Pb_2$ . В продуктах синтеза смесей 3:1 и 4:1 при  $T_{\text{синт}} \geq 1000^\circ\text{C}$  снова резко увеличивается концентрация фазы  $Pb_2$  и полностью исчезает тетрагональная фаза. Очевидно, происходит разложение соединения  $Pb_3Nb_2O_8$  (по данным [4,5,II] это происходит при  $T_{\text{синт}} = 985^\circ\text{C}$ ) по следующей реакции



Дифрактограммы разложившейся фазы идентичны дифрактограммам для смесей 5:2 (при  $T_{\text{синт}} \geq 900^\circ\text{C}$ ), т.е. появляется





Р и с. 3. Штриховая картина смесей, синтезированных при  $T_{\text{синт}} = 1100^\circ\text{C}$ .  
 а - смесь 2:1; б - смесь 5:2; М - дифракционные максимумы моноклинной ячейки.

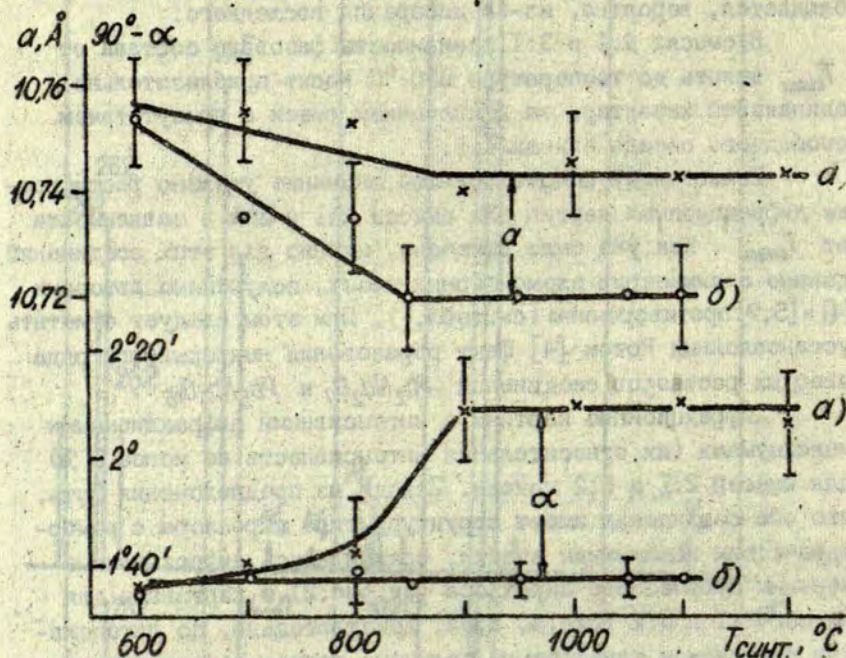
фаза, названная нами  $Pb_2$ . Свободного оксида свинца не наблюдается, вероятно, из-за испарения последнего.

В смесях 4:1 и 3:1 зависимость фазового состава от  $T_{\text{синт}}$  вплоть до температуры  $950^\circ\text{C}$  носит приблизительно одинаковый характер, за исключением смеси с присутствием свободного оксида свинца 4:1.

В настоящей работе большое внимание уделено расшифровке дифракционных картин для смесей 2:1 и 5:2 в зависимости от  $T_{\text{синт}}$ . Как уже было отмечено, именно для этих соединений данные о симметрии элементарных ячеек, полученные авторами [4] и [5, 7] противоречивы (см. табл. I). При этом следует отметить установленный Ротом [4] факт образования непрерывного ряда твердых растворов соединений  $Pb_2Nb_2O_7$  и  $Pb_5Nb_4O_{15}$ .

Дифракционные картины с интенсивными дифракционными максимумами (их относительная интенсивность не менее 5%) для смесей 2:1 и 5:2 похожи. Исходя из предположения Рота, что оба соединения имеют структуру типа пирохлора с ромбоэдрическим искажением ячейки, сравнивались дифракционные картины кубического пирохлора (см. рис. 2) с картинами для смесей 2:1 и 5:2 (рис. 3, а, б). Действительно, по интенсивным максимумам качественно получено полное согласие с картиной расщепления дифракционных линий для ромбоэдрического искажения [11, 12]. (Небольшое несоответствие относительных интенсивностей в группах максимумов с индексами (440) и (622), вероятно, связано с присутствием фазы кубического пирохлора в смеси 2:1 до  $T = 1100^\circ\text{C}$ .)

Более детально изучены отдельные группы интенсивных дифракционных максимумов - проведена их запись со скоростью  $1/2$  град/мин (в некоторых случаях также со скоростью  $1/4$  град/мин). Установлены изменения угловых положений дифракционных максимумов (440), (622), (622) для обеих смесей в зависимости от  $T_{\text{синт}}$ . Проведены расчеты параметров ромбоэдрической элементарной ячейки. Полученные из дифракционных максимумов (440) и (622) результаты отображены на рис. 4. В табл. 2 даны средние значения параметров элементарной ячейки, определенных из угловых положений линий (440), (622) и (622), соответственно. Причиной разброса данных может



Р и с. 4. Зависимость параметров ромбоэдрической ячейки от  $T_{\text{синт}}$  для смесей 2:1 (б) и 5:2 (а).

являться не только относительно невысокая точность определения угла дифракции по выбранной методике, но также возможное наложение дифракционных максимумов второй фазы - моноклинной (см. далее).

Ход изменения параметров элементарной ячейки в зависимости от  $T_{\text{синт}}$  показывает, что начиная с  $T_{\text{синт}} \approx 850^\circ\text{C}$  параметры остаются постоянными (для смеси 5:2 угол  $\alpha$ , для смеси 2:1 - линейный параметр элементарной ячейки  $a$ ); местоположения дифракционных максимумов также не меняются. Основываясь на вышеизложенных результатах следует сделать вывод о существовании трех типов фаз ромбоэдрической элементарной ячейки: низкотемпературная фаза - Р $\alpha$ , идентичная

Т а б л и ц а 2

Экспериментально определенные параметры элементарной ячейки пирохлорных фаз, синтезированных при  $T = 950^\circ\text{C}$

Состав $PbO : Nb_2O_5$	Предполаг. симметр. элемент. ячейки	Параметры элем. ячейки
3:1	T	$a = 10,675 \text{ \AA} \pm 0,005 \text{ \AA}$ $c = 10,852 \text{ \AA} \pm 0,005 \text{ \AA}$
5:2	$R\bar{e}_2$	$a = 10,753 \text{ \AA} \pm 0,015 \text{ \AA}$ $\alpha = 88^\circ \pm 15'$
2:1	$R\bar{e}_1$	$a = 10,731 \text{ \AA} \pm 0,010 \text{ \AA}$ $\alpha = 88^\circ 26' \pm 5'$
3:2	K	$a = 10,568 \pm 0,003 \text{ \AA}$

для всех исследованных смесей и две высокотемпературные: одна -  $R\bar{e}_1$  - в смеси 2:1, вторая -  $R\bar{e}_2$  - в смеси 5:2 при  $T_{\text{синт}} > 850^\circ\text{C}$ . Ромбоэдрическая фаза  $R\bar{e}_2$  образуется и в смесях 3:1 и 4:1.

Следует подчеркнуть, что в дифракционных картинах смесей 2:1 и 5:2 наблюдаются отдельные слабые линии, не индицируемые с помощью ромбоэдрической элементарной ячейки. Можно предположить, что в обоих смесях при  $T_{\text{синт}} > 700^\circ\text{C}$  существуют также соответствующие пирохлорные соединения с моноклиньными элементарными ячейками, обнаруженные в работах [5,7].

Итак, в результате наших исследований пока нельзя уверенно установить полный набор соединений, образующихся в смесях 2:1 и 5:2. Для решения этого вопроса требуется провести дополнительные эксперименты, позволяющие разделить фазы с ромбоэдрической и моноклиньной элементарными ячейками и определить соотношение оксидов свинца и ниобия в этих фазах.

На основе полученных данных во всех исследованных смесях можно написать предположительные химические реакции образования индивидуальных соединений, протекающие в системе оксидов  $PbO-Nb_2O_5$  (см. табл. 3) и соответствующие экспериментально установленному сосуществованию фаз в смесях в зависимости от  $T_{сипт}$  :

Т а б л и ц а 3

Реакции образования соединений со структурой пиро-хлора в системе оксидов  $PbO - Nb_2O_5$

Состав смеси $PbO : Nb_2O_5$	Предполаг. состав промежуточных продуктов $PbO : Nb_2O_5$	Реакции образования
3:2	3:2	$3PbO + 2Nb_2O_5 \rightarrow 3PbO \cdot 2Nb_2O_5$
	2:1	$3PbO + 2Nb_2O_5 \rightarrow 3/2(2PbO \cdot Nb_2O_5) + 1/2Nb_2O_5$
2:1	3:2	$2PbO + Nb_2O_5 \rightarrow 1/2(3PbO \cdot 2Nb_2O_5) + 1/2PbO$
	2:1	$2PbO + Nb_2O_5 \rightarrow 2PbO \cdot Nb_2O_5$
	(5:2) <sup>x</sup>	$2PbO + Nb_2O_5 \rightarrow 2/5(5PbO \cdot 2Nb_2O_5) + 1/5Nb_2O_5$
5:2	3:2	$5PbO + 2Nb_2O_5 \rightarrow 3PbO \cdot 2Nb_2O_5 + 2PbO$
	2:1	$5PbO + 2Nb_2O_5 \rightarrow 2(2PbO \cdot Nb_2O_5) + PbO$
	5:2	$5PbO + 2Nb_2O_5 \rightarrow 5PbO \cdot 2Nb_2O_5$
	(3:1) <sup>x</sup>	$5PbO + 2Nb_2O_5 \rightarrow 5/3(3PbO \cdot Nb_2O_5) + 1/3Nb_2O_5$
3:1	3:2	$3PbO + Nb_2O_5 \rightarrow 1/2(3PbO \cdot 2Nb_2O_5) + 3/2PbO$
	2:1	$3PbO + Nb_2O_5 \rightarrow 2PbO \cdot Nb_2O_5 + PbO$
	5:2	$3PbO + Nb_2O_5 \rightarrow 1/2(5PbO \cdot 2Nb_2O_5) + 1/2PbO$
	3:1	$3PbO + Nb_2O_5 \rightarrow 3PbO \cdot Nb_2O_5$

<sup>x</sup> - Образование данного соединения менее вероятно.

## З а к л ю ч е н и е

На основе результатов рентгеноструктурных исследований образования соединений в системе оксидов  $PbO - Nb_2O_5$  установлено:

1. Образованию конечного соединения, соответствующего по стехиометрии заданному соотношению оксидов предшествует образование промежуточных фаз.

2. Соединение  $Pb_3Nb_4O_{13}$  со структурой кубического пироклора образуется как первичное уже при  $T_{\text{синт}} \approx 550^\circ\text{C}$  в смесях с соотношением оксидов  $PbO : Nb_2O_5 - 3:2, 2:1, 5:2$ .

3. При  $T_{\text{синт}} \geq 800^\circ\text{C}$  из смеси оксидов  $3PbO : 2Nb_2O_5$  образуется однофазное соединение  $Pb_3Nb_4O_{13}$ .

4. Соединение  $Pb_3Nb_2O_8$  со структурой тетрагонального пироклора образуется из смеси оксидов  $3PbO : Nb_2O_5$  (аналогично и в смеси 4:1) только при синтезе в температурной интервале от  $800^\circ$  до  $950^\circ\text{C}$ . При более высоких  $T_{\text{синт}}$  происходит разложение этого соединения.

5. Смеси оксидов  $2PbO : Nb_2O_5$  и  $5PbO : 2Nb_2O_5$  не дают однофазную дифракционную картину вплоть до  $T_{\text{синт}} = 1100^\circ\text{C}$  (2:1) и  $1200^\circ\text{C}$  (5:2). Установлено сосуществование ромбоэдрических и моноклиных фаз, а также кубической фазы в смеси 2:1.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Goodman G. Ferroelectric Properties of Lead Metaniobate. - J.Amer.Ceram.Soc., 1953, vol.36, N 11, p.368-372.

2. Cook W.R., Jaffe H. Ferroelectricity in Oxides of Fluorite Structure. - Phys.Rev., 1952, vol.88, N 6, p.1426.

3. Cook W.R., Jaffe H. Ferroelectricity in Oxides of Face-Centred Cubic Structure. - Phys.Rev., 1953, vol.89, N 4, p.1297-1298.

4. Roth R.S. Phase Equilibrium Relations in the Binary System Lead Oxide-Niobium Pentoxide. - J.Res.Nat. Bur.Stand., 1959, vol.62, N 1, p.27-38.

5. Brusset H., Mahé R., Aung Kyi U. Étude de niobates divalents binaires et ternaires à l'état solide. - Mat. Res.Bull., 1972, vol.7, N 10, p.1061-1074.

6. Vandendorre M.T., Chubb M., Mahé R., Brusset H. Étude structurale de composés  $3\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_5$  (B=Nb,Ta) de type pyrochlore. - C.R.Acad.Sc.Paris, 1977, t.284, Sér.,C 179-182.

7. Brusset H., Mahé R., Aung Kyi U. Caractérisation et comparaison structurales de niobates de type pyrochlore.- C.R.Acad.Sc.Paris, 1972, t.275, Sér.,C, p.327-330.

8. Brusset H., Gillier-Pandraud H., Mahé R., Voliottes S.D. Étude de systèmes binaires et pseudo-binaires définis entre  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ . - Mat.Res.Bull., 1971, vol.6, N 6, p.413-424.

9. Поликристаллические сегнетоэлектрики. Учебное пособие./Под ред. В.Я.Фрицберга: Рига, 1976, раз.1.

10. Брант А.Ф., Дамбекалис М.Я., Янсон Г.Д., Рамата Р.К. Лабранце Б.Я. Некоторые особенности процесса образования соединений в системе окислов  $\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ : - Тезисы докл. У межотраслевой конференции "Состояние и перспективы развития методов получения и анализа ферритовых, сегнето-, пьезоэлектрических и конденсаторных материалов и сырья для них". Донецк, 1976, с.48.

11. Powder Diffraction File Search Manual. Inorganic. Pennsylvania, USA, 1973. 663 p.

12. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. - М., 1961. 863 с.

Статья поступила 14 января 1983 года.

ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ  
ТИПА ПЕРОВСКИТАЗ.Б.Заянчковский  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

При изучении процесса восстановления в оксидах со структурой перовскита возможные изменения валентности ионов  $B$  представляют значительный интерес. В работах [1-2] на основе представлений о переходе  $B^{4+} \rightarrow B^{3+}$  объясняются отличия электропроводности в ряду соединений  $BaBO_3$ , где  $B = Sn, Ti, Zr, Hf$ . Для восстановленных кристаллов  $BaTiO_3$  и  $SrTiO_3$  вопрос о существовании  $Ti^{3+}$  исследован наиболее полно, однако однозначный вывод из экспериментальных данных не получен. Противоречивые результаты дает применение метода ЭПР [3-7]. Авторы работ [7-8], проводившие исследования методом рентгеновской спектроскопии, подтверждают наличие ионов  $Ti^{3+}$ . В пользу этого свидетельствуют также данные о поляронном механизме проводимости [9-10]. В работах [11-12] показано, что для объяснения свойств переноса заряда и оптических свойств восстановленных монокристаллов титаната бария нет необходимости прибегать к представлениям о процессе  $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ .

Как видно из вышеизложенного, вопрос об изменении валентности иона  $B$  один из наиболее актуальных вопросов и его решение будет способствовать пониманию микропроцессов в оксидах  $ABO_3$  со структурой перовскита.

В настоящей работе на основе простой модели ионного кристалла развито направление теоретических расчетов энергии процесса восстановления [13-14]. Правомерность применения ионной модели в кристаллах  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$  и других титанатах может оспариваться, так как ионный характер связи не очевиден, более того, связь в этих соединениях носит частично ковалентный характер [15].



Применение ионной модели оправдано при высоких температурах, поскольку с повышением температуры ионная составляющая связи играет все большую роль. Одним из критериев ионности связи служит соотношение Коши [16]:

$$\begin{aligned} C_{12} &= C_{44} ; \\ \sigma &= 0,25 ; \end{aligned} \quad (1)$$

где  $C_{12}$  и  $C_{44}$  - коэффициенты тензора упругости,  $\sigma$  - коэффициент Пуассона, выполнение которого свидетельствует о полностью ионной связи. Результаты измерения коэффициента Пуассона для большого количества оксидов  $ABO_3$  приведены в работе [17]. Показано, что с повышением температуры коэффициент Пуассона стремится к значению 0,25. Это дает основание утверждать, что при температурах порядка 800 °C ионная доля связи становится решающей.

Процесс изменения валентности иона  $B$  может быть описан квазихимической реакцией



а разность энергий  $\Delta W$  для состояний с  $B^{4+}$  и  $B^{3+}$  имеет вид [13-14]:

$$\Delta W = E_{свB^{4+}} - E_{свB^{3+}} - I_{B^{3+} \rightarrow B^{4+}}, \quad (3)$$

где  $E_{св}$  - энергия связи иона  $B$ ,  $I$  - потенциал ионизации.

Энергия связи в ионном кристалле, учитывая только кулоновское взаимодействие, имеет вид:

$$E_{св} = \frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 a},$$

где  $A$  - константа Маделунга,  $a$  - параметр элементарной ячейки,  $e$  - заряд электрона. Столь простой расчет энергии в ионной решетке оправдан опять-таки при повышенных температурах, поскольку энергия отталкивания и энергия Ван-дер-Ваальса убывают с повышением температуры гораздо более резко нежели кулоновское взаимодействие, к тому же эти энергии имеют противоположный знак.

Константы Маделунга для кубической перовскитовой решетки рассчитаны в ряде работ [18-20] и имеют следующие значения  $A_A = 10,77441$ ,  $A_B = 49,50987$  и  $A_O = 12,91181$ . Не трудно заметить, что энергия связи зависит от температуры, так как от нее зависит параметр элементарной ячейки. Используя представленные в [21] потенциалы ионизации и взяв из работы [22] зависимость параметра элементарной ячейки от температуры для  $BaTiO_3$ , мы рассчитали зависимость энергии  $\Delta W$  от температуры. Результаты приведены в табл. I.

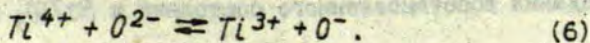
Т а б л и ц а I

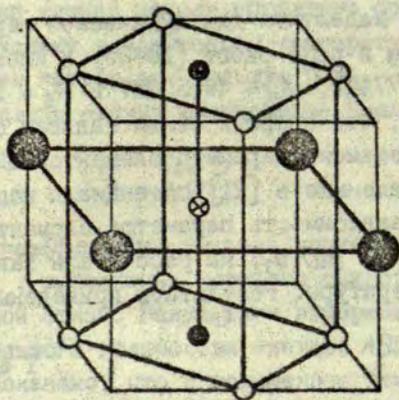
Зависимость энергии активации процесса  $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$  от температуры для  $BaTiO_3$

$T, ^\circ C$	$\Delta W, эВ$
380	1,13
485	1,09
674	0,98
965	0,80
1055	0,72
1400 *	0,43

\* Параметр элементарной ячейки найден по выражению  $a = 4,0062 + 3 \cdot 10^{-5}t + 1,95 \cdot 10^{-8}t^2$  [22].

Видно, что образование  $Ti^{3+}$  при высоких температурах может происходить с достаточно значительной вероятностью. Следует заметить, что, написав реакцию (2), мы не определили происхождение электрона. Очевидно, что в случае отсутствия донорных примесей единственным источником электронов служит кислород. В таком случае можно записать следующую реакцию



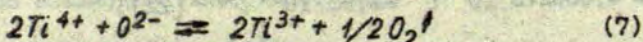


Р и с. Расположение ионов в комплексе  $B^{3+}-V_0^{''}-B^{3+}$  для соединений  $ABO_3$ .

● - ионы  $A^{2+}$ ; ● - ионы  $B^{3+}$ ; ○ - ионы  $O^{2-}$ ;  
 ○ - вакансия  $V_0^{''}$ .

и провести расчеты энергии активации по выражению, аналогичному (2). Для  $BaTiO_3$  при  $1055^\circ\text{C}$  параметр элементарной ячейки  $a = 4,0599$  [17], а энергия активации процесса (6) имеет значение  $17,5$  эВ, что свидетельствует о крайне малой вероятности его реализации.

Можно рассмотреть еще один вариант образования  $Ti^{3+}$ , который на первый взгляд кажется более сложным, а именно,



При этом пространственно данная реакция имеет определенную конфигурацию, ионы  $Ti^{3+}$  и образовавшаяся двукратно ионизированная кислородная вакансия  $V_0^{''}$  лежат на одной оси (см. рис.). Расчеты энергии активации для  $BaTiO_3$  при  $1055^\circ\text{C}$  дают значение  $2$  эВ. Кроме теоретически рассчитанной малой энергии активации, вероятность процесса (7) подтверждается и экспериментальными данными, а именно, возможность создания восстановленного состояния в  $BaTiO_3$  путем прогрева

при больших температурах без избыточного парциального давления кислорода [23].

Если принять, что возможность протекания реакции (7) правомерна, то это позволяет сделать некоторые выводы. Во-первых, после образования комплекса  $Ti^{3+}-V_O^{\bullet\bullet}-Ti^{3+}$  у ионов  $Ti^{4+}$  и  $O^{2-}$  ближайшего окружения возрастает энергия кулоновского взаимодействия, что, в свою очередь, понижает вероятность образования новых комплексов  $Ti^{3+}-V_O^{\bullet\bullet}-Ti^{3+}$  в непосредственной близости от уже существующего. Этим объясняется тот факт, что при фиксированной температуре нельзя превзойти определенный уровень восстановления [24]. Во-вторых, введение трехвалентной примеси в кристаллографическое положение титана происходит путем образования комплексов  $Pr^{3+}-V_O^{\bullet\bullet}-Ti^{3+}$ , и также лимитируется тем обстоятельством, что такой комплекс понижает вероятность образования новых в ближайших окружениях.

Аналогичные расчеты можно провести и для других перовскитов, как содержащих, так и не содержащих титан (см. табл. 2 и 3). Из табл. 3 видно, что энергии активации процесса изменения валентности иона в подрешетке В сильно различаются, что, естественно, должно проявиться в опытах по восстановлению этих кристаллов, а именно, при восстановлении методом закалки [19].

Т а б л и ц а 2

Энергии активации процесса  $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$  для титансодержащих перовскитов

Соединение	$\Delta W$ , эВ
BaTiO <sub>3</sub>	1,30
PbTiO <sub>3</sub>	1,55
SrTiO <sub>3</sub>	2,47
CaTiO <sub>3</sub>	3,42

Т а б л и ц а 3

Энергии активации процесса  $B^{4+} \rightarrow B^{3+}$  для перовскитов, не содержащих титан

Соединение	$\Delta W$ , эВ
BaTiO <sub>3</sub>	1,30
BaSnO <sub>3</sub>	2,66
BaZrO <sub>3</sub>	8,24
BaHfO <sub>3</sub>	9,46

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Панич А.Е., Максимов С.М., Прокопало О.И., Фесенко Е.Г. Получение высокоплотных керамик тугоплавких оксидов семейства перовскита и их свойства. - Изв.АН СССР. Неорганические материалы, 1979, т.15, № 5, с.885-887.
2. Prokoralo O.I., Turik A.V. Point Defects and Ferroelectrical Properties of Ferroelectrics. - Ferroelectrics, 1978, vol.22, p.749-751.
3. Иоффе В.А. Процессы переноса в окислах переходных элементов. - В кн.: Проблемы современной физики. Л., 1980, с. 100-109.
4. Grunin V.S., Davtyan G.D., Ioffe V.A., Patrino I.B. EPR of Cu<sup>2+</sup> and Radiation Centers in Anatase. - Phys.status solidi, b, 1976, vol.75, N 1, p.85-92.
5. Kingsbury P.I., Olsen W.D., Johnson O.W. Defects in Rutile. - Phys.Rev., 1968, vol.175, N 3, p.1091-1098.
6. Бурсиан Э.В., Данилюк Ю.Л., Шапкин В.В. Электронный парамагнитный резонанс монокристаллов BaTiO<sub>3</sub>, содержащих центры окраски. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1965, т.29, № 6, с.990-993.
7. Кулагин Н.А., Ландарь С.В., Подус Л.П., Литвинов Л.А. Апанасенко А.Л., Зайцева Ю.В., Машкевич О.Л., Толоч И.В. Изучение дефектов роста в монокристаллах титаната стронция. - Укр.физ.ж., 1981, т.26, № 2, с.309-312.

8. Кулагин Н.А., Машкевич О.Л. Химический сдвиг рентгеновских К-линий Z-ионов. - Укр.физ.ж., 1981, т.26, № 2, с.185-188.

9. Bursian E.V., Girshberg Ya.G., Starov E.N. Small Polarons in Conducting Barium Titanate Crystals. - Phys. status solidi, b, 1971, vol.46, p.529-533.

10. Bursian E.V., Girshberg Ya.G., Ruzhnikov A.V. The Correlation Between Optical Absorption Spectra, Carrier Mobility and Phase Transition Temperature in Some Ferroelectrics. - Phys. status solidi, 1976, vol.74, p.689-693.

11. Berglund C.N., Braun W.S. Optical Absorption in Single-Domain Ferroelectric Barium Titanate. - Phys. Rev., 1967, vol.164, N 2, p.790-799.

12. Berglund C.N., Baer W.S. Electron Transport in Single-Domain Ferroelectric Barium Titanate. - Phys. Rev., 1967, vol.157, N 2, p.358-366.

13. Couřova P. Defect Structure of Hydrogen-Reduced BaTiO<sub>3</sub> with Additions of Fe, Co and Ni. - Czech. J. Phys., 1968, vol.18, p.1038-1046.

14. Desu S.B., Subbarao E.C. Inhibition of Reduction of BaTiO<sub>3</sub>. - J. Mater. Sci. Lett., 1980, vol.15, p.2113-2115.

15. Немошкаленко В.В., Тимошевский А.Н., Антонов В.Н. Электронное строение окислов титана со структурой перовскита в кубической фазе. - Докл. АН СССР, 1982, т.268, № 1, с.72-78.

16. Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. М., 1950. 301 с.

17. Перро И.Т. Исследование упругих свойств сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. Рига, 1982. 14 с.

18. Brauer P. Über den elektrostatischen Anteil der Gitterenergie der Perowskit-Gitter. - Z. Naturforsch., 1955, Bd.10a, S.420-421.

19. Письменный А.А. Новый метод вычисления константы Маделунга и электростатического потенциала ионных кристаллов. - Деп. ВИНТИ, 1979, № 1088-79.

20. Заянчковский З.Б. Расчеты константы Маделунга для окисных перовскитов. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1982, № 6, с.692-694.

21. Handbook of Chemistry and Physics. U.S.A., 1976, CRC-Press, p.888.

22. Blad J.A. The Thermal Expansion of Cubic Barium Titanate from 350 °C to 1050 °C. - Canad.J.Phys., 1959, vol.37, p.417-421.

23. Лейкина Б.Б., Костиков Ю.П., Текстер-Проскуракова Г.Н., Шефтель И.Т., Ярмаркин В.К. Исследование электрических свойств фазового состава и валентных состояний основных и примесных катионов в титанате бария, легированном иттрием и ниобием. - Изв.АН СССР. Неорган.материалы, 1981, т.17, № 10, с.1852-1856.

24. Заянчковский З.Б., Лапсиньш Р.Р. Исследование типов дефектов и определение их концентраций в ряде нестехиометрических составов на основе  $BaTiO_3$  и  $SrTiO_3$ . - Тез. докл. X Всесоюзн. конф. по сегнетоэлектрикам. Минск, 1982, с.96.

Статья поступила 22 марта 1983 года.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОССТАНОВЛЕННОГО ЦТСЛ

А.А.Спрогис, В.И.Димза  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

### В в е д е н и е

Прозрачная сегнетокерамика ЦТСЛ (цирконат - титанат свинца, модифицированный лантаном) является перспективным электрооптическим материалом для построения различных светомодулирующих и запоминающих устройств [1]. В ряду применений (фоторефракция, фотосегнетоэлектрический эффект и др.) особое значение имеет подробная информация о дефектной структуре материала и о влиянии последней на механизм электропроводности, оптическое поглощение и на другие подобные свойства. Известно, что в соединениях типа  $ABO_3$  [2] и, в частности в электрооптической сегнетокерамике ЦТСЛ [3], основными собственными дефектами являются вакансии в катионной подрешетке и кислородные вакансии.

Цель настоящей работы - определить, какое влияние оказывает восстановление на оптическое поглощение, темновую проводимость и фотопроводимость в сегнетокерамике ЦТСЛ.

### Э к с п е р и м е н т

Мы исследовали мелкозернистую (размер зерна  $\approx 2$  мкм) сегнетокерамику ЦТСЛ 10/65/35, изготовленную методом горячего прессования из химически осажденного сырья. Восстановление образцов было проведено в специальной установке для отжига, в вакууме. Были использованы следующие режимы восстановления: время выдержки 1,5 часа, вакуум  $10^{-4}$  тор, тем-



пература выдержки  $T_B$  менялась, т.е.  $T_B$  принимала значения 400, 500, 600, 700, 800, 900 °С. Образцы перед восстановлением имели толщину 3 мм; после восстановления образцы шлифовали с обеих сторон до толщины 300 мкм. Измерения темновой и фотопроводимости проводили в зависимости от температуры, а оптическое поглощение и фотопроводимость - также и в зависимости от длины волны при различной температуре  $T_B$ . Измерения темновых токов и фототоков осуществляли электрометром ЭДМ-05. Образцы во время измерения находились в оптическом термостате, в вакууме не хуже  $10^{-4}$  тор. Исследования проведены в интервале температур от 77 до 500 К. Оптическое поглощение измеряли спектрофотометром АСТА М-VII. Источником воздействующего излучения при измерении фототоков служила ксеноновая лампа мощностью 3 кВт.

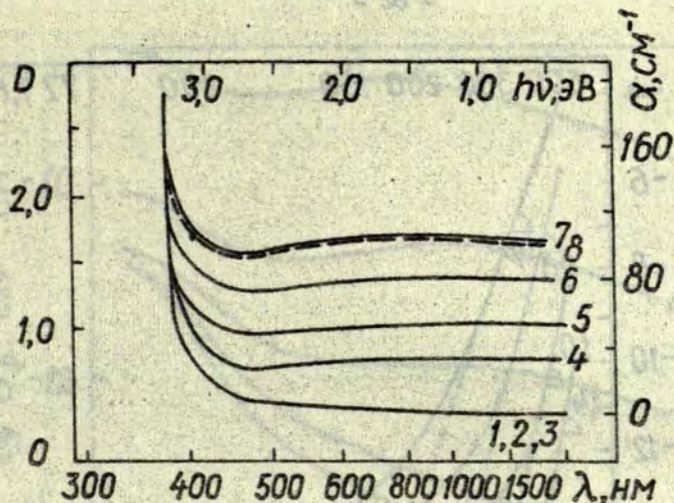
## Результаты

С повышением температуры восстановления  $T_B$  во всем видимом диапазоне длин волны увеличивается поглощение образцов ЦТСЛ (рис.1). В спектре восстановленного ЦТСЛ не обнаружены максимумы поглощения, как это имеет место в восстановленных образцах  $BaTiO_3$  [4]. Спектр практически не зависит от температуры (кривые 7 и 8 на рис.1).

С повышением  $T_B$  в зависимостях темновой проводимости от температуры у ЦТСЛ наблюдаются некоторые изменения (рис.2).

Установлено, что, во-первых, увеличивается темновая проводимость во всем исследованном температурном диапазоне, во-вторых, расширяется в сторону низких температур область, в которой зависимость  $\sigma(T)$  характеризуется постоянной энергией активации. Вместе с тем уменьшается также энергия активации.

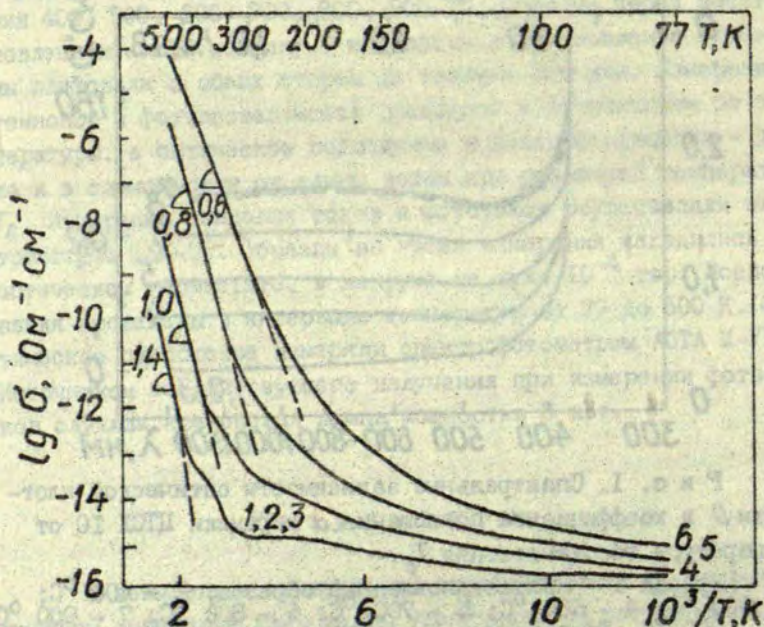
Из спектральных зависимостей фотопроводимости ЦТСЛ видно, что с ростом температуры восстановления  $T_B$  наблюдается увеличение фотопроводимости, особенно в области спек-



Р и с. 1. Спектральные зависимости оптической плотности  $D$  и коэффициента поглощения  $\alpha$  керамики ЦТСЛ 10 от температуры восстановления  $T_B$ .

Кривая 1 - невосстановленный образец; 2 - 400 °С; 3 - 500 °С; 4 - 600 °С; 5 - 700 °С; 6 - 800 °С; 7 - 900 °С; 8 - при 196 °С. Температура измерения: кривые 1-7 при 20 °С; 8 - при 196 °С.

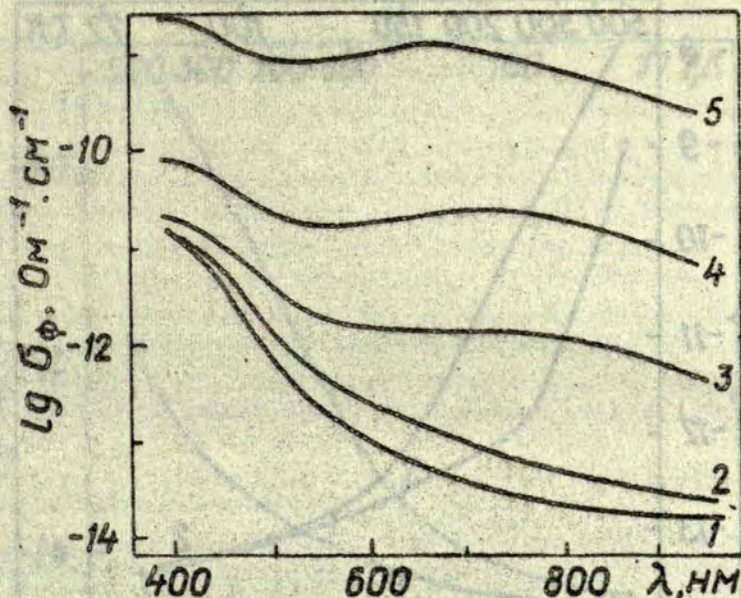
тра от 500 до 900 нм (рис.3). Температурные зависимости фотопроводимости (рис.4 и 5) показывают, что фотопроводимость восстановленных образцов  $\sigma_{\phi}^B$  растет быстрее, чем фотопроводимость невосстановленных образцов  $\sigma_{\phi}^H$ , т.е. с повышением температуры растет разница  $\sigma_{\phi}^B - \sigma_{\phi}^H$ . Вид температурных зависимостей фотопроводимости восстановленных образцов зависит от длины волны  $\lambda$ . При 77 К  $\sigma_{\phi}^B \approx \sigma_{\phi}^H$ , например, для  $\lambda = 400$  нм и для  $\lambda = 600$  нм, но при температуре 300 К  $\sigma_{\phi}^B - \sigma_{\phi}^H$  составляет примерно 2 порядка для  $\lambda = 400$  нм (см.



Р и с. 2. Зависимость темновой проводимости от обратной температуры  $1/T$  в зависимости от температуры восстановления  $T_B$ .

Кривая 1 - 300 °С; 2 - 400 °С; 3 - 500 °С; 4 - 700 °С, 5 - 800 °С, и 6 - 900 °С. Энергия активации при высоких температурах дана в электрон-вольтах.

рис.4), а для  $\lambda = 600$  нм  $\sigma_{\phi}^B - \sigma_{\phi}^H$  достигает 3 порядка (см. рис.5). Обратное окисление, т.е. выдержка ранее восстановленных образцов при 800-900 °С в течение 2-3 часов в воздухе приводит к исчезновению типичной для восстановленных образцов черной окраски и высокой величины темновой проводимости. Это и понятно, так как при окислении происходит возвращение атома кислорода в решетку и понижение концентрации кислородных вакансий.

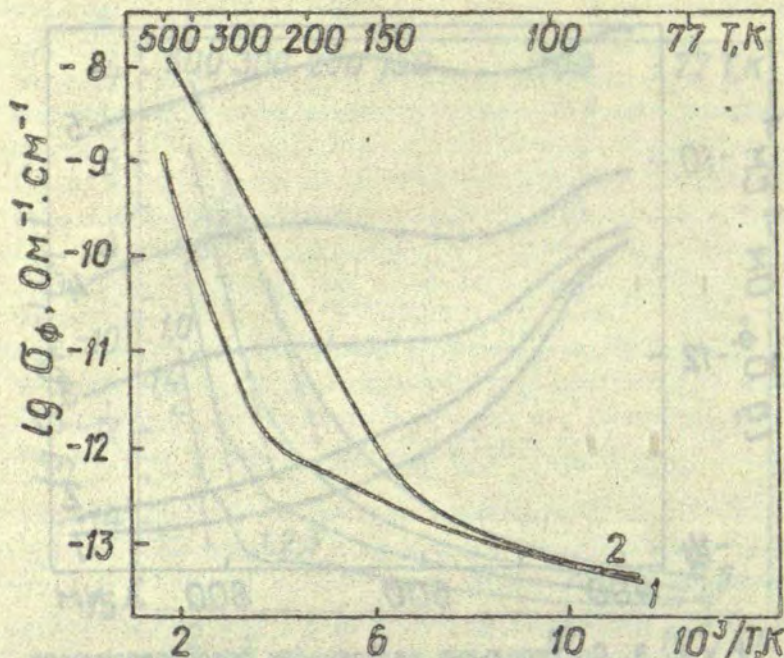


Р и с. 3. Спектральные зависимости фотопроводимости  $\sigma_{\phi}$  сегнетокерамики ЦТСЛ 10/65/35 при 293 К. Интенсивность освещения 0,1 Вт/см<sup>2</sup>.

Кривая 1 - невосстановленный образец, 2 -  $T_B = 600$  °С, 3 -  $T_B = 700$  °С, 4 -  $T_B = 800$  °С, 5 -  $T_B = 900$  °С.

### Обсуждение

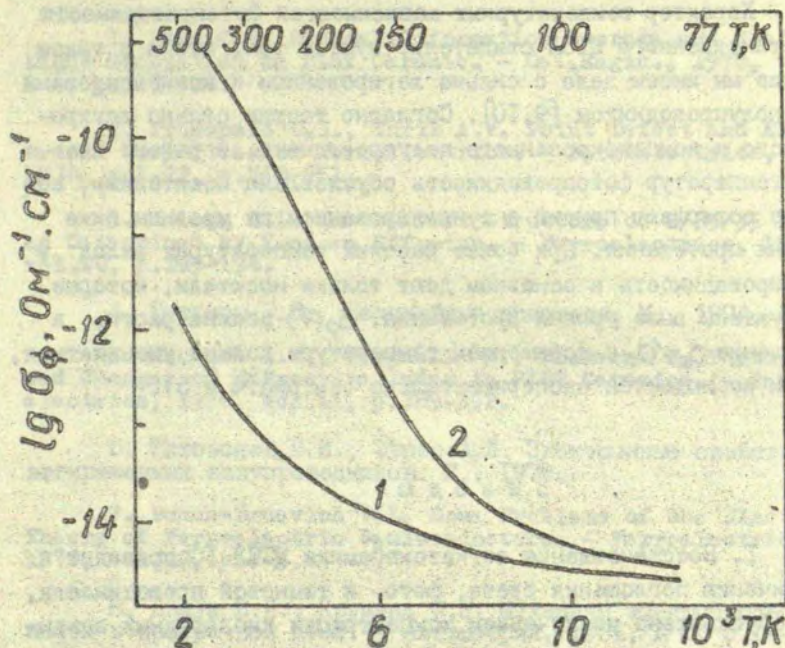
Как показывают ранее полученные экспериментальные результаты, а также данные настоящей работы (см. рис. 1), ЦТСЛ обладает довольно широкой запрещенной зоной ( $> 3,2$  эВ). Следовательно, процессы переноса при изученных нами температурах будут определяться энергетическими уровнями в запрещенной зоне. Известно также, что ЦТСЛ даже в невосстановленном состоянии обладает высокой концентрацией дефектов [5]. При этом высокий уровень дефектности и широкая запрещенная зона в сегнетоэлектрике - полупроводнике обус-



Р и с. 4. Температурные зависимости фотопроводимости  $\sigma_{\phi}$  сегнетокерамики ЦТСЛ 10/65/35. Интенсивность освещения  $0,1 \text{ Вт/см}^2$ .

1 - невосстановленный образец, 2 -  $T_B = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ .  
 $\lambda = 400 \text{ нм}$ .

печивает условия донорно-акцепторной самокомпенсации и появления случайного потенциального рельефа [6]. Поэтому можно воспользоваться теорией сильно легированного и компенсированного полупроводника [7]. Так, например, в [8] экспериментальные результаты по темновой и фотопроводимости в невосстановленном ЦТСЛ интерпретированы в рамках теории сильно легированного и компенсированного полупроводника. Экспериментальные результаты по темновой проводимости восстановленных ЦТСЛ (см. рис.2) также не противоречат представлениям теории сильно легированного и компенсированного полу-



Р и с. 5. Температурные зависимости фотопроводимости  $\sigma_{\phi}$  сегнетокерамики ЦТСЛ 10/65/35. Интенсивность освещения  $0,1 \text{ Вт/см}^2$ .

1 - невосстановленный образец, 2 -  $T_D = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
 $\lambda = 600 \text{ нм}$ .

проводника: при низких температурах, когда с повышением температуры растет энергия активации, проводимость; согласно теории сильно легированного и компенсированного полупроводника, обусловлена прыжковым с туннелированием переносом носителей заряда по уровням вблизи уровня Ферми. При высоких температурах, когда  $W = \text{const}$ , проводимость осуществляется носителями заряда по уровню протекания. Поэтому энергия активации соответствует разнице энергии между уровнем протекания и уровнем Ферми.

Характер температурных зависимостей фотопроводимости восстановленного ЦТСЛ свидетельствует о том, что и в таком случае мы имеем дело с сильно легированным и компенсированным полупроводником [9,10]. Согласно теории сильно легированного и компенсированного полупроводника, в районе низких температур фотопроводимость обусловлена носителями, которые совершают прыжки с туннелированием по уровням ниже уровня протекания. При более высоких температурах вклад в фотопроводимость в основном дают только носители, которые возбуждены выше уровня протекания.  $\sigma_f(T)$  должна расти, а отношение  $\sigma_f/\sigma_T$  с повышением температуры должно уменьшаться, что и наблюдается экспериментально (см. рис. 4 и 5).

### В ы в о д ы

1. Восстановление сегнетокерамики ЦТСЛ IO приводит к увеличению поглощения света, фото- и темновой проводимости, что обусловлено увеличением концентрации кислородных вакансий.

2. Интерпретация экспериментальных результатов может быть успешно проведена на основе модели сильно легированного и компенсированного полупроводника. В рамках этой модели при восстановлении происходит увеличение плотности состояний в "хвостах" плотности состояний и перемещение уровня Ферми вверх.

3. Предполагается, что при низких температурах механизм фотопроводимости имеет прыжковый с туннелированием характер.

ЛИТЕРАТУРА

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

2. Prokopalo O.I., Turik A.V. Point Defect and Electrical Properties of Ferroelectrics. - Ferroelectrics, 1978, vol.22, p.749-751.

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

4. Бурсиан Э.В. Нелинейный кристалл. М., 1974. 295 с.

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

6. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979.

7. Bonch-Bruевич V.L. Some Problems of the Electron Theory of Ferroelectric Semiconductors. - Ferroelectrics, 1978, vol.18, p.1-5.

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

9. Ткач Ю.Я. Фотопроводимость аморфного полупроводника в модели "искривленных зон". - Физ.и техн.полупров., 1975, т.9, № 16, с.1071-1075.

10. Шик А.Я. Рекомбинация неравновесных носителей и фотопроводимость в неоднородных полупроводниках. - Физ.и техн.полупров., 1975, т.9, № 11, с.2129.

Статья поступила 14 января 1983 года.



РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ.  
ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ТИПА СМЕЩЕНИЯ В ПЕРОВСКИТАХД.А.Звиргаде, П.П.Капостиньш  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

## Понятия универсальности

Теория фазовых переходов Ландау утверждает, что в силе абсолютная универсальность. То есть все фазовые переходы можно описать простейшим представлением кооперативного характера - взаимодействием одного элемента системы со средним полем, создаваемым другими элементами системы (теория среднего поля). Согласно теории среднего поля многие термодинамические величины в области фазового перехода расходятся при  $T \rightarrow T_c$  по простому степенному закону. Показатели такого степенного закона называют критическими показателями. Согласно теории Ландау они одинаковы для всех фазовых переходов.

Однако уже начиная с 50-х годов, в измерениях, выполненных со все возрастающей точностью в магнетиках, сверхтекучем гелии, жидких растворах и сегнетоэлектриках, для критических показателей, характеризующих температурную зависимость параметра порядка, восприимчивости, корреляционной длины, теплоемкости, коэффициента линейного расширения, получают значения, заметно отличающиеся от предсказаний теории среднего поля [1,2]. Оказалось, что существует несколько типов фазовых переходов, для которых были найдены одни и те же значения критических показателей. Таким образом, вместо абсолютной универсальности пришел более ограниченный принцип универсальности. Системы, обнаруживающие один и тот же тип критических аномалий согласно настоящему представлению, принадлежат к одному и тому же классу универсаль-

ности. В табл. I приведены наиболее часто встречающиеся критические показатели для систем, соответствующих по своим параметрам классу универсальности среднего поля и модели Изинга. Еще раньше принципа универсальности была сформулирована гипотеза подобия (скейлинг), утверждающая существование взаимосвязи критических показателей, например:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2.$$

Т а б л и ц а I

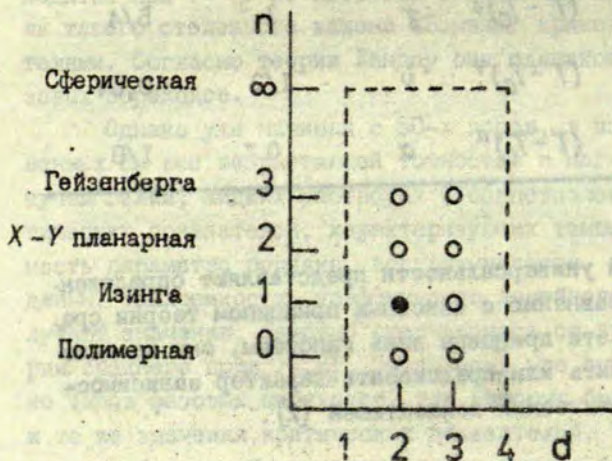
Сравнение критических показателей для двух классов универсальности - Ландау и Изинга

Свойство	Определение	Показатель	Теор. Ландау	Модель Изинга
Порядок порядка	$(T_c - T)^\beta$	$\beta$	1/2	5/16
Универсальность	$(T - T_c)^\gamma$	$\gamma$	1	5/4
$T > T_c$ Корреляционная длина	$(T - T_c)^\nu$	$\nu$	1/2	0,64
$T > T_c$ Теплоемкость	$(T - T_c)^\alpha$	$\alpha$	0	1/8

Принципы подобия и универсальности представляют определенный прогресс по сравнению с основным принципом теории среднего поля. Однако эти принципы лишь гипотезы, они не дают возможности вычислить или предсказать характер зависимостей - величину критических показателей [2].

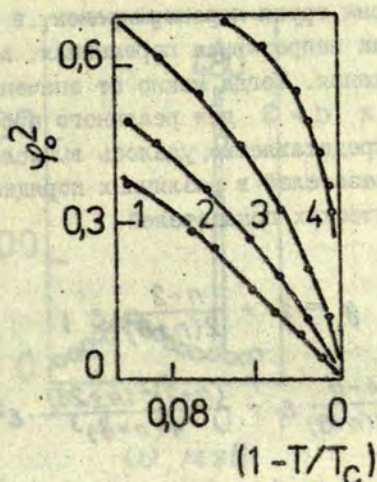
### Статические критические явления

Существенный прогресс в описании статических критических явлений связан с началом использования групп перенормировок. Важная особенность этого подхода - существование пороговой размерности пространства  $d^*$  (для математических моделей  $d$  не обязательно равно 3). Систему, испытывающую фазовый переход, можно охарактеризовать размерностью  $d$  и числом компонент  $n$  параметра порядка. В пространстве, образованном переменными  $d$  и  $n$ , наиболее известным и иногда точно решаемым моделям соответствуют особо важные точки. Например, модель Изинга  $n = 1$ ,  $d = 2$  (рис.1). Используя критерий Гинзбурга, можно показать, что пренебрежение флуктуациями в теории среднего поля является самосогласованным приемом лишь при  $d > 4$ . Когда  $d = d^* > 4$ , теория среднего поля применима с точностью до слабых (логарифмических)



Р и с. I. Диаграмма плоскости переменных  $d, n$ .

Кружками показаны системы, представляющие наибольший интерес. Двумерная модель Изинга отмечена черным кружком, точное ее решение было получено Онзаггером. Последнему классу универсальности соответствует и модель кластеров [4].



Р и с. 2. Квадрат параметра порядка  $\varphi$ , определенная рассеянием нейтронов для фазовых переходов с различной пространственной размерностью  $d$  и пороговой размерностью  $d^*$ .

1 -  $PrAlO_3$  ( $d = 3, d^* = 2$ ), 2 -  $LiTbF_4$  ( $d = 3, d^* = 3$ ), 3 -  $\beta$ -медь ( $d = 3, d^* = 4$ ), 4 -  $K_2CoF_4$  ( $d = 2, d^* = 4$ ).

поправок. В некоторых случаях, например, для сильно анизотропных систем (в том числе для одноосных сегнетоэлектриков, теория среднего поля оказывается более хорошим приближением, пороговая размерность  $d^*$  оказывается ниже 4 и попадает в область значений, отвечающих реальным физическим системам. Конкретное значение  $d^*$  зависит от вида радиуса действия микроскопического потенциала взаимодействия частиц в системе. Эти представления хорошо подтверждаются экспериментально (рис.2): чем больше размерность системы  $d$  порогового значения  $d^*$ , тем лучше выполняются предсказания теории среднего поля

$$Q \sim (T - T_c) / T_c$$

при  $T \rightarrow T_c$ . Исходя из факта существования пороговой размерности, выше которой справедлива теория среднего поля, Виль-

соном и Когутом [3] была развита формальная процедура вычислений - теория групп перенормировок, в которой  $d$  рассматривается как непрерывная переменная, а  $\epsilon = 4-d$  - как параметр разложения. Тогда можно от значения параметра  $d = 4$  перейти к  $d = 3$  для реального пространства (рис. I). Используя это представление, удалось вычислить значения критических показателей в различных порядках малости по  $\epsilon$ . Например, критических показателей

$$\gamma = 1 + \frac{n+2}{2(n+8)} \cdot \epsilon ;$$

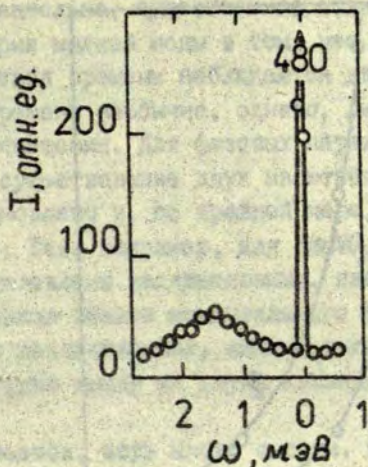
$$\alpha = \frac{4-n}{2(n+8)} \cdot \epsilon + \frac{(n+2)^2(n+28)}{4(n+8)^3} \cdot \epsilon^2 ;$$

$$\beta = \frac{1}{2} - \frac{3}{2(n+8)} \cdot \epsilon .$$

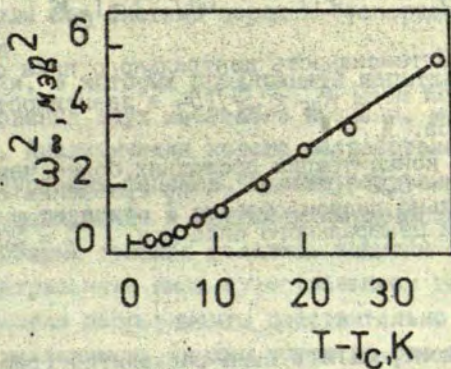
Полагать в конце вычислений, выполненных по теории возмущений,  $\epsilon = 1$ , кажется математически безрассудным, однако это дает хорошее согласие с экспериментом по исследованию статических критических явлений. Теория групп перенормировок также дает обоснование гипотезе подобия и универсальности.

### Динамические критические явления

При попытке описать статические критические явления теорией среднего поля выявилась ее неспособность дать качественно правильные предсказания. При описании динамических явлений уже четче выявилась ее концептуальная неадекватность. Необходимость создания более совершенной теории острее всего ощущается в случае фазовых переходов типа смещения. Покажем это на примере титаната стронция. При исследовании рассеяния нейтронов вместо одной мягкой моды, предсказуемой классической теорией, было обнаружено две компо-

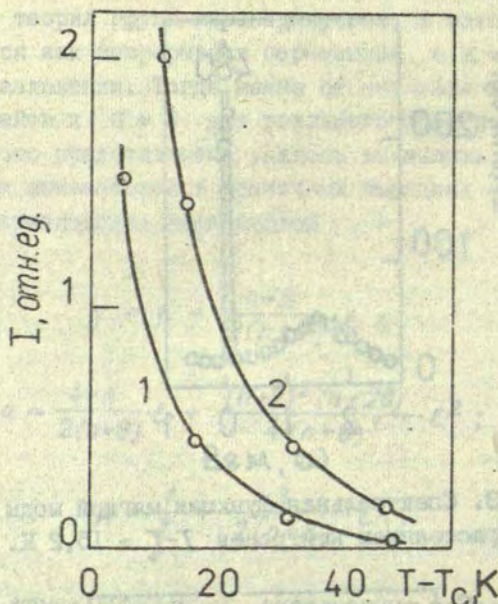


Р и с. 3. Спектральная функция мягкой моды  $R_{25}$  в  $SrTiO_3$ , определенная рассеянием нейтронов  $T - T_C = 15,2$  К.



Р и с. 4. Зависимость квадрата частоты мягкой моды  $R_{25}$  в  $SrTiO_3$  от температуры.

ненты (рис.3): мягкая мода и компонента, соответствующая нулевой передаче энергии (частоты) - так называемый центральный пик. В противоречие теории частота мягкой моды при приближении к  $T_C$  насыщается и далее не уменьшается (рис.4),



Р и с. 5. Интенсивность центрального пика спектральной функции мягкой моды  $R_{25}$  в  $SrTiO_3$  в зависимости от концентрации дефектов.

Увеличение концентрации последних более чем в 200 раз в образце 2 ( $n_c = 3,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) по сравнению с концентрацией в номинально чистом образце 1 приводит к увеличению интенсивности центрального пика при  $T - T_c = 20 \text{ К}$  только в 3 раза.

а интенсивность центрального пика расходится (рис.5). Существенные стороны этого явления были раскрыты уже в феноменологическом рассмотрении (см. I), в котором анализировали простой затухающий гармонический осциллятор, взаимодействующий с некоторой силой связи с некоторой неупомянутой степенью свободы с дебаевским временем релаксации.

Так, экспериментальное и простое феноменологическое рассмотрение показало существование двух масштабов времени. Короткого, связанного с мягким фононом и имеющим порядок частот  $10^{12}$  Гц, и длинного — менее  $10^9$  Гц.

Следовательно, существенное отличие эксперимента от простой теории мягкой моды в том, что вместо предсказанного одного масштаба времени наблюдаются два. Существование двух масштабов времени необычно, однако, лишь для фазовых переходов типа смещения. Для фазовых переходов типа порядок-беспорядок существование двух масштабов времени экспериментально установлено и, по крайней мере, качественно легко понято [1]. Так, например, для  $\text{NaNO}_2$  относительно короткие времена обусловлены коллективными, квазигармоническими колебаниями ионов вблизи моментального равновесия, а длинные обусловлены коллективными, сильно ангармоническими движениями  $\text{NO}_2$ -групп между их двумя квазиравновесными конфигурациями.

Разумеется, есть много систем, которые не укладываются в эти два крайних случая. Так, например, нелегко установить, следует ли спектр кристалла  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  [1] понимать как принадлежащий системе смещения с предемпфированной мягкой модой или как системе порядок-беспорядок с модой туннелирования.

Теории, в которых предпринята попытка выяснить причину возникновения двух масштабов времени, можно разделить на три группы. Аналитически хорошо разработана ангармоническая теория пертурбации фононов. Однако полученные результаты туманны концептуально и трудно проверяемы экспериментально [1]. В некоторых теориях делались попытки объяснить возникновение центрального пика существованием дефектов в кристалле [1]. Многие эксперименты действительно могут быть объяснены этим механизмом. Однако остаются еще и экспериментальные и теоретические доказательства центрального пика и в идеальных кристаллах. Кроме того, теории учитывающие дефекты, еще очень далеки от совершенства - допускаются слишком сильные упрощения. Концептуально наиболее привлекательным, но не имеющим под собой строгой аналитической основы (за исключением случая  $d=1$ ), является представление о существовании предпереходного порядка (кластеров) как причины двух масштабов времени. Далее кратко рассмотрим физические представления о кластерном механизме [4].



## Концепция кластеров

Наиболее ясное представление о возникновении кластеров дают молекулярно-динамические исследования модели со скалярным параметром порядка и с силами ближнего действия, принадлежащего к тому же классу универсальности, что и модель Изинга. Модель определена классическим гамильтонианом [4]:

$$H = \sum \left\{ \frac{1}{2} \dot{u}^2(l) + V_S[u(l)] \right\} + \frac{C}{2} \sum_{l,l'}^{n-n} [u(l) - u(l')]^2,$$

описывающим группу атомов, каждый из которых находится в потенциальной яме

$$V_S(u) = \frac{A}{2} u^2 + \frac{B}{4} u^4, \quad A < 0,$$

расположенной в узлах  $d$ -размерной простой кубической решетки с периодом  $a$ , каждый атом взаимодействует с его ближайшими соседями с гармонической силовой постоянной  $C$ . Ангармонический характер модели, свойственный каждой системе, претерпевающей фазовый переход, выражен через двухминимумный потенциал  $V_S$ . При размерности модели  $d > 4$  статистические критические экспоненты имеют классические значения, при  $d < 4$  - неклассические. Существенным проявлением универсальности является то, что критические экспоненты не зависят от положения модели на оси фазовый переход типа смещения - фазовый переход типа порядок-беспорядок. Это положение характеризуется отношением высоты потенциального барьера между минимумами и критической термической энергией:

$$g = V_S^0 / k_B T_c.$$

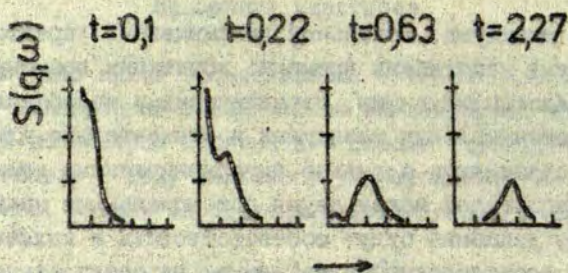
Тогда предельный тип фазового перехода - порядок - беспорядок или смещения - можно выразить  $g \gg 1$  и  $g < 1$ , соответственно.

Существенные качественные характеристики режима порядок-беспорядок: критическая термическая энергия мала по сравнению с энергией локального потенциального барьера, и каждый атом должен в основном находиться вблизи одного

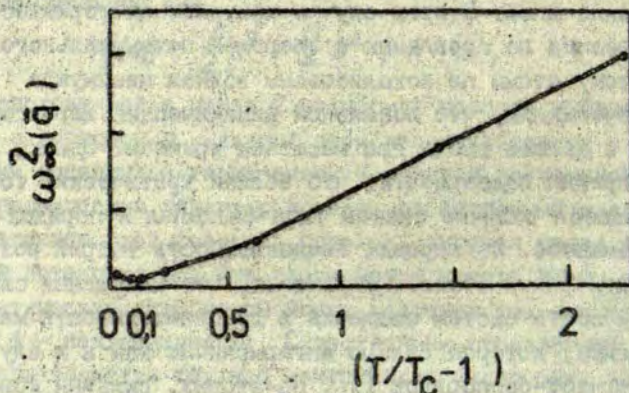
или другого минимума. Локальный динамический характер определяется двумя масштабами времени: короткими временами, связанными с малоамплитудными, гармоническими колебаниями в локальных потенциальных минимумах и относительно длинными временами, связанными с сильно ангармоническими движениями с большой амплитудой между двумя потенциальными минимумами. Каждому типу движения будут соответствовать и коллективные движения, и соответствующие максимумы на спектральной функции: высокочастотная мягкая мода и низкочастотный центральный пик.

Кажется очевидным, что физический механизм режима смещения совершенно иной. В этом случае критическая термическая энергия велика по сравнению с энергией потенциального барьера. Поэтому атомы не локализованы вблизи минимумов и не является очевидным, что локальный динамический характер ангармоничен и должен иметь два масштаба времени. Однако имеется ряд причин подозревать, что вблизи критических точек это кажущееся отличие систем типа смещения и порядок-беспорядок обманное. Во-первых, неадекватность теорий возмущения в критической области указывает, что кажущаяся слабая ангармоничность систем смещения в действительности маскирует поведение, которое сильно ангармонично как и в случае систем порядок-беспорядок [1]. Во-вторых, сильный контраст между системами порядок-беспорядок и смещения не укладывается в концепцию универсальности.

Приведенные далее результаты исследования вышеописанной модели действительно подтверждают аналогию этих двух систем. Модель изучалась с различной размерностью  $d$  и различными параметрами для исследования как систем порядок-беспорядок, так и систем смещения. Возникновение двух масштабов времени в системах порядок-беспорядок очевидно и показано в простейших теориях. Поэтому рассмотрим только результаты для систем типа смещения, имеющих фазовый переход ( $d = 2$ ) [4]. При температурах достаточно высоких по сравнению с  $T_c$ , спектральная функция параметра порядка имеет один, хорошо определенный максимум, который смягча-

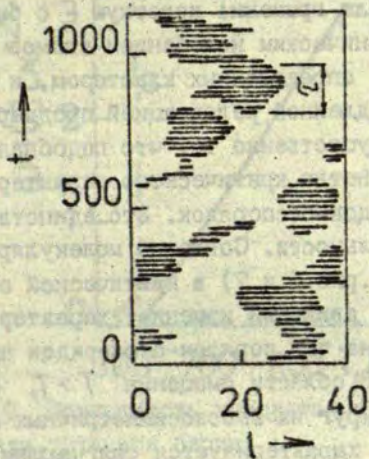


Р и с. 6. Изменение спектральной функции  $S(q, \omega)$  для модели [4] при приближении к  $T_c$ ,  $t = (T/T_c - 1)$ .



Р и с. 7. Зависимость квадрата частоты мягкой моды в модели [4] от относительной температуры  $t = (T/T_c - 1)$ .

ются при понижении температуры согласно простой теории (рис.6). Ниже некоторой температуры  $T_c$  частота фона начинает насыщаться и одновременно появляется центральный пик, ширина которого сравнима с шириной пика мягкой моды. При приближении к фазовому переходу интенсивность центральной компоненты растет, частота мягкой моды остается постоянной при  $T_c$  (рис.7). Это хорошо повторяет экспериментальную картину (см.рис.3 и 4). Критическое возрастание корре-



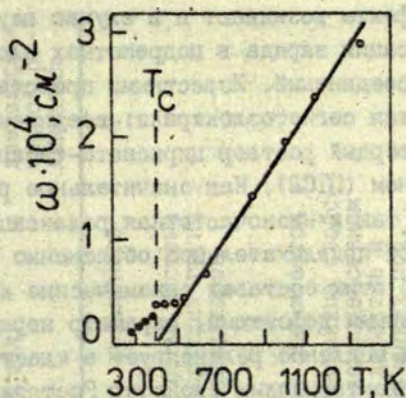
Р и с. 8. Изменение сдвига атомов в цепочке длиной  $L$  в зависимости от времени для модели [4] при  $T \rightarrow T_c$ .

Черным отмечены атомы, смещенные с высокосимметричного положения.

ляционной длины проявляется как возникновение и рост кластеров - компактных групп соседних атомов, все атомы которой в данный момент времени смещены в одну сторону от высокосимметричного положения. Несмотря на концептуальную важность, эта картина хорошо согласуется с представлением о квазигармонической мягкой моде. Однако есть и отличия. На рис.8 показано, как конфигурация одинаково смещенных атомов развивается во времени. Кластеры (затемненные области) существуют в относительно хорошо определенной форме некоторое время  $\tau$ . За это время границы кластеров, перемещаясь через систему, поглощают отдельные или целые группы атомов. Существование определенных границ у кластеров качественно отличается от того, что можно было ожидать при изменении "узла" квазигармонических фононов. Последний в принципе не может иметь четко очерченных границ.

Согласно такому кластерному представлению легко идентифицировать две шкалы времени: короткую - с быстрым коллективным квазигармоническим колебанием атомов вокруг их смещенных положений, определенных кластером, и более длинную - связанную с медленной релаксацией предпереходного порядка в кластерах. Существенно то, что подобная кластерная картина выявляет единство критического характера систем типа смещения и порядок-беспорядок. Это единство естественно в рамках универсальности. Согласно молекулярно-динамическим расчетам (см. рис. 6 и 7) в критической области возрастающая корреляция движений изменяет характер взаимодействия с типа смещения на тип порядок-беспорядок при некоторой температуре  $T_f > T_c$ . В области смещения  $T > T_f$  атомы осциллируют в основном вокруг их высокосимметричных положений и спектр возбуждения характеризуется смягчающим мягким фононом. В области порядок-беспорядок  $T_c < T < T_f$ , атомы осциллируют вокруг квазиравновесных положений, сдвинутых с высокосимметричных для образования кластеров. Под стабилизирующим воздействием кластеров смягчение мягкого фонона замедляется - он превращается в мягкий фонон низкосимметричной фазы. Кристалл как бы локально частично уже перешел в низкосимметричную фазу. Эксперимент подтверждает это представление - частота насыщения  $\omega_\infty$  близка к частоте мягкого фонона низкосимметричной фазы (рис. 9).

Проблема существования доменов (кластеров) низкосимметричной фазы выше  $T_c$  анализировалась уже ранее и другими авторами. Наиболее известны модели В.Я. Фрицберга и Б.Н. Ролова [5, 6, 7] и Х. Кука [8], развивающие идеи Френкеля о гетерофазных флуктуациях в твердом теле. Эти модели, несомненно, играют положительную роль и теперь в развитии представления о механизме фазового перехода первого рода. Они являются как бы частными случаями описанной модели кластеров, когда отсутствует взаимодействие между кластерами и когда искажение решетки в кластерах равно искажению в низкосимметричной фазе, а времена жизни кластеров близки к частоте мягкого фонона.



Р и с. 9. Зависимость квадрата частоты мягкой моды от температуры для титаната бария.

Наблюдается почти плавное изменение частоты при  $T_c$ .

#### Кластеры и статические дефекты кристалла

Здесь рассмотрим эксперименты, в которых исследовано влияние статических дефектов на свойства кластеров и как с этой точки зрения можно понять размытие сегнетоэлектрических фазовых переходов. Не будут рассмотрены ни дефекты [9, 10] ни флуктуации состава [11, 12], которые сами могут быть причинами образования локальных статических низкосимметричных (или полярных) кластеров и размытия фазовых переходов и появления центрального пика.

Если в кристалле имеются дефекты, то взаимодействие между возникающими по динамическим причинам кластером и дефектом способствует локализации кластера вокруг дефекта. При временах жизни дефекта больших времен жизни кластеров первые будут определять последние. Так, легирование  $KTaO_3$  литием создает дипольные дефекты, последние приводят к стабилизации полярных кластеров [13]. Размеры кластеров оценены порядка 50 элементарных ячеек. Это состояние названо "полярным стеклом".

Дипольные дефекты возникают и в случае неупорядоченности или некомпенсации заряда в подрешетках сложных твердых растворов или соединений. Известными представителями этого класса являются сегнетоэлектрики: соединение  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  и твердый раствор цирконата-титаната свинца, легированный лантаном (ЦТСЛ). Как значительное размытие фазового перехода, так и низкочастотная релаксация в области размытия получают привлекательное объяснение в рамках модели кластеров: в этих составах динамические кластеры локализованы дипольными дефектами, параметр порядка  $Q_1$  при внешнем воздействии медленно релаксирует в кластерах, создавая дисперсию диэлектрических свойств. Растягивание предпереходной или критической области определяется балансом сил взаимодействия кластеров и стабилизирующего воздействия дефектов, препятствующих пересориентации и объединению кластеров при увеличении в них локального параметра порядка. Чем же отличается эта картина от многочисленных вариантов объяснения размытия фазового перехода в этих сегнетоэлектриках? В табл.2 сравнены известные модели, объясняющие причины размытия сегнетоэлектрических фазовых переходов. Из таблицы следует, что все модели имеют значительное сходство - авторы единогласны в признании важной роли дефектов и в том, что образуются локальные полярные области. Однако по убеждению авторов настоящей статьи, модель кластеров объясняет причины размытия сегнетоэлектрических фазовых переходов с более общих представлений, подтверждающих концепцию универсальности явлений при фазовых переходах.

#### Экспериментальное определение параметров кластеров

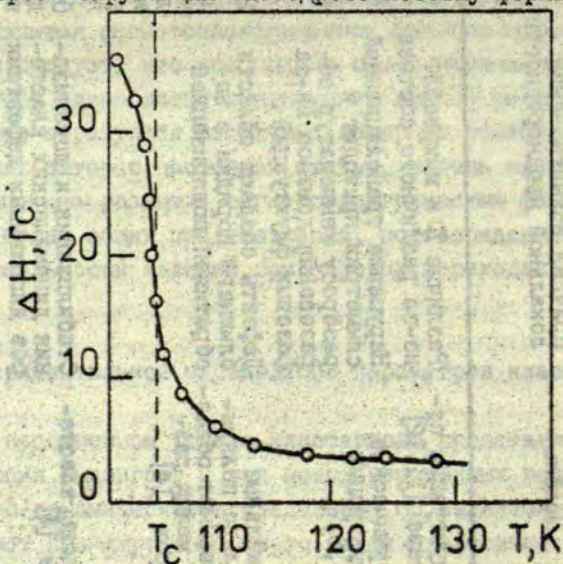
При несомненном успехе кластерного представления эта концепция выдвигает и ряд новых нерешенных вопросов. Молекулярно-динамическое исследование не является теорией - оно занимает промежуточное место между аналитической теорией и экспериментом. Для дальнейшего развития этой концепции

## Сравнение моделей, описывающих размытие фазовых переходов

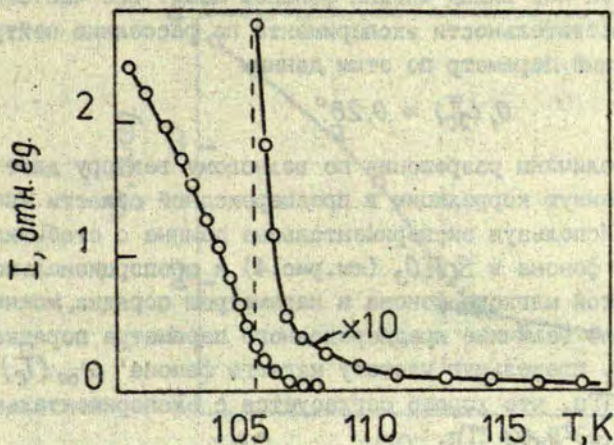
Модель	Причины возникновения локальной неоднородности	Причина широкой предпереходной обл.	Причины диэлектрической релаксации
Флуктуации состава [11, 12]	Различие $T_c$ в микрообл. из-за различного состава	Сильная зависимость локального $T_c$ от состава	?
Термические флуктуации [5, 6, 7]	Нарушение трансляционной симметрии приводит к разбросу температур образования доменов из-за фазовых флуктуаций	Образуется неоднородная система размягченных флуктуирующих групп ангармонических осцилляторов	
Локальные сильно поляризованные области малых размеров [14]	Дефекты создают области ближнего порядка с не-обратимой поляризацией	Количество дефектов оценивается $10^{23} \text{ см}^{-3}$ , диэлектрические свойства определяются взаимодействием локализованных мод дефектов и низкочастотных оптических мод, уже на 100 K выше $T_c$ возможно появление поляризованных областей	
Модель кластеров [4]	Стабилизация и локализация динамических кластеров дипольными дефектами	Определяется балансом сил взаимодействия между стабилизирующим воздействием дефектов и взаимодействием кластеров	Релаксация локального параметра порядка в кластерах



ции необходимы и аналитическая теория и эксперимент: желательно установить распределение размеров  $l$ , форму, величину локального параметра порядка в кластерах  $Q_i$ , частоту насыщения мягкого фонона  $\omega_\infty$  и частотную ширину центрального пика  $\Delta\omega$  или характерные времена релаксации параметра порядка в кластерах  $\tau$ . Остановимся на некоторых экспериментах, дающих представление об этих величинах. Часть этих экспериментальных результатов качественно можно интерпретировать и простой теорией мягкой моды, однако количественное рассмотрение раскрывает несогласие с этой концепцией. Проиллюстрируем примером. Наиболее хорошо изучен структурный фазовый переход в  $SrTiO_3$  при 106 К. Эксперименты, чувствительные к локальному изменению параметра порядка, свидетельствуют о существовании значительных локальных искажений уже за несколько десятков градусов выше  $T_C$ : на рис. 10 показано возрастание ширины линии ЭПР в образце, переходящем в моноклинную фазу. Для приведенной линии сдвиг ларморовой частоты центра ( $Fe^{3+}V_O$ ) линейно зависит от угла поворота окружающих октаэдров. Поэтому форма линии от-



Р и с. 10. Возрастание ширины линии ЭПР в  $SrTiO_3$  при переходе через  $T_C$  в моноклинное состояние.



Р и с. II. Возрастание интенсивности квазиупругого рассеяния нейтронов в точке  $R$  при понижении температуры в  $SrTiO_3$ .

ражает функцию распределения локальных искажений, созданных движениями, более медленными по сравнению с колебанием электрического поля. Ширина линии ЭПР при эксперименте (см. рис. 10) свидетельствует о плавном переходе макроскопического параметра порядка (расщепленной линии) к предпереходному локальному искажению (расширенная линия). Предпереходный порядок не вызван мягкими фононами, так как существует дольше чем  $10^{-6}$  с. Из расширения линии можно определить локальный параметр порядка

$$Q_1(T_C) \approx 0,4^\circ.$$

Параметр порядка при нулевой температуре достигает  $Q_0(0) \approx 2^\circ$ , а среднеквадратичные смещения при  $T_C$  составляют  $\sqrt{u^2} \approx 2^\circ$ . Разложение линии ЭПР на две вблизи  $T_C$  дали величину

$$Q_1(T_C) \approx 0,22^\circ.$$

Аналогичный результат получен из рассеяния нейтронов (рис. II). Наблюдаемый предпереходный порядок не может быть обусловлен

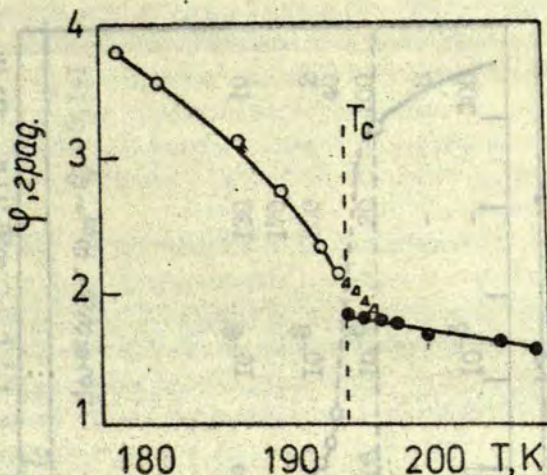
фононами, так как вклад мягких фононов лежит вне частотного окна чувствительности эксперимента по рассеянию нейтронов. Локальный параметр по этим данным

$$Q_1(T_C) \approx 0,28^\circ$$

Оценка из величины разрешения по волновому вектору дает пространственную корреляцию в предпереходной области минимум 10 нм. Используя экспериментальные данные о стабилизации мягкого фонона в  $SrTiO_3$  (см. рис. 4) и пропорциональность между частотой мягкого фонона и параметром порядка, можно определить по величине предпереходного параметра порядка  $Q_1$  в  $SrTiO_3$  предельную частоту мягкого фонона  $\omega_\infty(T_C) \approx 0,17$  ТГц, что хорошо согласуется с экспериментальным значением  $0,13 \pm 0,02$  ТГц.

Эти результаты вызвали волну поисков самих кластеров и выявления времен релаксации. Основные методы - ЭПР, ЯМР, ЯКР, ГВГ, рентгеновская и нейтронная дифракции, диэлектрическая релаксация. Много внимания уделено аналогу титаната стронция  $RbCaF_3$  [15]. Рентгенографические исследования выявили существование тетрагональных искажений (доменов) в кубической фазе в интервале температур от  $T_C$  до  $T_C + 10$  К, а корреляционная длина (линейный размер доменов) возрастает до  $5 \cdot 10^2$  нм при  $T_C$ . Критическая экспонента  $\nu = 0,67$  близка к значению для трехмерной модели Изинга. ЭПР-исследования обнаружили существование тетрагональной фазы в кубической матрице в интервале от  $T_C$  до  $T_C + 2$  К, притом параметр порядка (угол поворота) в предпереходной области является как бы продолжением статического искажения (рис. 12). Времена релаксации в предпереходной области распадаются на два и имеют порядок  $1/\tau_2 \sim 60$  МГц и  $1/\tau_1 \sim 0,5$  ГГц, что значительно ниже характерной частоты мягкой моды - около 190 ГГц. Ширина центрального пика определена ниже 40 ГГц. Стабилизация мягкой моды происходит на частоте  $\omega_\infty = 200$  ГГц.

Характерный признак существования предпереходного порядка - выход на насыщение мягкой моды - обнаружен и для других перовскитов:  $BaTiO_3$  [16] (рис. 9) и  $KNbO_3$  [17]. Моды

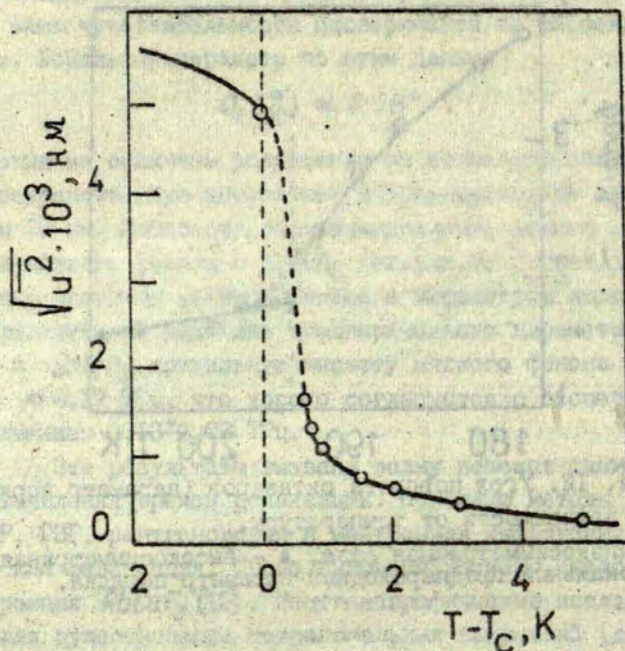


Р и с. 12. Угол поворота октаэдров (параметр порядка) в  $RbCaF_3$  в зависимости от температуры.

o - низкосимметричная фаза, • - высокосимметричная фаза, Δ - локальный предпереходный параметр порядка.

начинают насыщаться уже за 100 К до  $T_c$ . Центральный пик не исследован из-за сильного затухания. Методом ЭПР обнаружена широкая критическая область шириной около 8 К с флуктуационным уширением линии ЭПР в тетрагональной фазе и отчетливым переходом к классическому поведению по теории Ландау при удалении от  $T_c$  при более низких температурах [18].

Образование кластеров приводит к локальным сдвигам ионов. Это должно отразиться на увеличении среднеквадратичных смещений ионов и увеличении фактора Дебая - Валлера. Расчеты ФДВ на основе модели [4], однако, не дают заметных аномалий среднеквадратичных смещений в области фазового перехода, что противоречит картине локальных смещений, полученной на той же модели (см. рис. 8). При экспериментальном исследовании интегральных интенсивностей отражения рентгеновских лучей в  $BaTiO_3$  было обнаружено увеличение сингулярных среднеквадратичных смещений в кубической фазе уже



Р и с. 13. Сопоставление значений среднеквадратичных смещений ионов в титанате бария выше  $T_c$  и статических сдвигов ионов ниже  $T_c$  [19,20].

Пунктирная часть кривой - предполагаемое возрастание локальных искажений при охлаждении.

за 100 К до фазового перехода [19]. В этой области наблюдается и стабилизация частоты мягкой моды. Усредненные по всем атомам ячейки сингулярные среднеквадратичные смещения достигают величину 0,002 нм при  $T_c$ . Смещения ионов в элементарной ячейке титаната бария при фазовом переходе того же порядка: 0,005 нм для Ba и 0,01 нм для Ti [20]. Как и в случае  $RbCaF_3$  [15], можно представить, что температурная зависимость локальных искажений (среднеквадратичных смещений [19]) является продолжением статических искажений в низкосимметричной фазе (рис.13). Экспериментальные и теоретические оценки параметров кластеров собраны в таблице 3.

Таблица 3

Экспериментальные и теоретические оценки параметров кластеров

Вид оценки	$L, \text{нм}$	$Q_1 _{T_c}$	$Q_0 _{T_c}$	$\sqrt{u^2} _{T_c}$	$\tau, \text{с}$	$\omega_\infty, \text{ГГц}$	$\Delta T, \text{К}$
Теоретическая	$\xi_{T_c} \gg l \gg \xi_T \gg T_c$	$Q_1 _{T_c} < Q_0 _{T_c}$ $Q_1 _{T_c} < \sqrt{u^2} _{T_c}$	$Q_0 _{T_c}$	-	$\Delta\omega \ll \omega_\infty$	$\omega_\infty \sim Q_1$	0,1-1
Экспериментальная							
$\text{SrTiO}_3$ [1]	65	0,22°	2°	2°	10 <sup>-8</sup>	130 170	10
$\text{RbCaF}_3$ [15,22]	500	2,1°	2,1°	-	10 <sup>-8</sup>	200	2 40
$\text{BaTiO}_3$ [16,19,23]	50 5	-	0,005	0,005	10 <sup>-6</sup>	20	100
$\text{PbTiO}_3$ [18]	-	-	-	-	-	-	8
$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ [11,12]	50	-	-	0,01	10 <sup>-6</sup>	-	300

На основе этих наблюдений естественно возникает интересное представление о механизме рассматриваемых фазовых переходов: переход из высокосимметричной фазы в низкосимметричную обуславливается непрерывным возрастанием локальных искажений в кластерах, которые при некоторой температуре при достаточном взаимодействии объединяются в макроскопические.

Здесь сильная аналогия с концепцией мягкой моды, только с тем лишь отличием, что локальные искажения статические и имеют определенные границы.

Концепция кластеров показывает общность фазовых переходов типа порядок-беспорядок и типа смещения. А вышеотмеченное образование статических искажений низкосимметричной фазы из локальных искажений в кластерах показывает общность фазовых переходов первого и второго рода.

Экспериментальные наблюдения указывают на существование кластеров предпереходного порядка как реального проявления критических флуктуаций. Кажется ясным, что масштаб времени предпереходного порядка определяется дефектами, но не ясно, какие факторы определяют степень предпереходного порядка - величину локального параметра порядка в кластерах. Поэтому необходимы новые эксперименты для проверки существующих теоретических представлений о причинах возникновения центрального пика, эксперименты, которые будут способствовать дальнейшему развитию теории.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bruce A.D. Structural Phase Transitions. III. Critical Dynamics and Quasi-Elastic Scattering. - Advances Phys., 1980, vol.20, N 1, p.219-321.

2. Флэри П. Фазовые переходы, критические явления и неустойчивости. - Успехи физ. наук, 1982, т.136, вып.1, с.129-145.

3. Вильсон К., Когут Дж. Ренормализационная группа и  $\epsilon$ -разложение. М., 1975. 137 с.

4. Schneider T., Stoll E. Molecular-Dynamics Studies of Distortive Phase Transitions: Evidence for the Failure of the Soft-Phonon Picture. - *Ferroelectrics*, 1980, vol.24, N 1/4, p.67-74.
5. Фрицберг В.Я., Ролов Б.Н. О некоторых факторах, определяющих характер сегнетоэлектрического фазового перехода. - *Изв.АН СССР. Сер.физ.*, 1964, т.28, с.649-652.
6. Ролов Б.Н. Размытие фазовые переходы. Рига, 1972. 311 с.
7. Фрицберг В.Я. Особенности явлений в области сегнетоэлектрического фазового перехода у кристаллов со структурой перовскита. - *Учен.зап.Латв.ун-та*, 1975, т.235, с.5-43.
8. Cook H.E. Droplet Model for Central Phonon Peaks. - *Phys.Rev.B*, 1977, vol.15, N 3, p.1477-1485.
9. Леванюк А.П. О рассеянии света вблизи точек фазовых переходов. - *Ж.эксперим.и теор.физ.*, 1976, т.70, вып.4, с.1253-1268.
10. Halperin B.I., Varma C.M. Defects and the Central Peak. - *Phys.Rev.B*, 1976, vol.14, N 9, p.4030-4051.
11. Крайник Н.Н., Трепаков В.А. Интегральное рассеяние света в магнониобате свинца - сегнетоэлектрике с размытым фазовым переходом. - *Физ.твердого тела*, 1982, т.24, вып.11, с.3419-3425.
12. Kirillov V.V., Isupov V.A. Relaxation Polarization of  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) - a Ferroelectric with a Diffused Phase Transition. - *Ferroelectrics*, 1973, vol.5, p.3-9.
13. Höchli U.T., Weibel H.E., Boatner L.A. Stabilisation of Polarised Clusters in  $\text{KTaO}_3$  by Li Defects: Formation of a Polar Glas. - *J.Phys.C: Solid State Phys.*, 1979, vol.12, p.1563-1567.
14. Burns G., Scott B.A. Index of Refraction in "Dirty" Displacive Ferroelectrics. - *Solid State Commun.*, 1973, vol.13, p.423-426.
15. Simon P., Rousseau J.J., Buzare J.Y. Dynamic Clusters and Disorder in  $\text{RbCaF}_3$  Near and Above  $T = 195$  K. - *J. Phys.C: Solid State Phys.*, 1982, vol.15, p.5741-5750.
16. Lupin Y., Servoin J.L., Gervais P. Soft Mode Spectroscopy in Barium Titanate. - *J.Phys.C: Solid State Phys.*, 1980, vol.13, p.3761-3773.



17. Servoin J.L., Luspin Y., Gervais P. Soft Mode Spectroscopy in  $ABO_3$  Ferroelectrics. - Ferroelectrics, 1981, vol.37, p.523-526.

18. Кириллов С.Т., Плахотников Ю.Г. Критическое поведение титаната свинца вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода. - Письма в ЖЭТФ, 1981, т.34, вып.11, с. с.572-574.

19. Zvirgzds J.A., Zvirgzde J.V. The Critical Behavior of the Debye-Waller Factor in  $BaTiO_3$  at Ferroelectric Phase Transition. - Phys.status solidi, 1980, vol.101, p.K21-K25.

20. Иона Ф., Ширани Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., 1965. 215 с.

21. Tokunaga M., Mitsui T. Critical Phenomena in Ferroelectric Phase Transition II. Discussion on the Width of the Critical Region. - Ferroelectrics, 1976, vol.11, p.451-467.

22. Ridou C., Rousseau M., Freund A. Study of Tetragonal Domains in the Cubic Phase of  $RbCaF_3$  Crystals by Means of X-ray Diffractometry. - Solid State Commun., 1980, vol. 35, p.723-726.

23. Zvirgzds J.A., Zajančkovskis Z.B., Birks E.H., Zvirgzde J.V. Dielectric Relaxation and Structure Change at the Ferroelectric Phase Transition in Single Crystals  $BaTiO_3$  and  $PbMg_{1/2}Nb_{2/3}O_3$ . - Kristall und Technik, 1980, vol.15, N 9, p.K99-K103.

Статья поступила 28 марта 1983 года.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В ОБЛАСТИ  
 ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ  
 РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

К. Я. Борман  
 НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

В в е д е н и е

Электрокалорический эффект (ЭКЭ) заключается в изменении энтропии термодинамической системы при наложении электрического поля. В свою очередь, изменение энтропии при адиабатических условиях этой системы связано с изменением температуры  $T$  выражением

$$dS = \frac{C_p}{T} dT \quad (1)$$

Из общих термодинамических соотношений следует, что изменение температуры образца при ЭКЭ можно записать как функцию поляризации  $P$  и температуры  $T$  [1]:

$$dT = -\frac{T}{C_E} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (2)$$

или как функцию независимых переменных  $E$  и  $T$

$$dT = \frac{T}{C_p} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P dP \quad (3)$$

Согласно феноменологической теории Гинзбурга - Девоншира, выражение (3) для фазового перехода второго рода можно записать в виде

$$dT = \frac{4\pi}{C_W} \frac{T}{C_p} P dP, \quad (4)$$

которое интегрируем при условии малости изменения температуры и не зависящей от поляризации теплоемкости и получаем

$$\Delta T = \frac{2\pi}{C_W} \cdot \frac{T}{C_P} (P^2 - P_S^2) \quad (5)$$

Здесь  $C_E$  - теплоемкость при постоянном электрическом поле,  $C_P$  - теплоемкость при постоянной поляризации,  $P$  - полная поляризация,  $P_S$  - спонтанная поляризация,  $T$  - температура,  $C_W$  - постоянная Кири - Вейса.

Для параэлектрической фазы, в которой  $P_S \rightarrow 0$ , предположив, что  $P = \chi E$ , выражение (5) принимает следующий вид:

$$\Delta T = \frac{2\pi}{C_W} \cdot \frac{T}{C_E} \chi^2 E^2 \quad (6)$$

где  $\chi$  - диэлектрическая восприимчивость.

Отметим, что экспериментальная величина  $\Delta T$  возникает и определяется при наложении или снятии электрического поля высокой интенсивности, однако остальные величины, входящие в выражения (4), (5) и (6), например,  $\chi$ ,  $C_P$ ,  $C_W$  и другие для сегнетоэлектрических твердых растворов в большинстве случаев определены в состоянии термодинамического равновесия. Поэтому использование последних величин для расчета реальных  $\Delta T$ , обусловленных ЭКЭ, ненадежно и количественное определение  $\Delta T$  в настоящее время является экспериментальной задачей, выяснение которой может дать ценные сведения для описания характера фазовых переходов (ФП) при воздействии электрического поля. Таким образом, исследование ЭКЭ приобретает определенное значение при изучении характера ФП.

Обычно характеристики фазовых переходов определяются в условиях термодинамического равновесия системы, однако  $\Delta T$  при ЭКЭ возникает в момент наложения (снятия) электрического поля, т.е. в неравновесном состоянии образца как термодинамической системы. С этих позиций следует выяснить:

- температурные зависимости ЭКЭ как в области ФП, так и за ее пределами;

- влияние размытия фазового перехода на ЭЖ в сегнетоэлектрических твердых растворах;

- влияние электрического поля на параметры фазового перехода, в частности на характерные температуры экстремумов в области ФП ( $T_{СК}$ ).

Экспериментальное изучение ЭЖ в области фазового перехода проведем на сегнетоэлектриках со структурой перовскита, имеющих четкие и размытые ФП - на твердых растворах  $(Sr_{1-x}Pb_x)TiO_3$  и  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ .

### Методика эксперимента

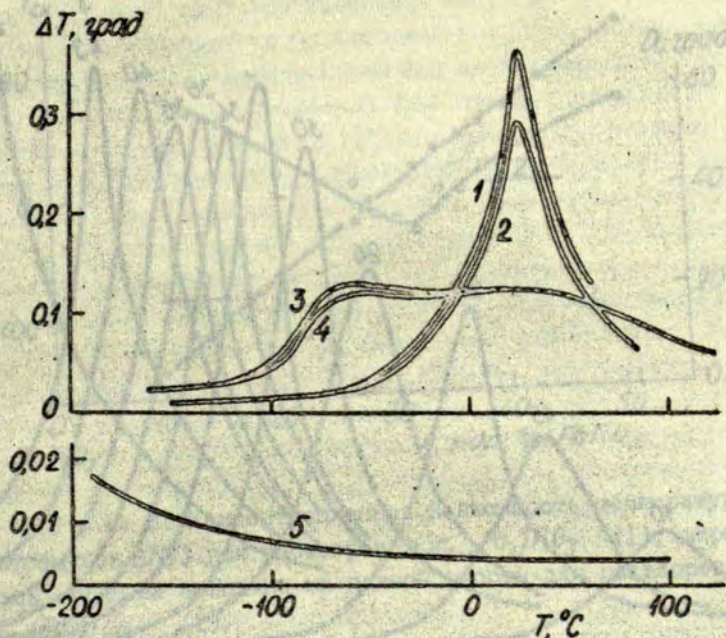
Образцы готовили в виде плоскопараллельных конденсаторов. К боковым плоскостям образцов с помощью пружины плотно прижимали спаи термопар и выводы электродов, масса которых значительно меньше массы образцов. К образцу прикладывали спаи двух термопар: 1) дифференциальной для определения изменений температуры образца при воздействии электрического поля (система регистрации позволяет фиксировать  $\Delta T$  с точностью  $\pm 0,001$  °C, однако нестабильность опорной температуры и необходимая электрическая изоляция термопары уменьшает точность определения  $\Delta T$  до  $\pm 0,003$  °C) и 2) термопары для измерения температуры образца. Строгое соблюдение адиабатических условий при проведении эксперимента требует вакуумную теплоизоляцию образца. Однако быстрота установления конечной температуры, определяемая временем нагрева спаев термопары (порядка 1 с), позволила провести эксперименты в квазиадиабатическом режиме с использованием двойной тепловой экранизации образца в воздухе. При этом погрешность определения  $\Delta T$ , связанная с утечкой тепла в окружающую среду, не превышала 10%. Некоторое уменьшение  $\Delta T$  (3-10%) возникает при нечетком выполнении условия, согласно которому масса образца должна быть значительно больше массы той части держателя, которая имеет непосредственный тепловой контакт с образцом. Диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  определяли на

частоте 1 кГц с помощью моста P5010. Измерения проводили как при наложении постоянного электрического поля, так и в импульсных полях. Приведенные температурные зависимости определены в условиях возрастания средней температуры образца.

### Результаты и обсуждение

В сегнетоэлектрических твердых растворах, так же как в случае чистого  $BaTiO_3$  [2] в области ФП наблюдается максимум на зависимости  $\Delta T(T)$ . Сегнетоэлектрики с четкими ФП, например, твердые растворы  $(Sr_{1-x}Pb_x)TiO_3$  по результатам наших опытов (рис.1, кривые 1,2) имеют хорошо выраженные пики в области фазовых переходов. Сегнетоэлектрики с размытыми ФП соответственно имеют растянутые по температуре экстремумы  $\Delta T(T)$ : в поликристаллах  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  максимум  $-\Delta T(T_{СК}) = 0,12$  град растянут более чем на 100 °С (рис.1, кривые 3,4).

На рис.1 показаны изменения температуры при ЭКЭ в области ФП для образцов  $(Sr_{0,67}Pb_{0,33})TiO_3$  и  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  в условиях наложения ( $\Delta T_+$ ) (кривые 1,3) и снятия ( $\Delta T_-$ ) (кривые 2,4) электрического поля. Установлено, что  $\Delta T_+(T)$  имеет более высокие значения по сравнению с  $\Delta T_-(T)$  (далее см. также рис.6). Повторный цикл (наложение и снятие поля) при той же температуре  $T$  дает в обоих случаях одинаковую величину  $\Delta T_-$ . Наложение постоянного электрического поля на образец вызывает поляризацию сегнетоэлектрика, однако при снятии поля, можно предположить, не происходит полной деполяризации материала из-за остаточной поляризации, т.е. при первом наложении поля изменения поляризации больше, чем обратные при снятии поля. При повторном наложении поля вклад поляризации, определяющий возникновение ЭКЭ, значительно меньше и численные значения  $\Delta T$  имеют уровень  $\Delta T_-$  при снятии поля. Сравнение кривых 1,2 и 3,4 (см.рис.1) с кривыми известных температурных зависимостей спонтанной поляризации указывает

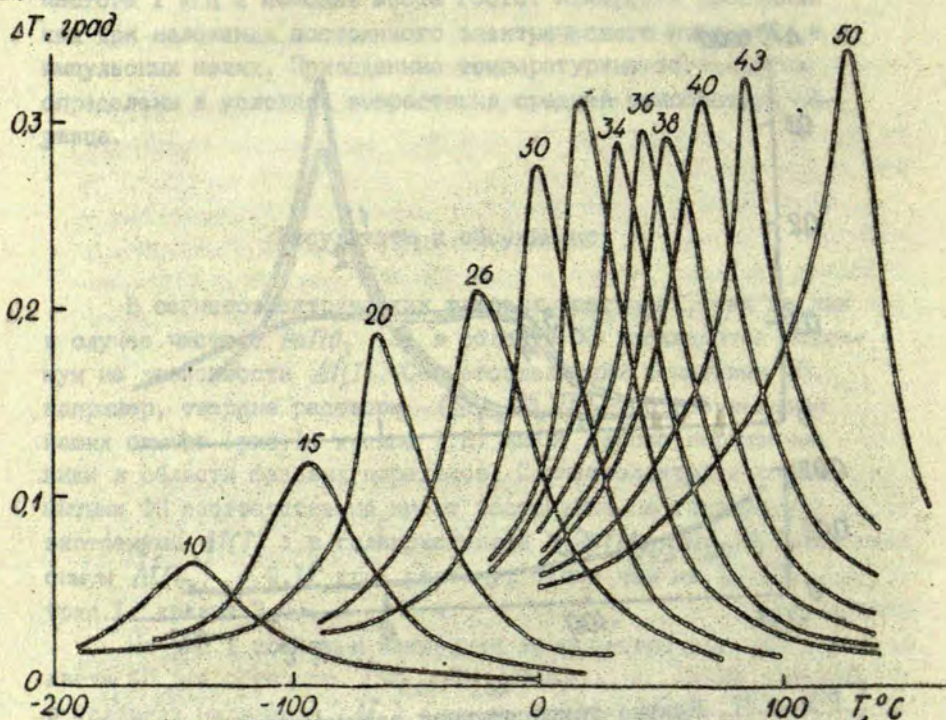


Р и с. 1. Кривые температурных зависимостей изменений температуры при ЭКЭ для твердого раствора  $(\text{Sr}_{0,67}\text{Pb}_{0,33})\text{TiO}_3$  (1,2), для  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (3,4) и для  $\text{SrTiO}_3$  (5).

1,2,3,4 сняты при  $E = 20,0 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ , 5 - при  $E = 36,4 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ ; 1,3 - при первичном наложении электрического поля; 2,4,5 - при снятии или последующем наложении поля при заданной температуре.

на совпадение температурной области выраженного увеличения  $\Delta T$  при первом наложении поля и области сильных изменений спонтанной поляризации при ФП. Разность  $\Delta T_+(T) - \Delta T_-(T)$  при температурах выше ФП в основном не носит электрокалорический характер, а вызвана выделением дополнительного тепла за счет электропроводности образца по мере повышения температуры.

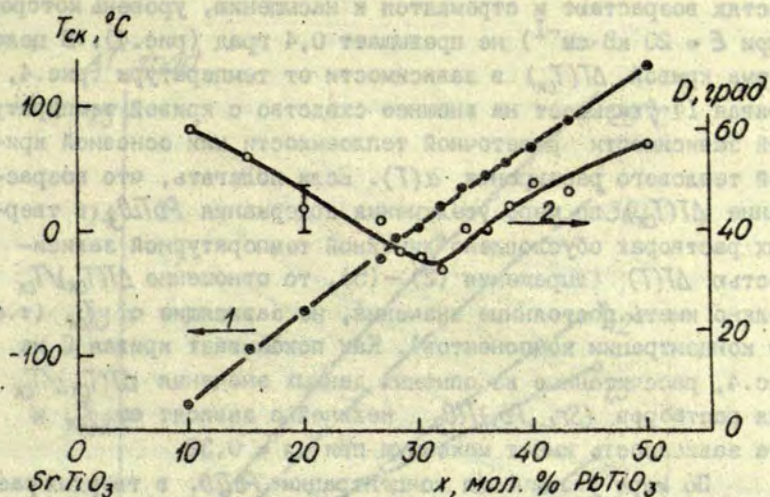
Титанат стронция в области комнатных температур имеет ЭКЭ порядка  $\Delta T \approx 0,004$  град (см.рис.1, кривая 5); по мере



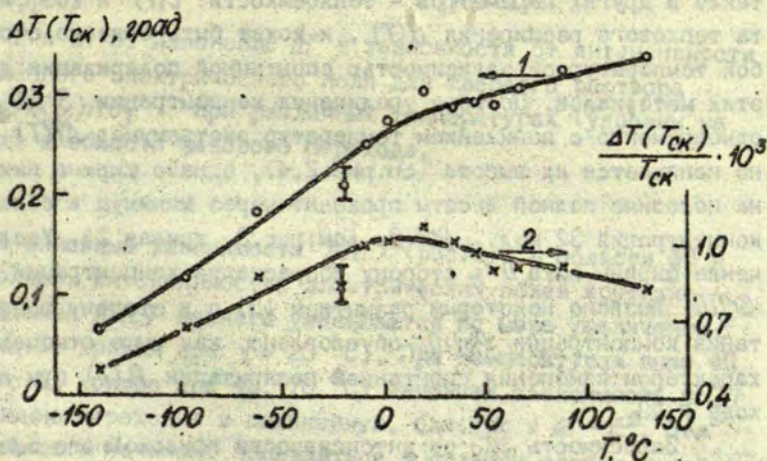
Р и с. 2. Температурные зависимости изменений температуры при ЖФ для твердых растворов  $(Sr_{1-x}Pb_x)TiO_3$ .  
 На кривых указаны концентрации  $PbTiO_3$  в мол.%.  
 118

понижения температуры  $\Delta T$  возрастает, что согласуется с соответствующими изменениями диэлектрической проницаемости.

Система твердых растворов  $(Sr_{1-x}Pb_x)TiO_3$  характеризуется выраженными максимумами на зависимостях  $\Delta T(T)$  в области фазового перехода (см.рис.2). По мере увеличения концентрации  $PbTiO_3$  в растворах  $(Sr_{1-x}Pb_x)TiO_3$  повышаются температуры ФП и, следовательно, температуры максимумов  $\Delta T(T)$  (рис.2,3). При этом экстремальные значения  $\Delta T(T_{СК})$  на концентрационной и, соответственно, на температурной зависи-



Р и с. 3. Концентрационная зависимость температур экстремумов  $\Delta T(T)$  для растворов  $(Sr_{1-x}Pb_x)TiO_3$  (1); ширина пиков  $\Delta T(T)$  на половине их полной высоты для растворов  $(Sr_{1-x}Pb_x)TiO_3$  (2)



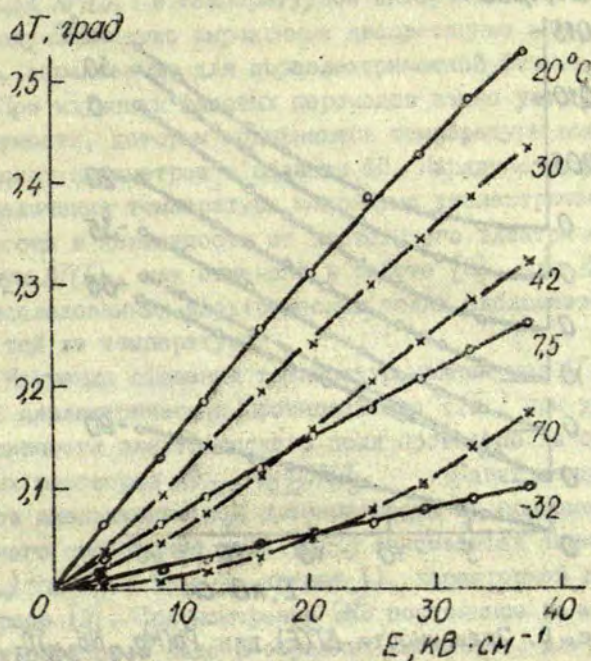
Р и с. 4. Температурная зависимость максимальных значений  $\Delta T$  при ЭКЭ, достигаемых на образцах растворов  $(Sr_{1-x}Pb_x)TiO_3$  при  $E = 20 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$  (1), изменение отношения  $\Delta T(T_{сх})/T_{сх}$  для растворов  $(Sr_{1-x}Pb_x)TiO_3$  при  $E = 20 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$  (2).



мостях возрастают и стремятся к насыщению, уровень которого (при  $E = 20 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ ) не превышает  $0,4$  град (рис.4). В целом форма кривой  $\Delta T(T_{СК})$  в зависимости от температуры (рис.4, кривая 1) указывает на внешнее сходство с кривой температурной зависимости решеточной теплоемкости или основной кривой теплового расширения  $\alpha(T)$ . Если полагать, что возрастание  $\Delta T(T_{СК})$  по мере увеличения содержания  $PbTiO_3$  в твердых растворах обусловлено линейной температурной зависимостью  $\Delta T(T)$  (выражения (2) - (5), то отношение  $\Delta T(T_{СК})/T_{СК}$  должно иметь постоянные значения, не зависящие от  $T_{СК}$  (т.е. от концентрации компонентов). Как показывает кривая 2 на рис.4, рассчитанные из опытных данных значения  $\Delta T(T_{СК})/T_{СК}$  для растворов  $(Sr_{1-x}Pb_x)TiO_3$  нелинейно зависят от  $T_{СК}$  и эта зависимость имеет максимум при  $x = 0,32$ .

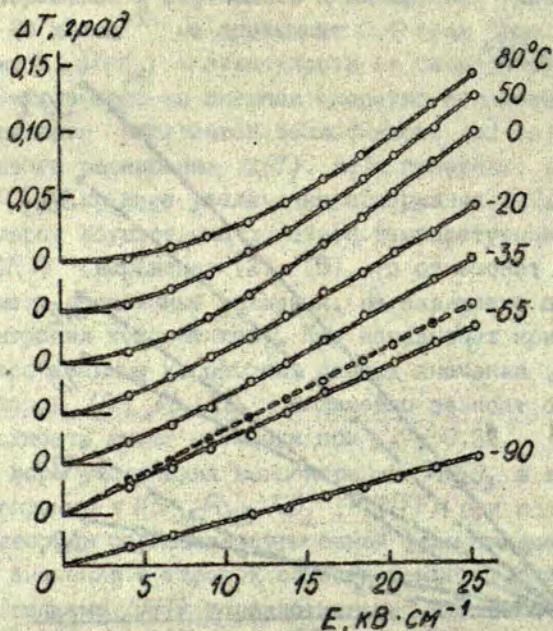
По мере увеличения концентрации  $PbTiO_3$  в твердых растворах, например в  $(Sr_{0,5}Pb_{0,5})TiO_3$ ,  $\Delta T(T)$  при подходе к экстремуму со стороны сегнетоэлектрической фазы (см.рис.2) имеет увеличенные значения в широкой области температур и тем самым крутизна подъема  $\Delta T(T)$  гораздо меньше, чем со стороны параэлектрической фазы. Это является характерной особенностью также и других параметров - теплоемкости  $C(T)$  и коэффициента теплового расширения  $\alpha(T)$ , и может быть связано с особой температурной зависимостью спонтанной поляризации для этих материалов. По мере увеличения концентрации  $SrTiO_3$  одновременно с понижением температур экстремумов  $\Delta T(T)$  плавно понижается их высота (см.рис.2,4), однако ширина пиков  $D$  на половине полной высоты проходит через минимум в области концентраций 32 мол. %  $PbTiO_3$  (см.рис.3, кривая 2). Увеличение ширины пика  $D$  в сторону возрастания концентрации  $SrTiO_3$  вызвано некоторым размытием ЭП, а в сторону возрастания концентрации  $PbTiO_3$  обусловлено, как выше отмечено, характером изменения спонтанной поляризации  $P_S(T)$  при подходе к ЭП.

Зависимость ЭЭ от интенсивности приложенного электрического поля  $\Delta T(E)$  изучена на растворе  $(Sr_{0,68}Pb_{0,32})TiO_3$ . В температурной области полярной фазы (ниже  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) по-



Р и с. 5. Изменение  $\Delta T$  в зависимости от интенсивности приложенного электрического поля для твердого раствора  $(\text{Sr}_{0.68}\text{Pb}_{0.32})\text{TiO}_3$  при различных температурах (указаны на кривых) в области фазового перехода.

лучены линейные зависимости  $\Delta T(E)$  (рис.5). В области ФП и при больших интенсивностях электрических полей крутизна возрастания  $\Delta T(E)$  немного уменьшается по мере увеличения  $E$  (см.рис.5, кривая при  $T = 20^\circ\text{C}$ ). При температурах выше ФП (см.рис.5, кривые при 42, 70  $^\circ\text{C}$ ) линейная зависимость  $\Delta T(E)$  постепенно переходит в нелинейную, близкую к  $\Delta T \sim E^2$ . Эта нелинейность начинает проявляться в области слабых полей и ярче выражается по мере повышения температуры выше ФП. Таким образом, для сегнетоэлектрической фазы, в которой определяющую роль играет спонтанная поляризация, нами получена линейная зависимость  $\Delta T \sim E$ . В параэлектрической фазе экспе-



Р и с. 6. Зависимости  $\Delta T(E)$  для  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  при различных температурах (указаны на кривых) в области размытого фазового перехода. При температуре  $-65^\circ\text{C}$  пунктиром показана зависимость  $\Delta T_+(E)$  при первом наложении электрического поля.

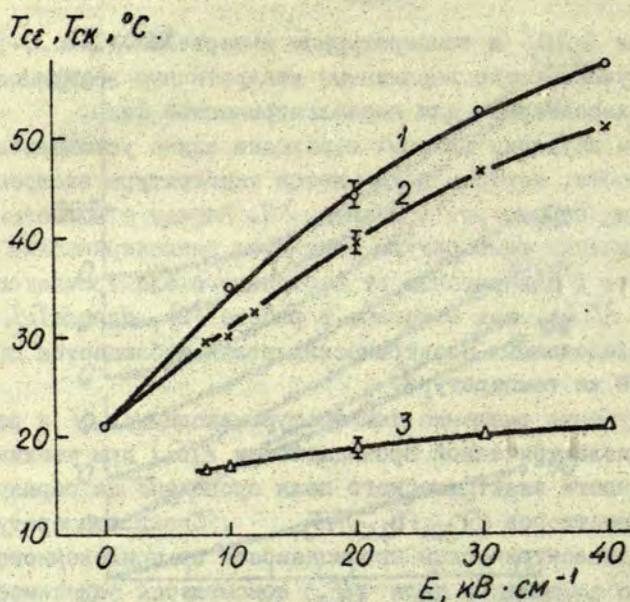
Экспериментальные результаты согласуются с выражением (6) квадратичной зависимости  $\Delta T \sim E^2$ .

Характерным сегнетоэлектриком с размытым ФП является  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ . Зависимости  $\Delta T(E)$  для этого материала представлены на рис.6. Постепенно в широком интервале температур характер  $\Delta T(E)$  меняется от линейной зависимости к четко выраженной нелинейной. В отличие от твердых растворов  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ , для которых линейный характер зависимостей  $\Delta T(E)$  соблюдается вплоть до температуры ФП, в случае  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  нелинейность начинает проявляться уже при температуре  $-35^\circ\text{C}$ , т.е. на  $35^\circ\text{C}$  ниже максимума диэлектрической проницаемости.

Для  $SrTiO_3$  в температурном интервале  $-150...+100$  °C нами получены четко выраженные квадратичные зависимости  $\Delta T(E)$ , характерные для параэлектрической фазы.

При изучении фазовых переходов важно установить закономерности, которым подчиняются температуры экстремумов физических параметров в области ФП. Наряду с известным фактом увеличения температуры максимума диэлектрической проницаемости в зависимости от постоянного электрического поля максимум  $\Delta T(T)$ , как отмечено в работе [2], для  $BaTiO_3$  при всех исследованных электрических полях наблюдается при одной и той же температуре.

Изучение смещения температур максимумов  $\Delta T$  и реверсивной диэлектрической проницаемости  $\epsilon(E_{-})$  при увеличении интенсивности электрического поля проведено на образцах твердых растворов  $(Sr_{0,88}Pb_{0,32})TiO_3$ . Сдвиг температур максимумов диэлектрической проницаемости от приложенного постоянного смещающего поля  $\epsilon(E_{-})$  описывается зависимостью  $T_{\epsilon}(E_{-}) \sim E^{2/3}$  (рис. 7, кривая 1), характерной для ФП второго рода [3]. При измерении ЭКЭ постоянное поле прикладывали к образцу в виде П-образных импульсов, длительность которых в нашем случае равна 30-120 с и период повторения 60-360 с.  $\Delta T$  определяли через 1-2 с после наложения и снятия электрического поля. Дополнительно были проведены измерения диэлектрической проницаемости (частота 1 кГц) через 20 с после наложения электрического поля. Таким образом, в процессе измерений получили температурные зависимости не только  $\Delta T$  при ЭКЭ, но также диэлектрической проницаемости, определенной в импульсах поля. По указанным температурным зависимостям определяли влияние электрического поля на температуры экстремумов:  $T_{\epsilon}(E_{-})$  - максимум реверсивной диэлектрической проницаемости (см. рис. 7, кривая 1),  $T_{\epsilon}(E_{п})$  - максимум  $\epsilon(T)$ , полученный при измерении  $\epsilon$  в импульсах поля (см. рис. 7, кривая 2),  $T_{\Delta T}$  - максимум  $\Delta T(T)$  (см. рис. 7, кривая 3). Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 7 показывает, что сдвиг температур максимумов  $\epsilon(T)$  в импульсном режиме происходит медленнее, чем при постоянном электрическом поле.



Р и с. 7. Кривые изменения температур экстремумов  $\Delta T(T)$  и  $\epsilon(T)$  в зависимости от интенсивности электрического поля для твердого раствора  $(Sr_{0,68}Pb_{0,32})TiO_3$ .

1 -  $T_{CE}(E_{\text{п}})$  - температуры максимумов  $\epsilon(T)$  при постоянно действующем смещающем поле; 2 -  $T_{CE}(E_{\text{п}})$  - температуры максимумов  $\epsilon(T)$ , измерения проведены в импульсах поля; 3 -  $T_{CK}$  - температуры максимумов на зависимостях  $\Delta T(T)$ .

Температуры максимумов  $T_{CK}$  на зависимостях  $\Delta T(T)$  (см. рис.2) увеличиваются по мере увеличения интенсивности электрического поля (см.рис.7, кривая 3), но значительно меньше, чем в случае  $\epsilon$ . Экстраполяция кривой 3 к значению  $E = 0$  приводит к температуре  $T_{CK} = 15^\circ\text{C}$ , что на  $6^\circ\text{C}$  ниже максимума  $\epsilon(T)$ .

Поведение максимумов  $\epsilon(T)$  в условиях импульсного воздействия электрического поля большой интенсивности указывает на незавершенность процессов переполяризации в образце, однако такой импульсный режим работы является естественным при исследовании и использовании ЖК.  $\Delta T$  измеряется

сразу после наложения или снятия электрического поля, т.е. значительно раньше, чем  $\epsilon$ . Поскольку в нестационарном поле зависимость  $T_{ce}(E_{\Pi})$  выражена слабее, чем в стационарном (см. кривые 1 и 2 на рис. 7), можно предположить дальнейшее понижение  $T_{ce}(E_{\Pi})$  по мере приближения момента измерения  $\epsilon$  к началу импульса и тем самым сближение зависимостей  $T_{ce}(E_{\Pi})$  и  $T_{ck}(E_{\Pi})$ .

### В ы в о д ы

1. Изменения температуры  $\Delta T$  при ЭКЭ в сегнетоэлектрических твердых растворах  $(Sr_{1-x}Pb_x)TiO_3$  и  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  меняются в пределах до 0,5 град (при воздействии поля до  $35 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ );  $\Delta T$  зависит от состава, возрастает в области фазового перехода и возрастает по мере увеличения интенсивности воздействующего электрического поля.

2. Определены зависимости  $\Delta T(T)$  и  $\Delta T(E)$  в области фазовых переходов для системы твердых растворов  $(Sr_{1-x}Pb_x)TiO_3$  получены четко выраженные пики на зависимостях  $\Delta T(T)$ . При возрастании температуры ФП, т.е. при повышении содержания  $PbTiO_3$  в твердом растворе, происходит увеличение максимальной величины  $\Delta T$ .

3. Изучены зависимости  $\Delta T(E)$  в области ФП и показано, что для исследованных поликристаллических твердых растворов в полярной фазе  $\Delta T \sim E$ , в неполярной  $\Delta T \sim E^2$ , что согласуется с термодинамическим описанием ЭКЭ. В случае сильно размытого ФП в магнониобате свинца линейный характер  $\Delta T(E)$  уже нарушается при температуре на  $35^\circ \text{C}$  ниже максимума  $\epsilon(T)$ .

4. Показано, что в области ФП температуры максимумов на зависимостях  $\Delta T(T)$  ниже температур экстремумов  $\epsilon(T)$ . Установлено, что температуры максимумов  $\Delta T(T)$  в зависимости от приложенного электрического поля сдвигаются в сторону высоких температур, однако эти смещения значительно меньше соответствующих сдвигов максимумов диэлектрической проницаемости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сонин А.С., Струков Б.А. Введение в сегнетоэлектричество. М., 1970. 270 с.

2. Карчевский А.И. Электрокалорический эффект в поликристаллическом титанате бария. - Физ.твёрдого тела, 1961, т.3, вып.10, с.3092-3099.

3. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, 1971, 225 с.

Статья поступила 17 декабря 1982 года.

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ СЕГНЕТОКЕРАМИК ЦТСЛ И СНС \*

А.Р.Штернберг  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Сравнительно недавно (в 1958 году) был открыт новый класс веществ, названных сегнетомагнетиками, в которых одновременно существует магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочение (см. обзоры [1,2]). Эти вещества могут найти принципиально новые применения, например, для управления диэлектрическими параметрами при помощи магнитного поля. Известны композитные материалы феррит - сегнетокерамика [3].

Проблема влияния магнитного поля на свойства "чистых" сегнетоэлектриков, как нам известно, впервые затронута в 1934 году [4]. Исследовалась сегнетовая соль при плотности магнитного потока  $H = 0,8 \text{ Т}$ . В пределах ошибки измерения не установлено изменения магнитной восприимчивости  $\chi$  ни в зависимости от направления кристаллографических осей, ни в зависимости от температуры (абсолютная величина  $\chi = -0,54 \cdot 10^{-6}$  - диамагнетик). К экспериментальным работам раннего периода следует также отнести [5-7]. В [5] проведены точные измерения емкости ситалла на основе  $\text{SrTiO}_3$  при фиксированных температурах в диапазоне от 1,5 до 4,2 К для разных значений воздействующего  $H$  в пределах от 0 до 14 Т и найдено, что изменения емкости не превышают погрешности измерения. В [6] для чистого кристалла  $\text{BaTiO}_3$  получено  $\chi = -0,1 \cdot 10^{-6}$ , для  $\text{BaTiO}_3$  с примесью  $\text{Fe}$  тоже наблюдалась тен-

---

\* Основная часть экспериментальной работы проведена в Институте физики Карлова университета (г.Прага, ЧССР) во время научной командировки автора.



денция к диамагнетизму, для титаната бария с примесью никеля и кобальта ( $\chi = +1,2 \cdot 10^{-6}$ ) установлена тенденция к парамагнетизму. Постоянное магнитное поле с  $H \approx 0,3$  Т приводило к некоторым изменениям доменной структуры изучаемых объектов в случае, если силовые линии  $H$  скользили вдоль поверхности кристалла. В [7] при включенном  $H = 1,1$  Т и при  $H = 0$  измерялась емкость в квазистатическом режиме изменения температуры поликристаллических образцов сегнетоэлектрика - полупроводника  $SbSI$ . В пределах точности измерений не установлено смещение точки Кюри  $T_C$  при воздействии  $H$ .

Теоретически вопрос о влиянии магнитного поля  $H$  на свойства сегнетоэлектриков наиболее глубоко рассмотрен в рамках вибронной модели [8-11]. В основе этой модели лежит идея дипольной неустойчивости многоатомных систем, индуцирующей мягкую моду и сегнетоэлектрический фазовый переход, связанной электронно-колебательному (вибронному) перемешиванию основного и возбужденных электронных (зонных) состояний. Вибронная модель выявляет существенную роль энергетического спектра электронной подсистемы кристалла в возникновении сегнетоэлектрических свойств. А если эти свойства и, в частности, температура фазового перехода  $T_C$  в сегнетосостояние определяются структурой электронного энергетического спектра, то воздействие на последний внешними факторами должно привести к изменению этой температуры. Одной из конкретных возможностей внешнего воздействия на электронную подсистему является магнитное поле.

Уже в 1971 году Консин и Кристофель [8] теоретически предположили зависимость  $T_C$  от  $H$ . Ввиду эффекта Зеемана возникает уменьшение эффективной щели (на величину порядка  $10^{-4}$  эВ) в магнитном поле: при  $H \approx 1-10$  Т  $T_C$  должен сдвигаться в сторону более высоких температур на величину порядка одного градуса.

Вехтер, Зенченко, Берсукер [9,10] получили выражения для мягкой моды, параметра порядка и  $T_C$  как функции магнитного поля. Показано, что из-за выброса уровней Ландау из зон при изменении магнитного поля условия стабильности,

следовательно, и  $T_C$  являются осциллирующими функциями магнитного поля с периодом  $H^{-1}$ . Поддается также оценке сдвиг  $T_C$  в магнитном поле - наибольшего эффекта следует ожидать в кристаллах с сильной вибронной связью и малыми ширинами зон. Сдвиг получается отрицательным, однако, поменяв соответствующие параметры модели, можно прийти к противоположному результату.

Консин и Орд [11] делают вывод, что направление сдвига  $T_C$  в магнитном поле зависит от конкретных соотношений между величинами спинового и циклотронного расщеплений.

Исследования влияния магнитного поля в рамках межзонной модели сегнетоэлектричества [12] показали, что оно приводит к эффективному уменьшению энергетической щели и росту температуры перехода  $T_C$ . В [13,14] проведено вычисление  $T_C(H)$  с учетом ангармонического взаимодействия между фононами. Рассмотрен случай узкощелевого сегнетоэлектрика; результаты расчета удовлетворительно согласуются с опытными данными работы [15], в которой экспериментально (по аномалии электрического сопротивления) установлено изменение (здесь повышение) температуры сегнетоэлектрического фазового перехода с ростом напряженности приложенного магнитного поля  $H$ . Для кристалла типа  $A_4B_6 - Pb_{1-x}Ge_xTe$  ( $x = 0,01$ ) установлено увеличение  $T_C$  на 2-3 °C при  $H \approx 10$  Т.

В [16,17] Берсукарером и другими в отличие от ранее проведенных исследований в рамках вибронной модели учтены дисперсия вибронных констант и смешивание электронных состояний в результате влияния магнитного поля. Показано, что сдвиг  $T_C$  может достигать нескольких градусов при  $H = 10$  Т и может быть с разными знаками для сегнето- и антисегнетоэлектриков [16]. В [17] оценено, что величина эффекта может достигать 1 % при полях около 10 Т.

Ряд выводов о магнитном управлении физическими характеристиками сегнетоактивных кристаллов вблизи точки фазового перехода в идеологии модифицированной теории самосоглазованного поля предположено в [18]. Например, в случае фазового перехода I рода, физические характеристики чувствитель-

ны к  $H$  вблизи  $T_c$ , но сама температура фазового перехода постоянна и от внешнего магнитного поля не зависит.

Леванюком и Минюковым [19] на основе термодинамического рассмотрения показано, что вблизи  $T_c$  однородные внешние воздействия (в том числе  $H$ ) вызывают приповерхностные искажения структуры кристаллов, отвечающие параметру порядка и спадающие в глубь кристалла на корреляционном радиусе.

В 1980 году в [20, 21] опубликованы результаты эксперимента по измерению большого числа полярных кристаллов, обладающих различными параметрами порядка и типами структур (23 сегнетоэлектрика, 13 антисегнетоэлектриков). Предлагаемая информация явилась довольно неожиданной. Было обнаружено очень сильное (по сравнению с теоретическими предположениями на порядок большее) изменение  $T_c$  под влиянием  $H$  ( $\approx 10$  град/Т), при этом установлено, что сдвиг  $\Delta T_c > 0$  для сегнетоэлектриков и  $\Delta T_c < 0$  для антисегнетоэлектриков. Исследование влияния  $H$  на петли диэлектрического гистерезиса (при изменяемой температуре  $T$ ) и на зависимость  $\epsilon(T)$  проводилось при постоянном магнитном поле до 1,5 Т. Этими же авторами в этой же идеологии опубликовано еще ряд работ [22-24], а среди изученных материалов можно назвать следующие известные кристаллы:  $BaTiO_3$ ,  $Pb(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ ,  $Pb(Fe_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ ,  $PbZrO_3$ ,  $(Bi_{0,7}La_{0,3})FeO_3$ ,  $Pb_3V_2O_3$ ,  $Pb_2SiO_6$  и др.

Правда, в [25] авторы предыдущей серии работ [20-24] признают, что измерения были неточными, а значения сдвигов  $\Delta T_c$  заметно завышены и приводят новые данные для  $BaTiO_3$ ,  $Pb(Sc_{0,5}Ta_{0,5})O_3$ ,  $PbZrO_3$ ,  $(Ba_{0,5}Pb_{0,5})BiNb_2O_9$ ,  $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$  и т.д. Во всех исследованных материалах (в том числе и в антисегнетоэлектрике  $PbZrO_3$ ) поля до 1,0 Т вызывает  $\Delta T_c < 0$  в пределах 0,7-2,0 °С или 0,3-2,6 %. Делается заключение, что для окисных сегнетоэлектриков  $\Delta T_c$  находятся в хорошем согласии с представлениями вибронной модели.

Результаты [20-24] были подвергнуты сомнению также в цикле работ, проведенных в Днепрпетровском госуниверситете [26-28, 30]. В [26] обнаруживается, что под влиянием  $H$  фронт

сегнетоэлектрического фазового перехода в монокристаллах  $BaTiO_3$  ориентируется вдоль силовых линий и движется перпендикулярно направлению магнитного поля. Существенно, что температура, при которой фазовая граница начинает движение, повышается лишь на 0,6–1,1 °С для разных образцов при предельных значениях магнитного поля 2,5 Т. Авторы полагают, что только движущаяся фазовая граница взаимодействует с полем  $H$  и рассмотрение обнаруживаемого эффекта с позиции теорий [8–14, 16, 17] не представляется возможным. Не исключается возможность, что особенности поведения фазовой границы обусловлены изменением условий экранирования спонтанной поляризации в магнитном поле (здесь имеются в виду быстрые, а не максвелловские времена релаксации). Возможно также, что при движении фазовая граница ионизирует дефекты, среди которых могут быть парамагнитные центры, и именно с этой ионизацией связано взаимодействие фазовой границы с  $H$ . Однако трактовать смещение фазовой границы как повышение температуры фазового перехода, по мнению авторов [27], нельзя по нескольким причинам: 1) чем совершеннее кристалл, тем менее выражено влияние  $H$ ; 2) чем тоньше кристалл, тем менее выражено влияние  $H$  (определяется неоднородностью более толстых образцов); 3) магнитное поле, ориентированное перпендикулярно электрическому, не оказывает сколь-либо заметного влияния ни на форму двойных петель, ни на их поведение от изменения температуры. Эффект воздействия магнитного поля выражен сильнее в случае  $H \parallel E$  и для изученных керамических образцов  $BaTiO_3$ , изготовленных из материалов марки ос.ч. по стандартной керамической технологии [28], и характеризуется положительным сдвигом температуры максимума диэлектрической проницаемости  $T_M$  примерно на 1,5 °С.

Очень уместное замечание делается Флеровой и другими в [30] насчет важности правильной метрологии изучения влияния  $H$  на свойства сегнетоэлектриков, что является одной из причин столь заметных расхождений публикуемых экспериментальных данных (автор настоящей работы полностью разделяет это мнение). Кстати, по этой либо какой-нибудь другой при-

чине результаты работы [28] корректируются в [30]. Установлено, что для предварительно поляризованной керамики  $BaTiO_3$  максимальное уширение и соответственно смещение пика  $\epsilon$  имеет место при  $P \perp H$  (при  $P \parallel H$  изменения, как и для неполяризованной керамики, незначительны); используемые  $H$  в [28,29] - до 2 Т.

Более "магниточувствительной" оказалась керамика  $BaTiO_3$ , исследованная в работе [29]. Уже при 0,4 Т  $\epsilon$  при комнатной температуре изменяется до 10 % от начального значения; обнаружен отрицательный сдвиг  $\Delta T_M$  на 2-3 °С. В [29] предлагается также термодинамический формализм, из которого следует, что температура фазового перехода должна зависеть от величины внешнего магнитного поля. Однако в монокристаллах  $BaTiO_3$  при  $H = 0,4$  Т сдвиг  $T_M$  не обнаружен. Вагнером и Бауэрле [31,32] для монокристаллов  $BaTiO_3$  при заметно большей плотности магнитного потока ( $H = 20$  Т) также получено лишь  $\Delta T_M \approx 0,3$  °С > 0 при  $E \parallel H$  и  $\approx 0,2$  °С при  $E \perp H$ . Весьма интересно, что такой же результат получен и для высококачественной керамики титаната бария. Авторы [31,32] предлагают теоретическую модель, объясняющую полученные экспериментальные данные. Благодаря слабо связанным электронам  $O^{2-}$  иона, имеет место эффективное перекрытие  $2p$ -орбитали иона кислорода с  $d$ -орбиталью ионов переходных металлов, что существенно (особенно симметрии  $d_E/p_\pi$ ) для наличия сегнетоэлектричества в перовскитах. Сдвиг  $T_M$  тогда можно понять как сужение волновых функций в магнитном поле, что приводит к увеличению перекрытия  $d_E/p_\pi$ -орбиталей, т.е. под действием  $H$  увеличивается расстояние между ионами и можно ожидать увеличения  $T_M$ . Следовательно,  $H$  реагирует на сегнетоэлектрик аналогично одноосному или двуосному давлению или противоположно, как гидростатическое давление.

В [33] в результате экспериментов по рассеянию нейтронов для монокристаллов  $SrTiO_3$  в области температур 4,5-50 К не установлен какой-либо сдвиг частоты мягкой моды под воздействием  $H$  до 7 Т ( $H \parallel$  направлению  $[110]$  кристалла). В [34] изучена дисперсия постоянной Верде, характеризующей

эффект Фарадея, для кристаллов группы *KDP* в сильных (около 40 Т) импульсных (длительностью порядка 0,5 мс) магнитных полях.

Известно несколько работ по так называемому магнито-фотовольтаическому эффекту в кристаллах без центра симметрии (*ZnS*, *LiNbO<sub>3</sub>·Fe*, см., например, [35]), а также работа [36] по влиянию *H* на фотоиндуцированный сдвиг  $T_C$  кристаллов полупроводника-сегнетоэлектрика *Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>* ( $\Delta T_C \approx 0,1-0,2$  °С при  $H = 2$  Т).

Следовательно, резюмируя обзорную часть, на настоящее время теоретически направление и величина сдвига  $\Delta T_C$  остаются однозначно неопределенными и зависят от ряда параметров. Столь же неоднозначными являются известные экспериментальные работы по изучению влияния *H* на свойства сегнетоэлектриков.

Учитывая вышеизложенное, определенный интерес представляет изучение возможного воздействия *H* на свойства прозрачных (высококачественных) сегнетокерамик цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном (ЦТСЛ) и скандатаниобата свинца (СНС).

Исследовались образцы, изготовленные из химически осажденного сырья методом двухступенчатого горячего прессования в вакууме с последующей обработкой на воздухе (толщина образцов  $\approx 300$  мкм, *Al*-электроды, напыленные в вакууме). Измерялись зависимости  $\epsilon(T)$  и  $\text{tg}\delta(T)$  (использовался полуавтоматический мост "Tesla" - ВМ 484, частота измерения - 1,592 кГц) при включенном (до 1,5 Т) однородном магнитном поле и при  $H = 0$ . Измерительное и магнитное поля ориентированы параллельно. Скорость изменения температуры - 1 град/мин, точность измерения температуры -  $\pm 0,2$  °С. В целях исключения влияния предистории образцов сравнивались кривые охлаждения или повторного нагрева.

Для составов ЦТСЛ  $\chi/65/35$  ( $\chi = 7-9,2$  ат.% *La*) в результате воздействия  $H = 1,5$  Т имеет место положительный сдвиг  $T_M$  на 0,9-2 °С и на 0,2-3 % уменьшается  $\epsilon$  при  $T_M$  (см. табл. ).

Т а б л и ц а

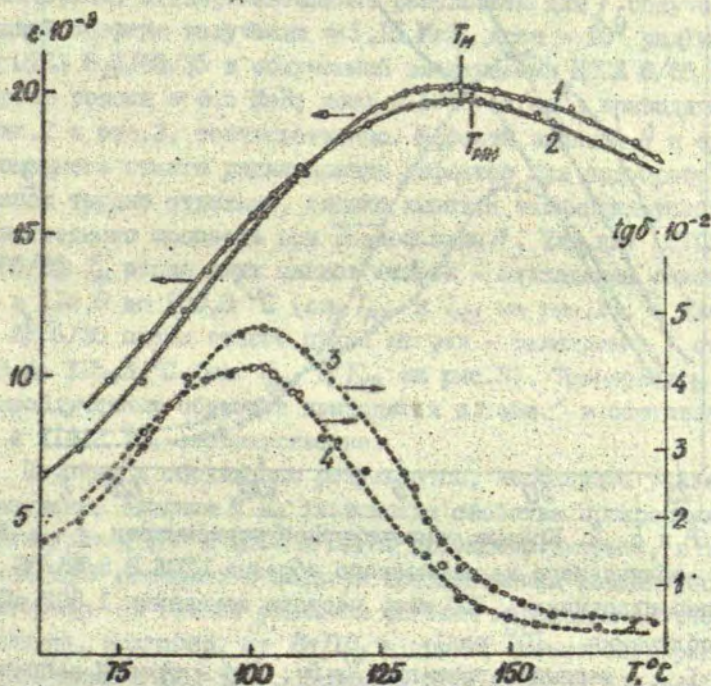
Исследованные составы прозрачных сегнетокерамик и некоторые параметры, характеризующие влияние магнитного поля ( $H = 1,5 \text{ Т}$ ) на их диэлектрические свойства

Состав	$T_M, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_M, ^\circ\text{C}$	$\frac{\Delta \epsilon_{\text{max}}}{\epsilon_{\text{max}}}, \%$	$\frac{(\Delta \epsilon)}{\epsilon} / T_M - 50^\circ, \%$	$\frac{(\Delta \epsilon)}{\epsilon} / T_M + 50^\circ, \%$
ЦТСЛ 7/65/35	140,0	+2,0	-3,0	+2,1	-3,2
ЦТСЛ 8/65/35	114,2	+1,2	-0,5	+0,5	-0,7
ЦТСЛ 8,5/65/35	97,5	+1,3	-0,6	+0,5	-0,6
ЦТСЛ 9,2/65/35	66,0	+0,8	-0,2	+1,0	-0,2
ЦТСЛ 8,2/67/33	89,4	+1,1	-1,3	+0,2	-1,3
$Pb(\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$	87,8	-0,5	+0,2	+0,5	-0,4

Одновременно при  $T \approx T_M - 50^\circ\text{C}$   $\epsilon$  увеличивается примерно на 0,5–2 %, а при  $T \approx T_M + 50^\circ\text{C}$   $\epsilon$  уменьшается на 0,2–3 % (см. табл.). Интенсивность вышеупомянутых изменений диэлектрических свойств образцов под влиянием  $H$  уменьшается с прогрессирующим размытием фазового перехода (с увеличением содержания  $\text{La}$   $x$  в ат.%). Типичное изменение зависимости  $\epsilon(T)$  под воздействием  $H$  показано на рис. 1 (для состава ЦТСЛ 7/65/35). Следует заметить, что в изменении  $\text{tg}\delta(T)$  от  $H$  в результате проведенного экспериментального цикла не удалось установить однозначность, и относительный вид кривых 3,4 (см. рис. 1) характерен лишь для большинства (а не для всех) измеренных образцов. Специально исследовались образцы состава ЦТСЛ 8,2/67/33, характеризующиеся некоторыми признаками антисегнетоэлектрического состояния. Как для ЦТСЛ  $x/65/35$ , так и для ЦТСЛ 8,2/67/33 получено  $\Delta T_M > 0$  (см. табл.).

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния магнитного поля  $H$  также на керамику скандата-ниобата свинца (СНС), впервые полученную в виде прозрачного ма-

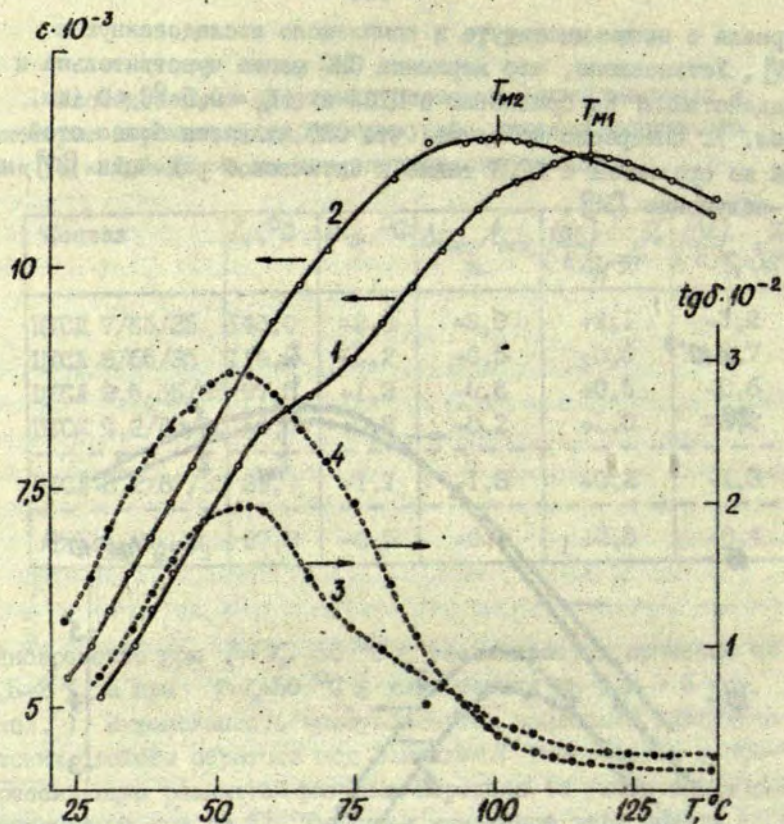
тернала в нашем институте и комплексно исследованную в [37]. Установлено, что керамика СНС менее чувствительна к воздействию  $H$  по сравнению с ЦТСЛ и  $\Delta T_M \approx 0,5^\circ\text{C} < 0$  (см. табл.). Интересно добавить, что СНС является более стойкой по сравнению с ЦТСЛ также к оптической радиации [37] и  $\gamma$ -облучению [38].



Р и с. 1. Кривые температурной зависимости  $\epsilon$  и  $\text{tg} \delta$ , измеренной при охлаждении керамического образца ЦТСЛ 7/65/35 (толщина пластинки 300 мкм; частота измерения 1,592 кГц).  $H = 1,5 \text{ Т}$ . 1,3 - без магнитного поля, 2,4 - при магнитном поле

Максимум зависимости  $\epsilon(T)$  характеризуется температурой  $T_M$  при  $H = 0$  и температурой  $T_{MH}$  при  $H = 1,5 \text{ Т}$ .



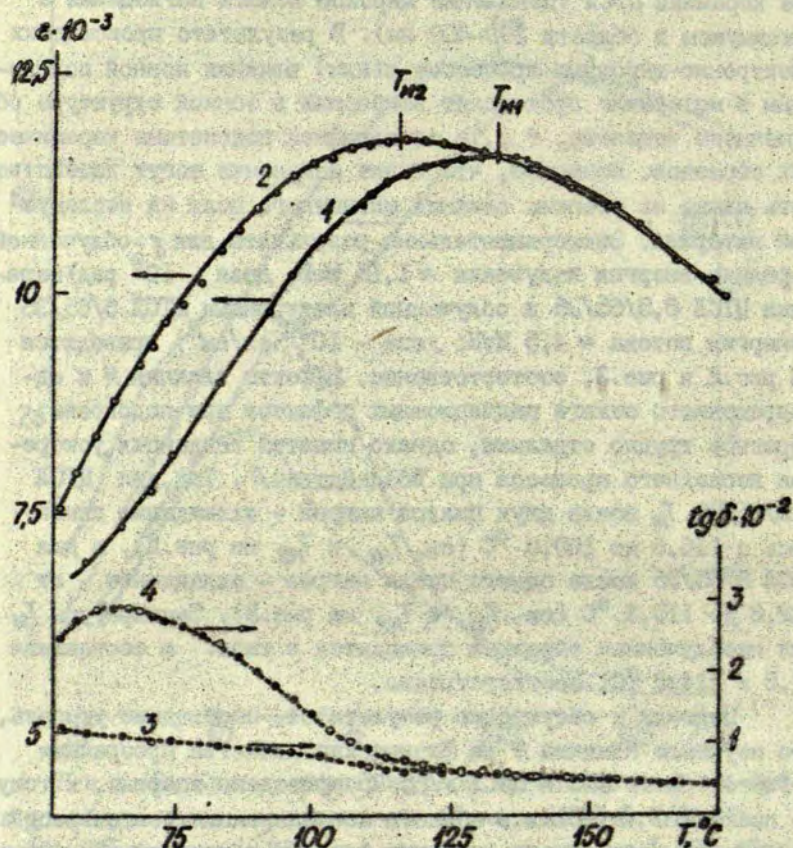


Р и с. 2. Кривые температурной зависимости  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  для  $\gamma$ -облученного керамического образца ЦТСЛ 8,5/65/35 (толщина пластинки 250 мкм, частота измерения 1,592 кГц; доза облучения  $10^9$  рад).

1,3 - первый нагрев при  $H=0$ ; 2,4 - третий нагрев при  $H=0$  (после проведения второго цикла нагрев - охлаждение при  $H=1,5$  Т).  $T_{M1}, T_{M2}$  - соответствующие температуры, характеризующие максимум диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ .

Ранее нами в [38] установлено радиационное окрашивание керамики ЦТСЛ (появление широкой полосы поглощения с максимумом в области 390-400 нм). В результате происшедших электронно-дырочных процессов и (или) влияния ионной подсистемы в материале происходят изменения в зонной структуре облученного вещества, т.е. в электронной подсистеме керамических образцов. Возможно, что такие изменения могут падействовать также на степень влияния магнитного поля на исследуемый материал. Экспериментальные результаты для  $\gamma$ -облученной (средняя энергия излучения  $\approx 1,15$  МэВ, доза -  $10^9$  рад) керамики ЦТСЛ 8,5/65/35 и облученной электронами ЦТСЛ 8/65/35 (энергия потока  $\approx 4,5$  МэВ; доза -  $10^{17}$  эл/см<sup>2</sup>) приводятся на рис.2 и рис.3, соответственно. Эффекты влияния  $H$  и одновременного отжига радиационных дефектов при подогреве образцов трудно отделяемы, однако имеется тенденция ускорения последнего процесса при воздействии  $H$ . Так, для ЦТСЛ 8,5/65/35  $T_M$  после двух циклов нагрев - охлаждение снизилась с 116,6 до 100,0 °С (см.  $T_{M1}$  и  $T_{M2}$  на рис.2), а для ЦТСЛ 8/65/35 после одного цикла нагрев - охлаждение - от 132,8 до 115,3 °С (см.  $T_{M1}$  и  $T_{M2}$  на рис.3). Температуры  $T_M$  для необлученных образцов приводятся в табл. и составляют 97,5 и 114,2 °С, соответственно.

Перейдя к обсуждению результатов, необходимо указать, что изучение влияния  $H$  на физические свойства прозрачных сегнетокерамик СНС и ЦТСЛ  $\chi/65/35$  проведено впервые, и тому же последний материал в области исследованных концентраций характеризуется сильно размытым фазовым переходом [39,40] (в отличие, например, от  $BaTiO_3$  и других сегнетоэлектриков, исследованных в [20-33]). Керамика ЦТСЛ  $\chi/65/35$  ( $\chi = 7-10$ ) очень чувствительна к внешним воздействиям (электрическому полю, механическому напряжению) [39,40], и в первом приближении можно было ожидать заметного влияния магнитного поля на ее физические свойства. Однако установленные изменения диэлектрических параметров примерно такие же, как для керамики  $BaTiO_3$ , получаемой по обычной керамической технологии [28], но больше по сравнению с изменениями для высококачественной керамики  $BaTiO_3$  [31,32].



Р и с. 3. Кривые температурной зависимости  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  для облученного электронами керамического образца ЦТСЛ 8/65/35 (толщина пластинки 250 мкм, частота измерения 1,592 кГц, доза облучения  $10^{17}$  эл/см<sup>2</sup>).

1,3 - первый цикл нагрева при  $H \approx 1,5$  Т; 2,4 - второй цикл нагрева при  $H = 0$ .  $T_{M1}$  и  $T_{M2}$  - соответствующие температуры, характеризующие максимум диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ .

Можно предположить, что "магниточувствительность" керамики ЦТСЛ определяется двумя основными, но противодействующими факторами: 1) повышенной чувствительностью материала к внешним воздействиям (малая степень полярного искажения, сильная дефектность, особенности сильно размытого фазового перехода); 2) малой концентрацией посторонних примесей (в том числе парамагнитных центров) в керамике, так как ЦТСЛ - высококачественный, оптически однородный материал, получаемый из особо чистых исходных веществ методом химического соосаждения.

По нашему мнению, "магниточувствительность" любого сегнетоэлектрического кристалла также определяется двумя главными факторами: 1) прямым влиянием  $H$  на электронную подсистему кристалла (случай идеального кристалла) - только эту часть можно описать вышеупомянутыми теориями [8-14, 16, 17]; 2) особенностями доменной структуры и фазового фронта в материале, наличием неконтролируемых дефектов, в том числе парамагнитных примесей и их неоднородным распределением вследствие разных способов получения изучаемых образцов, особенностями фазового перехода, керамической структурой (в случае керамики).

В конкретных объектах (случай "реального" кристалла) вышеупомянутые факторы могут быть конкурирующими по отношению к величине и направлению сдвига  $\Delta T_C$ ; зачастую основной вклад в "магниточувствительность" материала может вноситься второй составляющей. Изложенным, по нашему мнению, можно частично объяснить большой разброс имеющихся экспериментальных данных [20-33].

В заключение следует указать на некоторые идеи по дальнейшим исследованиям влияния магнитного поля на физические свойства прозрачных сегнетокерамик:

1) изучение поляризационных (в сильных электрических полях) и электрооптических параметров; сопоставление результатов для электрически поляризованных, электрически деполаризованных и термически деполаризованных образцов; исследование влияния  $H$  на температуру  $T_n$  дополнительного

максимума диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  [39,40] предварительно поляризованных образцов. Эти эксперименты, а также изучение керамики состава ЦТСЛ  $x/65/35$  с  $x < 7$  ат. %  $La$  представляли бы возможность оценить вклад, вносимый в "магниточувствительность" ЦТСЛ взаимодействием  $H$  с доменной структурой (фазовым фронтом), т.е. механизмом, который по мнению авторов [26-28,30], является определяющим для классических сегнетоэлектриков с четким фазовым переходом (типа  $BaTiO_3$ );

2) исследование образцов с предварительно введенными в них парамагнитными примесями ( $Mn^{2+}, Gd^{2+}, Fe^{3+}, Eu^{2+}, Cu^{3+}$  и др.);

3) исследования при больших плотностях магнитного потока ( $H > 2$  Т); изучение геометрических эффектов (варьирование толщиной образцов, углом между направлениями векторов  $H$  и  $E$ ; проведение экспериментов в переменных и импульсных магнитных полях.

Автор благодарен коллегам из Отдела синтеза НИИФТТ ЛГУ им. Петра Стучки за предоставление образцов для исследований и проф. В.Я.Фрицбергу за полезную дискуссию при обсуждении настоящей статьи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Веневцев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетомагнетики. Сер. "Научно-технические прогнозы в области физико-химических исследований" (Химическая промышленность). М., 1978. 71 с.
2. Смоленский Г.А., Чупис И.Э. Сегнетомагнетики. - Успехи физ.наук, 1982, т.137, вып.2, с.415-448.
3. Röttenbacher R., Oel H.J., Tomandl G. Ferroelectric Ferromagnetics. - Ceramics International, 1981, vol.7, N 3, p.106-108.
4. Lane C.T., Magnetic Properties of Rochelle Salt. - Phys.Rev., 1934, vol.45, p.66.

5. Rubin L.G., Lawless W.N. Studies of a Glass-Ceramic Capacitance Thermometer in a Intense Magnetic Field at Low-Temperatures. - Rev.Sci.Instrum., 1971, vol.42, N 5, p.571-573.
6. Новосильцев В.Н., Ролов В.Н. Влияние постоянного магнитного поля на сегнетоэлектрический фазовый переход. - Учен.зап. Латв.ун-та, 1973, т.195, с. 163-167.
7. Иванова С.В., Ляховицкая В.А. О влиянии магнитного поля на точку Кюри сегнетоэлектрика-полупроводника *SbSI*. - Кристаллография, 1973, т.18, вып.3, с.641.
8. Консин П., Кристофель Н. Некоторые дальнейшие черты сегнетоэлектрических фазовых переходов в вибронной модели. - Изв. АН СССР, 1971, т.20. Физика и математика, № 1, с.37-47.
9. Вехтер В.Г., Зенченко В.П., Берсукер И.Б. Влияние магнитного поля на фазовые переходы в вибронных сегнетоэлектриках. - Физ.твердого тела, 1976, т.18, вып.8, с.2325-2330.
10. Bersuker I.B., Vekhter B.G., Zenchenko V.P. Ferroelectric Phase Transitions in Magnetic Fields. - Ferroelectrics, 1976, vol.43, N 1-4, p.373-376.
11. Konsin P., Örd T. Influence of a Magnetic Field on the Characteristics of a Ferroelectric Semiconductor. - Phys.status solidi,b, 1980, vol.97, p.609-615.
12. Бурсиан Э.В., Гиршберг Я.Г., Трунов Н.Н. Межзонная модель сегнетоэлектричества. Теория и эксперимент. - Изв. высш.учеб.заведений, 1981, № 8, с.94-109.
13. Литвинов В.И., Волков В.Л., Дугаев В.К. Влияние магнитного поля на температуру структурного фазового перехода в вырожденных полупроводниках-сегнетоэлектриках. - Физ.твердого тела, 1979, т.21, вып.7, с.1921-1925.
14. Волков В.Л., Литвинов В.И. Индуцированный сильным магнитным полем фазовый переход в узкощелевом сегнетоэлектрике. - Физ.твердого тела, 1980, т.22, вып.2, с.617-619.
15. Такаока С., Мурае К. Anomalous Resistivity Near the Ferroelectric Phase Transition in (Pb,Ce,Sn)Te Alloy Semiconductors. - Phys.Rev., 1979, vol.20B, N 7, p.2823-2833.
16. Зенченко В.П., Вехтер В.Г., Берсукер И.Б. Влияние магнитного поля на фазовые переходы в вибронных сегнетоэлектриках. - Ж.эксперим.и теорет.физ., 1982, т.82, вып.5, с.1628-1339.

17. Берсукер И.Б., Вехтер В.Г., Зенченко В.П. Вибронные сегнето- и антисегнетоэлектрики в сильных магнитных полях. - В кн.: Тез. докл. X Всесоюзн. конф. по сегнетоэлектричеству. Минск, 1982, ч. I, с. 32.

18. Юркевич В.Э., Родин А.И., Лычев А.П. Магнитное управление физическими характеристиками сегнетоактивных кристаллов вблизи точки фазового перехода. - В кн.: Тез. докл. X Всесоюзн. конф. по сегнетоэлектричеству. Минск, 1982, ч. I, с. 44.

19. Леванюк А.П., Минюков С.А. Приповерхностные искажения структуры кристаллов и их роль в зарождении доменов. - Физ. твердого тела, 1982, т. 24, вып. 4, с. 1141-1144.

20. Исмаилзаде И.Г., Исмаилов Р.М., Гаджиев М.С. Влияние магнитного поля на температурную зависимость спонтанной поляризации сегнетоэлектрика  $BaTiO_3$ . - Физ. твердого тела, 1980, т. 22, вып. 11, с. 3316-3318.

21. Берсукер И.Б. и др. Магнитное управление нелинейными диэлектрическими свойствами полярных кристаллов. - Письма в ЖЭТФ, 1980, т. 32, вып. 9, с. 549-551.

22. Исмаилзаде И.Г. и др. Влияние постоянного магнитного поля на температуру Кюри  $Pb_2V_2O_7$  и  $Pb_4Si_6O_{20}$ . - Физ. твердого тела, 1981, т. 23, вып. 3, с. 940-943.

23. Ismailzade I.N., Ismailov R.M., Alekberov A.I. Influence of Magnetic Fields on the Curie Temperature of the Some Perovskite Type Ferroelectrics and Antiferroelectrics. - Ferroelectrics, 1981, vol. 31, p. 165-168.

24. Ismailzade I.N. et al. Influence of the Permanent Magnetic Field on the Phase Transition Temperatures of  $PbHfO_3$ . - Ferroelectrics, 1981, vol. 34, p. 209-211.

25. Исмаилзаде И.Г., Исмаилов Р.М., Алекберов А.И. Влияние постоянного магнитного поля на температуру Кюри сегнетоэлектриков типа смещения и порядок-беспорядок. - В кн.: Тез. докл. X Всесоюзн. конф. по сегнетоэлектричеству. Минск, 1982, ч. I, с. 114-115.

26. Флерова С.А., Бочков О.Е. Влияние магнитного поля на фазовую границу в кристаллах  $BaTiO_3$ . - Письма в ЖЭТФ, 1981, т. 33, вып. I, с. 37-40.

27. Флерова С.А., Бочков О.Е. Влияние магнитного поля на поведение кристаллов  $BaTiO_3$  вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода. - Кристаллография, 1982, т. 27, вып. I, с. 198-291.

28. Флерова С.А., Бочков О.Е., Цинман И.Л. Влияние магнитного поля на поляризацию керамики титаната бария. - В кн.: Тез. докл. I Всесоюзн. конф. "Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов". М., 1981, с. 181-182.

29. Крамаров С.О. и др. Влияние магнитного поля на высокотемпературный фазовый переход сегнетокерамики титаната бария. - В кн.: Тез.докл. I Всесоюзн. конф. "Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов". М., 1981, с.81.

30. Флерова С.А., Бочков О.Е., Цинман И.Л. Влияние магнитного поля на сегнетоэлектрический фазовый переход в титанате бария. - Физ.твёрдого тела, 1982, т.24, вып.8, с.2505-2507.

31. Wagner D., Bäuerle D. Influence of Magnetic Field on the Paraelectric to Ferroelectric Phase Transition in  $BaTiO_3$ . - Phys. Lett., 1981, vol.83A, N 7, p.347-350.

32. Wagner D., Bäuerle D. Influence of Magnetic Field on the Paraelectric to Ferroelectric Phase Transition in  $BaTiO_3$ . - Ferroelectrics, 1981, vol.37, p.707.

33. Comés R. et al. Neutron Scattering Study of the Soft Optic Mode in  $SrTiO_3$  under a High Magnetic Field. - Phys.Rev., 1981, vol.24B, N 3, p.1559-1561.

34. Koralewski M. Dispersion of the Faraday Rotation in KDP-Type Crystals by Pulse High Magnetic Field. - Phys. status solidi, a, 1981, vol.65, p.K49-K53.

35. Попов В.Н., Фридкин В.М. Магнитофотовольтаический эффект в кристаллах без центра симметрии. - Докл. АН СССР, 1981, т.256, № 1, с.63-65.

36. Крохмаль Д.Д. и др. Влияние магнитного поля на фотоиндуцированный сдвиг температуры Кюри кристаллов  $Sr_{0.9}Pb_{0.1}S_6$ . - В кн.: Тез.докл. X Всесоюзн. конф. по сегнетоэлектричеству, Минск, 1982, ч.2, с.113.

37. Штернберг А.Р. и др. Получение и физические свойства прозрачной сегнетокерамики  $Pb_{0.9}(Sr_{0.05}Nb_{0.05})O_3$ . - В кн.: Физика и химия твёрдого тела. М., 1976, с.75-86.

38. Берга И.В. и др. Влияние  $\gamma$ -излучения на диэлектрические и электрооптические свойства сегнетокерамики типа перовскита. - Автометрия, 1981, вып.5, с.20-27.

39. Штернберг А.Р. и др. Комплексное исследование особенностей структуры и фазовых переходов в ЦТСЛ состава  $X/65/35$ . - В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика. Рига, 1977, с.138-167.

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



ЭЛЕКТРОУПРАВЛЯЕМАЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННО-ОПТИЧЕСКАЯ  
МОДУЛЯЦИЯ СВЕТА С ПРИМЕНЕНИЕМ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ ЦТСЛ 10Ю.Я.Котлерис, Э.Э.Клотиньш  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

## I. В в е д е н и е

Идея постановки опытов по модуляции света с использованием электрического поля восходит к работе М.И.Ломоносова "Теория электричества" от 1756 года, но лишь в 1875 году были выполнены работы Керра, надежно установившие явление индуцированного дупреломления и положившие начало ряду чрезвычайно важных научно-технических применений. В начале 80-х годов нашего столетия в связи с успехами в разработке новых оптических материалов, в частности электрооптической сегнетокерамики ЦТСЛ интерес к поляризационно-оптической модуляции света с использованием поперечного электрооптического эффекта (Керра) значительно усилился [1]. В период пионерских разработок электрооптических светофильтров на основе ЦТСЛ были предложены быстродействующие очки для индивидуальной защиты зрения и стереотелевидения, фотозатворы [2,3], элементы для голографической памяти [4], дисплеи, синтезаторы знаков [5] и т.д. Исследовались также элементы фильтров - поляризаторы и сегнетокерамика ЦТСЛ, являющаяся активным материалом для управляемых фазовых пластин [6].

В настоящее время электрооптические светофильтры на основе электрооптической керамики принадлежат к числу крайне важных достижений науки и находят применение в устройствах защиты зрения [7], в стереотелевидении [8] и видеотерминалах [9]. Все эти устройства отличаются от своего клас-

сического прототипа (ячейки Керра) наличием сопутствующих эффектов - рассеянием света и электрической нестабильностью, обусловленных особенностями распространения света в керамике и ее чувствительностью не только к внешним управляющим полям, но также к внутренним механическим напряжениям и к неоднородному распределению зарядов. Традиционно эти эффекты рассматриваются как самостоятельные [10], однако в связи с внедрением электрооптической керамики требуется учет их совместного вклада в характеристики модуляции, что и является целью настоящей работы.

В приближении геометрической оптики задача сводится к определению оператора, связывающего входной и выходной световые пучки, характеризуемые, в свою очередь, матрицами поляризации [11] или параметрами Стокса [12]. Детальное вектор-параметрическое описание модулятора подтверждает мнение о том, что электрооптическая керамика как активный материал для модулятора света уступает монокристаллам. Во-первых, электрооптическая керамика может быть применена только в тонких слоях толщиной несколько сот микрон и, несмотря на большое значение электрооптического коэффициента [4], полуволновое напряжение оказывается сравнимым с напряжением для аналогичных элементов из монокристаллов [13]. Во-вторых, известно несколько факторов, ограничивающих быстродействие модулятора [14] значениями в несколько десятков микросекунд. В этом отношении модуляторы на базе электрооптической керамики также уступают большинству модуляторов на монокристаллах, имеющих, однако, меньший световой диаметр [13]. Многочисленные попытки создания модуляторов типа затвора или управляемой матрицы, имеющих большой контраст, высокое быстродействие при большой апертуре и низкое управляющее напряжение [15] привели к следующим характерным значениям: контраст - три порядка, максимальное пропускание - 20 %, быстродействие - десятки микросекунд при апертуре десятки миллиметров, управляющее напряжение - до тысячи вольт. В последующем [7] эти характеристики менялись незначительно и в перспективе модуляторы на основе электроопти-

ческой керамики ЦТСЛ могут найти применение в качестве низкочастотных, широкоапертурных (до 100 мм) затворов для передачи изображения и в качестве пространственных модуляторов света. Пространственные модуляторы света или управляемые диапозитивы [16] привлекают интерес исследователей в связи с задачей пространственной дискретизации аналогового изображения, визуализацией массивов информации и генерацией псевдослучайных сигналов. Основными требованиями для пространственных модуляторов являются минимальные размеры индивидуально управляемого элемента, быстродействие и индивидуальная адресация. В третьем разделе работы, в частности, приведены соотношения для стационарных характеристик пространственного модулятора света в виде двух последовательно установленных затворов с индивидуально управляемыми  $N$  элементами, которые образуют пространственный модулятор с  $N^2$  элементами и  $2(N+1)$  входами. Комбинаторной задачей, решаемой при помощи такого пространственного модулятора, является реализация твердотельной оптической схемы инцидентности [17], в частности  $H$ -матрицы. Сравнение возможностей  $H$ -матрицы на базе электрооптической керамики с достигшими высокого совершенства аналогичными устройствами, работающими на оптических и электронно-оптических эффектах [18], показывает, что  $H$ -матрицы могут оказаться достаточно эффективными при условии повышения быстродействия элементарного модулятора на два порядка.

Итак, на пути к применению электрооптической керамики для создания широкоапертурных затворов, передающих неискаженный волновой фронт, и быстродействующих пространственных модуляторов стоит ряд нерешенных проблем. Из них в первую очередь следует отметить улучшение оптических характеристик электрооптической керамики и уменьшение потерь света в поляризаторах. Некоторую роль в решении этих проблем могут сыграть активно развивающиеся в последнее время работы по совершенствованию технологии получения электрооптической керамики [19] и контролю ее свойств, а также нижеизложенные теоретические представления.

## 2. Модельная теория электроуправляемой фазовой пластины

Для описания эффектов, связанных с изменением поляризационного состояния света, удобно использовать матрицу (тензор) поляризации [12] или матрицу когерентности [11]

$$J_{ik}: \quad J_{ik} = \langle u_i u_k^* \rangle, \quad (2.1)$$

где  $u_i$  - комплексная спектральная амплитуда электрического вектора светового колебания

$$E_i(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} u_i(\omega, \vec{r}) e^{i\omega t} d\omega. \quad (2.2)$$

В зависимости от конкретных условий задачи усреднение, обозначаемое угловыми скобками, проводится по положительным частотам, по площади или по статистическому ансамблю. Оптическая система (нас интересует электроуправляемая фазовая пластина) характеризуется оператором, переводящим тензор поляризации на входе системы в тензор поляризации на выходе системы. Для линейных систем таким оператором является тензор 4-го ранга  $a_{ijkl}$ , содержащий 16 компонент. При использовании эквивалентного тензору поляризации вектора Стокса [12] соответствующим оператором является матрица Мюллера [20].

Настоящий раздел посвящен распространению этого формализма на объекты, обладающие поликристаллическим беспорядком [21, 22], в частности на пластины из электрооптической керамики. Если пластина такова, что удовлетворяются критерии применения геометрической оптики, ее можно описать как бесконечно тонкий экран [23]. По отношению к поляризованному свету хаотический фазовый экран представляет собой мозаику, составленную из двупреломляющих элементов, характеризуемых направлением оптической оси  $\vec{n}$  и относительной разностью фаз нормальных мод  $\delta$ .

Элемент мозаики характеризуется матрицей

$$a_{ik} = \delta_{ik} + (e^{i\delta} - 1)n_i n_k. \quad (2.3)$$

Плоская волна с комплексной спектральной амплитудой  $u^0(\omega)$  при прохождении через фазовый экран модулируется и непосредственно за экраном имеет вид

$$u_i(\omega, \bar{\rho}) = a_{ik}(\omega, \bar{\rho}) u_k^0(\omega), \quad (2.4)$$

а в зоне Фраунгофера [23]

$$\begin{aligned} u_i(\omega, \bar{\kappa}) &= \int_{\Omega} u_i(\omega, \bar{\rho}) e^{i\bar{\kappa}\bar{\rho}} d\bar{\rho} = \\ &= \int_{\Omega} a_{ik}(\omega, \bar{\rho}) u_k^0(\omega) e^{i\bar{\kappa}\bar{\rho}} d\bar{\rho}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

где интегрирование проводится по площади фазового экрана. Для определения матрицы поляризации необходимо найти усредненное комплексно-сопряженное произведение  $\langle u_i(\omega, \bar{\kappa}) u_l^*(\omega, \bar{\kappa}) \rangle$

$$\begin{aligned} \langle u_i u_l^* \rangle &= \langle u_k^0 u_m^{0*} \rangle \iint_{\Omega\Omega'} \langle a_{ik} a_{lm}^* \rangle e^{i\bar{\kappa}(\bar{\rho}-\bar{\rho}')} d\bar{\rho} d\bar{\rho}' \equiv \\ &\equiv a_{iklm}(\bar{\kappa}) \langle u_k^0 u_m^{0*} \rangle. \end{aligned} \quad (2.6)$$

По смыслу задачи множитель перед интегралом следует усреднить по положительным частотам, а произведение  $a_{ik} a_{lm}^*$  по статистическому ансамблю реализации фазового экрана. Левая часть (2.6) является тензором поляризации света в зоне Фраунгофера, множитель перед интегралом - тензором поляризации падающего света, а интеграл представляет собой искомый оператор  $a_{iklm}$ . Таким образом определение оператора  $a_{iklm}$  сводится к нахождению тензора корреляции

$$K_{iklm} = \langle a_{ik}(\omega, \bar{\rho}) a_{lm}^*(\omega, \bar{\rho}') \rangle. \quad (2.7)$$

Для определения корреляционного тензора вводится обозначение

$$a_{ik}(\bar{\rho}) = \langle a_{ik}(\bar{\rho}) \rangle + \tilde{a}_{ik}(\bar{\rho}) \equiv a_{ik} + \tilde{a}_{ik}(\bar{\rho}), \quad (2.8)$$

которое преобразует (2.7) к виду

$$K_{iklm} = a_{ik} a_{lm}^* + \langle \tilde{a}_{ik}(\bar{\varphi}) \tilde{a}_{lm}^*(\bar{\varphi}') \rangle. \quad (2.9)$$

В настоящей работе принята статистическая независимость параметров  $\bar{n}$  и  $\bar{\delta}$  и отсутствие их корреляции для различных элементов мозаики. Кроме того, предполагается статистическая однородность и эргодичность фазового экрана. Поэтому  $a_{ik} = \text{const}$ , а координатная часть тензора корреляции зависит только от разности аргументов  $(\bar{\varphi} - \bar{\varphi}')$  и имеет экспоненциальный вид, т.е. второе слагаемое в (2.9) будет

$$\langle \tilde{a}_{ik}(\bar{\varphi}) \tilde{a}_{lm}^*(\bar{\varphi}') \rangle = [\langle a_{ik}(\bar{\varphi}) a_{lm}^*(\bar{\varphi}) \rangle - a_{ik} a_{lm}^*] e^{-\frac{|\bar{\varphi} - \bar{\varphi}'|}{l}}, \quad (2.10)$$

где  $l$  - характерный размер элемента мозаики. Подстановка (2.10) в (2.6) с последующим интегрированием позволяет определить тензор  $a_{iklm}$ .

$$a_{iklm}(\bar{\chi}) = 4\pi a^4 \frac{\int_f^2(\chi a)}{(\chi a)^2} a_{ik} a_{lm} + 8\pi^2 a^2 l^2 [1 + (\chi l)^2]^{-3/2} \times \quad (2.11)$$

$$\times [\langle a_{ik} a_{lm}^* \rangle - a_{ik} a_{lm}^*] = A_{iklm} \frac{4\int_f^2(\chi a)}{(\chi a)^2} + B_{iklm} [1 + (\chi l)^2]^{-3/2}.$$

Для выражения  $a_{iklm}$  через характеристики фазового экрана следует в (2.11) подставить определение  $a_{ik}$  (2.3). При этом возникает задача усреднения величин  $\langle n_i n_k \rangle$  и  $\langle n_i n_k n_l n_m \rangle$ . Поскольку распределение единичного вектора  $\bar{n}$  по направлениям имеет ось симметрии, совпадающую с единичным вектором  $\bar{k}$ , то  $\langle n_i n_k \rangle$  и  $\langle n_i n_k n_l n_m \rangle$  также будут иметь ось симметрии, совпадающую с  $\bar{k}$  и единственным образом представляются в виде [24]

$$\langle n_i n_k \rangle = \alpha \delta_{ik} + \beta k_i k_k,$$

$$\langle n_i n_k n_l n_m \rangle = \gamma (\delta_{ik} \delta_{lm} + \delta_{il} \delta_{km} + \delta_{im} \delta_{kl}) + \quad (2.12)$$

$$+\tau(\delta_{ik}k_lk_m + \delta_{il}k_kk_m + \delta_{im}k_kk_l + \delta_{kl}k_ik_m + \delta_{km}k_ik_l + \delta_{ml}k_ik_k) + \varepsilon k_ik_kk_lk_m,$$

где  $\alpha, \beta, \gamma, \tau, \varepsilon$  - числовые константы, определяемые путем вычисления свертков тензоров

$$\begin{aligned} \langle n_i n_i \rangle &= \alpha \delta_{ii} + \beta k_ik_i = 2\alpha + \beta = 1, \\ \langle n_i n_k \rangle k_ik_k &= \langle \cos^2 \hat{n}\hat{k} \rangle = C_2 = \alpha + \beta, \\ \langle n_i n_k n_l n_k \rangle &= 8\gamma + 8\tau + \varepsilon = 1, \\ \langle n_i n_i n_k n_l \rangle k_kk_l &= 4\gamma + 7\tau + \varepsilon = C_2, \\ \langle n_i n_k n_l n_m \rangle k_ik_kk_lk_m &= \langle \cos^4 \hat{n}\hat{k} \rangle = C_4 = 3\gamma + 6\tau + \varepsilon. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Система (2.13) решается относительно заданных параметров  $C_2$  и  $C_4$ :

$$\begin{aligned} \alpha &= 1 - C_2, \quad \beta = 2C_2 - 1, \\ \gamma &= \frac{1}{3}(1 - 2C_2 + C_4), \quad \tau = \frac{1}{3}(5C_2 - 4C_4 - 1), \\ \varepsilon &= 1 + 8C_4 - 8C_2. \end{aligned} \quad (2.14)$$

В результате тензоры  $A_{iklm}$  и  $B_{iklm}$  приобретают следующий вид

$$\begin{aligned} A_{iklm} &= \pi^2 a^4 [\delta_{ik}(1 - \alpha + \alpha \langle e^{i\delta} \rangle) + \langle e^{i\delta} \rangle \beta k_ik_k] \times \\ &\quad \times [\delta_{lm}(1 - \alpha + \alpha \langle e^{-i\delta} \rangle) + \langle e^{-i\delta} \rangle \beta k_lk_m], \\ B_{iklm} &= 8\pi^2 a^2 l^2 \{ \langle (e^{i\delta} - 1)(e^{-i\delta} - 1) \rangle \times \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} &\times [\gamma(\delta_{ik}\delta_{lm} + \delta_{il}\delta_{km} + \delta_{im}\delta_{kl}) + \tau(\delta_{ik}k_lk_l + \delta_{il}k_kk_m + \delta_{im}k_ik_k + \\ &+ \delta_{kl}k_ik_m + \delta_{km}k_lk_l + \delta_{lm}k_ik_k) + \varepsilon k_ik_kk_lk_m] - \\ &- \langle e^{i\delta} - 1 \rangle \langle e^{-i\delta} - 1 \rangle (\alpha \delta_{ik} + \beta k_ik_k)(\alpha \delta_{lm} + \beta k_lk_m) \}. \end{aligned}$$

Выражения (2.14), (2.15), (2.16) и (2.11) и дают искомый оператор, связывающий тензоры поляризации падающего света и света в зоне Фраунгофера. Первый член (2.11) соответствует дифракции Фраунгофера на отверстии диаметром  $2a$ , т.е. распределение интенсивности определяется известной функцией Эйри, как показано на рис.1. Второй член определяет вклад неоднородности фазового экрана. Вклады обоих факторов в оператор  $A_{iklm}$  существенно различаются. Например, в случае макроскопической изотропии, когда  $C_2 = \frac{1}{2}$ ,  $C_4 = \frac{3}{8}$ , т.е.  $\alpha = \frac{1}{2}$ ,  $\beta = 0$ ,  $\gamma = \frac{1}{8}$ ,  $\tau = 0$ ,  $\varepsilon = 0$ , тензоры  $A_{iklm}$  и  $B_{iklm}$  определяются следующим образом. Учитывая, что  $\langle e^{i\delta} \rangle = 1 - \langle \delta^2 \rangle / 2$

$$A_{iklm} = \pi^2 a^4 \left(1 - \frac{\langle \delta^2 \rangle}{2}\right) \delta_{ik} \delta_{lm}, \quad (2.17)$$

$$B_{iklm} = \pi^2 a^2 l^2 \langle \delta^2 \rangle (\delta_{ik} \delta_{lm} + \delta_{il} \delta_{km} + \delta_{im} \delta_{kl}). \quad (2.18)$$

Очевидно, что тензор  $A_{iklm}$  уменьшает все компоненты тензора поляризации  $(1 - \langle \delta^2 \rangle / 4)$  раз. Действие тензора  $B_{iklm}$  на произвольный тензор поляризации  $J_{km}$  сводится к следующему

$$B_{iklm} J_{km} = \pi^2 a^2 l^2 \langle \delta^2 \rangle (Sp J \delta_{il} + J_{il} + J_{il}^*). \quad (2.19)$$

В случае макроскопической анизотропии, т.е.  $C_2 = C_4 = 1$ ,  $\alpha = 0$ ,  $\beta = 1$ ,  $\gamma = 0$ ,  $\tau = 0$ ,  $\varepsilon = 1$

$$A_{iklm} = \pi^2 a^4 [\delta_{ik} + \langle e^{i\delta} - 1 \rangle k_i k_l] [\delta_{lm} + \langle e^{-i\delta} - 1 \rangle k_l k_m]. \quad (2.20)$$

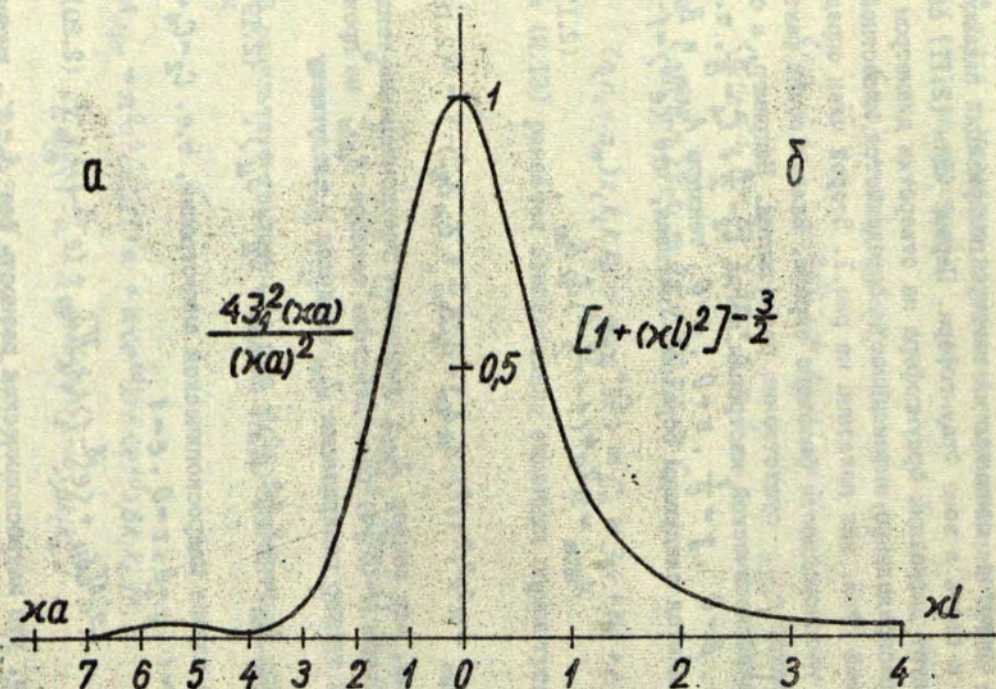
Принимая, что макроскопическая разность фаз  $\delta_0 = \pi$ , имеем

$$e^{i\delta_0} \langle e^{i\delta} \rangle - 1 = e^{-i\delta_0} \langle e^{-i\delta} \rangle = -(2 - \frac{\langle \delta^2 \rangle}{2}), \quad (2.21)$$

а выражение (2.20) приобретает вид

$$A_{iklm} = \pi^2 a^4 [\delta_{ik} - (2 - \frac{\langle \delta^2 \rangle}{2}) k_i k_l] [\delta_{lm} - (2 - \frac{\langle \delta^2 \rangle}{2}) k_l k_m]. \quad (2.22)$$





Р и с. 1. Дифракции Фраунгофера плоской волны на однородном (а) и хаотическом (б) экранах.

Можно показать, что при воздействии тензором (2.22) степень поляризации света сохраняется. Более важными являются свойства тензора  $B_{iklm}$ , который с учетом  $\langle (e^{i\delta} - 1)(e^{-i\delta} - 1) \rangle = 2(2 - \langle \delta^2 \rangle / 2)$  и (2.21) имеет вид

$$B_{iklm} = 8\pi^2 a^2 l^2 k_i k_k k_l k_m \langle \delta^2 \rangle. \quad (2.23)$$

Воздействие (2.23) на падающий свет аналогично действию поляризатора с пропусканием  $\langle \delta^2 \rangle$  и направлением главного пропускания, совпадающим с вектором  $\vec{k}$ .

Не менее важным является решение аналогичной задачи для области, примыкающей непосредственно к фазовому экрану. В таком случае можно выразить оператор  $a_{iklm}$  в виде матрицы Мюллера, более удобной для практических расчетов. Исходным соотношением является выражение (2.4). Тензор поляризации  $J_{il}$ , полученный усреднением по площади произведения спектральных амплитуд  $u_i u_l^*$ , будет

$$J_{il} \langle u_i(\omega, \vec{\rho}) u_l^*(\omega, \vec{\rho}) \rangle = \langle a_{ik}(\omega, \vec{\rho}) a_{lm}^*(\omega, \vec{\rho}) \rangle J_{km}^0. \quad (2.24)$$

Используя (2.3), находим

$$\begin{aligned} \langle a_{ik} a_{lm}^* \rangle &= \delta_{ik} \delta_{lm} + \delta_{ik} n_l n_m (\langle \cos \delta \rangle - i \langle \sin \delta \rangle - 1) + \\ &+ 2 \delta_{lm} n_i n_k (\langle \cos \delta \rangle + i \langle \sin \delta \rangle - 1) + n_i n_k n_l n_m (1 - \langle \cos \delta \rangle). \end{aligned} \quad (2.25)$$

Для величин  $\langle n_i n_k \rangle$  и  $\langle n_i n_k n_l n_m \rangle$  используются соотношения (2.12); (2.14). В результате

$$\begin{aligned} \langle a_{ik} a_{lm}^* \rangle &= \delta_{ik} \delta_{lm} [1 + 2(\gamma - \alpha)(1 - \langle \cos \delta \rangle)] + 2\gamma(1 - \langle \cos \delta \rangle) \times \\ &\times (\delta_{il} \delta_{km} + \delta_{im} \delta_{kl}) + \delta_{ik} k_l k_m [\beta(\langle \cos \delta \rangle - i \langle \sin \delta \rangle - 1) + 2\tau(1 - \langle \cos \delta \rangle)] + \\ &+ \delta_{lm} k_i k_k [\beta(\langle \cos \delta \rangle + i \langle \sin \delta \rangle - 1) + 2\tau(1 - \langle \cos \delta \rangle)] + \\ &+ 2\tau(\delta_{il} k_k k_m + \delta_{im} k_k k_l + \delta_{kl} k_i k_m + \delta_{km} k_i k_l)(1 - \langle \cos \delta \rangle) + 2k_i k_k k_l k_m \epsilon(1 - \langle \cos \delta \rangle). \end{aligned} \quad (2.26)$$

Используя [12] и (2.26), можно определить все коэффициенты матрицы Мюллера. При модуляции света на основе линейного электрооптического эффекта интерес представляют только два из них -  $m_{22}$  и  $m_{24} = -m_{42}$ . После громоздких, но в общем элементарных выкладок получаем

$$m_{22} = 1 - 8(C_2 - C_4) \langle \sin^2 \frac{\delta}{2} \rangle - 2 \langle \sin^2 \frac{\delta}{2} \rangle [1 - 8(C_2 - C_4)] \sin^2 2\theta, \quad (2.27)$$

$$m_{24} = (1 - 2C_2) \langle \sin \delta \rangle \sin 2\theta .$$

Предельный переход (2.27), когда  $C_2 = C_4 = 1$  и  $\langle \sin^2 \frac{\delta}{2} \rangle = \sin^2 \frac{\delta_0}{2}$ , и  $\sin \delta = \sin \delta_0$ , дает значения  $m_{22}$  и  $m_{24}$  для идеальной фазовой пластины, совпадающие с приведенными в [24]:

$$m_{22} = 1 - 2 \sin^2 \frac{\delta_0}{2} \sin^2 2\theta . \quad (2.28)$$

$$m_{24} = - \sin \delta_0 \sin 2\theta .$$

Альтернативный предел (2.27) в случае, когда фазовый экран макроскопически изотропен, но неоднороден, достигается при  $C_2 = \frac{1}{2}$ ,  $C_4 = \frac{3}{8}$ , когда  $\langle \sin^2 \frac{\delta}{2} \rangle$  зависит от степени неоднородности двупреломления.

$$m_{22} = 1 - \langle \sin^2 \frac{\delta}{2} \rangle, \quad m_{24} = 0 . \quad (2.29)$$

Как и следовало ожидать, в (2.29) нет зависимости  $m_{22}$ , и  $m_{24}$  от азимутального угла.  $\theta$ , так как фазовый экран макроскопически изотропен.

Результаты экспериментального определения  $m_{22}$  [34] показывают, что по мере увеличения внешнего поля абсолютное значение  $m_{22}$  уменьшается. Согласно (2.27), это объясняется увеличением разброса разности фаз  $\delta$  с соответствующим уменьшением  $\langle \sin^2 \frac{\delta}{2} \rangle$ .

### 3. Модуляционные характеристики светофильтра

Пусть светофильтр типа затвора содержит электроуправляемую фазовую пластину с азимутом направления оптической оси  $\theta = \frac{\pi}{4}$ , установленную между поляризаторами с главными пропусканиями  $k_1 < 1$ ,  $k_2 > 0$ . Светопропускание системы, если поляризаторы скрещены, определяется выражением [11]

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (k_1+k_2) - (k_1-k_2) & 0 & 0 & 0 \\ -(k_1-k_2)(k_1+k_2) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\sqrt{k_1k_2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\sqrt{k_1k_2} \end{pmatrix} k(m_{pq}) \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (k_1+k_2) - (k_1-k_2) & 0 & 0 & 0 \\ -(k_1-k_2)(k_1+k_2) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\sqrt{k_1k_2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\sqrt{k_1k_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_0^0 \\ S_1^0 \\ S_2^0 \\ S_3^0 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

При модуляции естественного света параметры Стокса  $S_1^0, S_2^0, S_3^0$  на входе светофильтра равны нулю, а  $S_0^0 = 1$ . Поэтому последующие преобразования характеристики света будут определяться только коэффициентами первых двух столбцов матрицы Мюллера. Учитывая [25], что  $m_{pq} = m_{qp} = 0$  для  $p, q = 2, 3, 4$ , оказывается, что из них отличными от нуля являются  $m_{11} = 1$ ,  $|m_{22}| < 1$ ,  $|m_{42}| \ll 1$ . В результате нормированные интенсивности света на выходе светофильтра будут

$$I_{\max}^{\pm}(\lambda) = \frac{k(k_1+k_2)^2}{4} (1 - \rho^2 m_{22}(\frac{\pi}{2})), \quad (3.2)$$

$$I_{\min}^{\pm}(\lambda) = \frac{k(k_1+k_2)^2}{4} (1 - \rho^2 m_{22}(0)),$$

где

$$\rho = (k_1 - k_2) / (k_1 + k_2). \quad (3.3)$$

Итак, контраст светофильтра с идеальной фазовой пластиной с  $|m_{22}| = 1$  максимален и равен  $(1 + \rho^2) / (1 - \rho^2)$  и уменьшается по мере  $|m_{22}| < 1$  до значения  $(1 + \rho^2 m_{22}) / (1 - \rho^2 m_{22})$ . Некоторые результаты измерения  $m_{22}$  в монохроматическом свете приведены в [27]. Для учета спектральных свойств светофильтра удобно ввести функцию

$$\xi = \frac{\lambda_0}{\lambda} \left( \frac{U}{U_0} \right)^2 \frac{n^3(\lambda)}{n^3(\lambda_0)} \cdot \frac{R(\lambda)}{R(\lambda_0)} \psi(x) \quad (3.4)$$

где  $R = R_{12} - R_{11}$  - квадратичный электрооптический коэффициент,  $n$  - показатель преломления,  $U$  - управляющее напряжение, индекс "0" относится к значениям параметров, когда  $\xi, \psi = 1$ ,  $\psi$  - координатная функция, учитывающая реальный профиль разности фаз в зазоре между электродами. Спектральная характеристика светофильтра в этом случае будет

$$I(\lambda) = \frac{k(\lambda)}{4} (k_1 \alpha + k_2 \alpha)^2 - (k_1 \alpha - k_2 \alpha)^2 (1 - 2 \langle \sin^2 \frac{\pi}{2} \xi \rangle [1 - 4(C_2 - C_4)]) \quad (3.5)$$

где усреднение производится по площади фазовой пластины -  $-a < x < a$ , т.е. в сущности усредняется  $\psi(x)$ , если хаотические флуктуации предполагаются малыми. Интегральное пропускание будет

$$I^L = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) d\lambda \quad (3.6)$$

Если диапазон рабочих длин волн достаточно мал для выполнения условий  $k_1 \gg k_2$ ,  $\xi = 1$ , то для максимального пропускания светофильтра получается оценка

$$I_{max}^L \leq \frac{k k_1^2}{2} \quad (3.7)$$

указывающая на первостепенную важность увеличения главного пропускания поляризаторов.

Аналогично (3.1) определяются характеристики светофильтра с параллельными поляридами

$$I_{max}''(\lambda) = \frac{k(k_1 + k_2)^2}{4} (1 + p^2 m_{22}(0)) \quad (3.8)$$

$$I_{min}''(\lambda) = \frac{k(k_1 + k_2)^2}{4} (1 + p^2 m_{22}(\frac{\pi}{2})) \quad (3.9)$$

Регулярные изменения разности хода нормальных мод, учитываемые функцией  $\psi(x)$ , проявляются как неконтролируемое пропускание дополнительного света в областях  $\psi(x)/\psi(0)=2,3,\dots$ , что оказывает влияние на спектральную характеристику, имеющую вид

$$I''(\lambda) = \frac{k(\lambda)(k_1(\lambda)+k_2(\lambda))^2}{4} \{1 + P^2(\lambda)[1 - 2(1 - 4(C_2 - C_4))]^* \cdot \langle \sin \frac{\pi}{2} \xi \cos \frac{\delta}{2} + \sin \frac{\delta}{2} \cos \frac{\pi}{2} \xi \rangle^2 \} \quad (3.10)$$

где усреднение производится по площади светофильтра. Согласно (3.10), спектральная характеристика имеет минимум в точке  $\lambda = \lambda_0$ ,  $U/U_0 = 1$ . По мере увеличения  $U/U_0$  минимум сперва смещается в сторону больших длин волн и появляется второй минимум при  $\lambda < \lambda_0$ . Видно также, что пропускание в минимуме спектральной характеристики возрастает по мере увеличения  $\delta$  и уменьшения  $P$ .

Последовательное соединение двух светофильтров со скрещенными поляризаторами может быть использовано для пространственной модуляции света. При этом особое значение имеет большой контраст и отсутствие взаимного влияния элементов фильтра. Эти характеристики определяются из выражения для нормированной интенсивности света на выходе такого фильтра, которое получено аналогично (3.1) и имеет вид

$$I = \frac{k^2(k_1+k_2)^3}{8} [1 - P^2(m_{22}^{(1)} + m_{22}^{(2)} - m_{22}^{(1)}m_{22}^{(2)})] \quad (3.11)$$

В положении максимального пропускания  $m_{22} \leq 0$  и  $I \leq \frac{k^2 k_1^3}{2}$ . Взаимное влияние элементов будет иметь место при минимальном пропускании, если  $|m_{22}| < 1$ . Оно проявится в том, что вокруг участка светофильтра с максимальным пропусканием образуется область с пропусканием, превосходящим пропускание полностью закрытого фильтра.

При построении светофильтра существенный интерес представляют способы увеличения  $m_{22}$  путем ограничения  $\psi(x)$  и

уменьшения напряженности поля в керамике. Для планарных электродов  $\psi(x)$  может быть вычислена на основе работы [28]. В ней показано, что для эффективной модуляции следует по возможности увеличить ширину электродов и расстояние между ними, что приводит к нежелательному увеличению полуволнового напряжения и к потерям света. Электроды, расположенные внутри фазовой пластины (объемные), имеют ряд преимуществ перед планарными [29], не только в том случае, если обеспечивается более равномерный профиль разности фаз. Профиль разности фаз как планарных, так и объемных электродов может быть вычислен на основе анализа конфигурации электродов согласно рис. 2, а, на котором показана часть сечения фазовой пластины с электродами, установленными на расстоянии  $2a$ , имеющими зазор  $2\alpha$  и проникающими внутрь пластины на глубину  $g$ . Случай  $g = 0$  соответствует планарным электродам, а случай  $g = h$ ,  $a = \alpha$  - фазовой пластине в виде набора плоских конденсаторов. Для расчета профиля разности фаз нормальных колебаний, которая пропорциональна интегралу от квадрата поперечной составляющей управляющего электрического поля, достаточно построить интеграл Шварца - Кристоффеля, конформно отображающий полуплоскость  $t > 0$  на область  $w$  (заштрихованную) между двумя соседними электродами. Учитывая, что углы при вершинах  $a_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4, 7, 8$ ) равны  $\pi/2$ , а при вершинах  $a_k$  ( $k = 5, 6$ ) -  $3\pi/2$ , искомый интеграл имеет вид

$$w = C \int_0^t \frac{\sqrt{t^2 - a_5^2}}{\sqrt{(t^2 - a_2^2)(t^2 - a_7^2)(t^2 - a_3^2)}} dt \quad (3.12)$$

Интеграл (3.12) в случае тонких объемных электродов  $a_3 = a_5$  конформно отображает полуплоскость  $t$  на прямоугольник  $w$

$$w = \int_0^t \frac{dt}{\sqrt{(1-t^2)(1-t^2 \operatorname{dn}^2 \frac{u}{h})}} \quad (3.13)$$

где модуль Лежандра  $k$  определяется из условия  $\frac{K'}{K} = \frac{h}{a}$ , а  $t = snK \frac{z}{a}$ . Поперечная составляющая напряженности поля в исходной плоскости  $z$  имеет вид

$$E_{\perp} = Re \frac{U}{2a} \frac{K(k)}{K(dnK' \frac{g}{h})} \sqrt{\frac{1 - k^2 sn^2 K \frac{z^*}{a}}{1 - dn^2 K' \frac{g}{h} sn^2 K \frac{z^*}{a}}}, \quad (3.14)$$

и содержит три сомножителя: первый - напряженность поля плоского конденсатора; второй - возрастающий от нуля до единицы по мере увеличения  $g$  от нуля до  $h$  - зависит от глубины электрода  $g$ , а третий определяет координатную зависимость поля. По мере приближения к концу электрода поле возрастает до значения, определяемого контактными явлениями.

В случае планарных электродов шириной  $2(a-\alpha)$ , установленных на расстоянии  $2\alpha$ , аналогичный расчет приводит к следующему выражению для поперечной составляющей поля

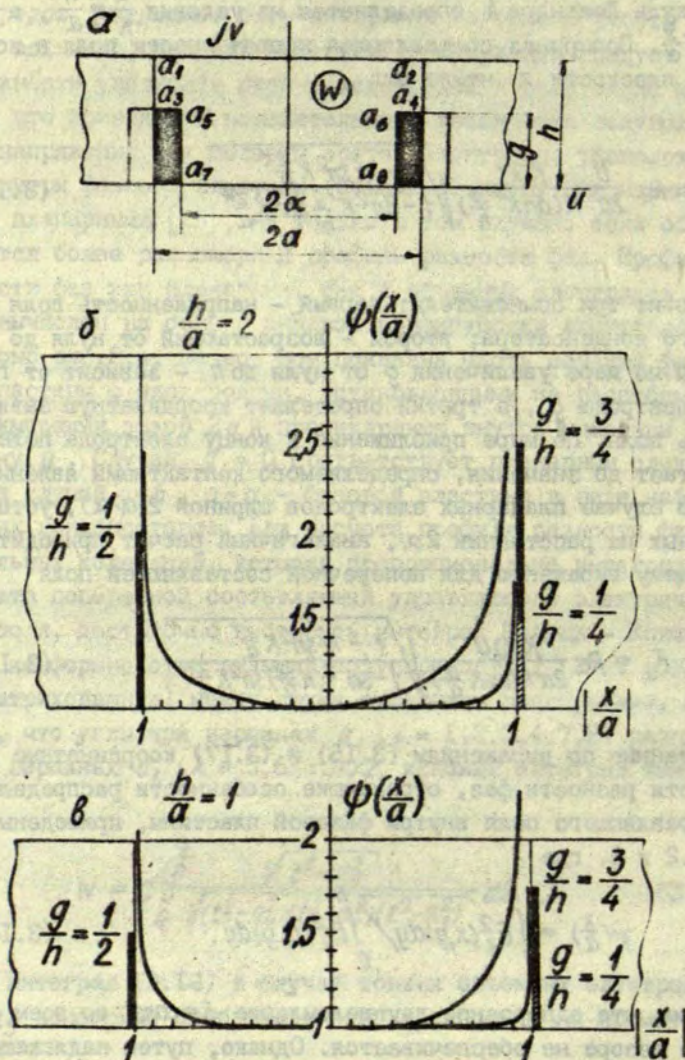
$$E_{\perp} = Re \frac{K(k)U}{2aK(snK \frac{\alpha}{a})} \sqrt{\frac{1 - k^2 sn^2 K \frac{z^*}{a}}{1 - sn^2 (K \frac{\alpha}{a}) sn^2 K \frac{z^*}{a}}}. \quad (3.15)$$

Рассчитанные по выражениям (3.16) и (3.17) координатные зависимости разности фаз, отражающие особенности распределения управляющего поля внутри фазовой пластины, приведены на рис. 2 и 3, где

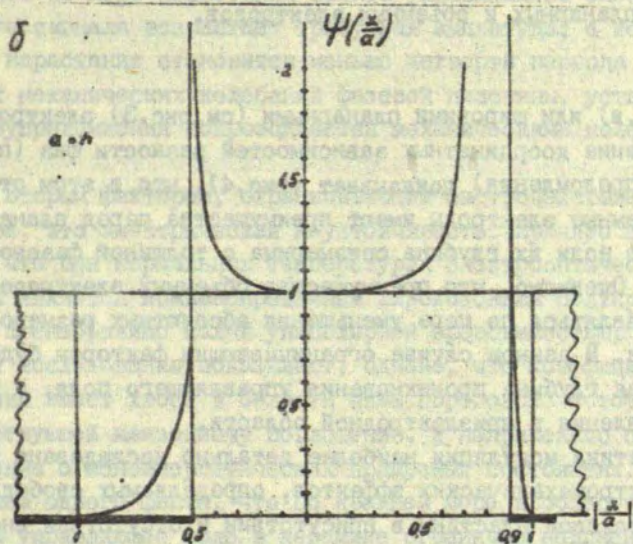
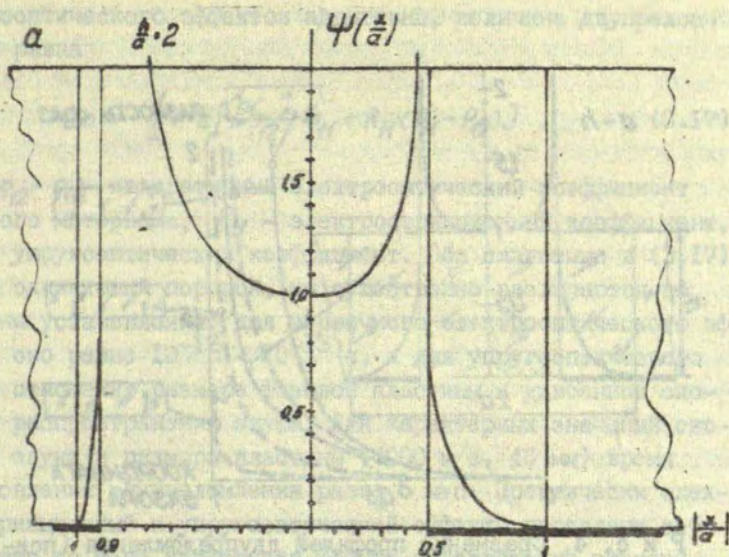
$$\psi\left(\frac{x}{a}\right) = \int_0^h E_{\perp}^2(x, y) dy / \int_0^h E_{\perp}^2(0, y) dy. \quad (3.16)$$

Очевидно, что однородное двупреломление  $\delta = const$  во всем рабочем зазоре не обеспечивается. Однако, путем надлежащего выбора относительных размеров фазовой пластины можно добиться, чтобы оно не выходило за допустимый предел. Наиболее приемлемыми с этой точки зрения оказываются относительно тонкие фазовые пластины с глубокими тонкими электродами

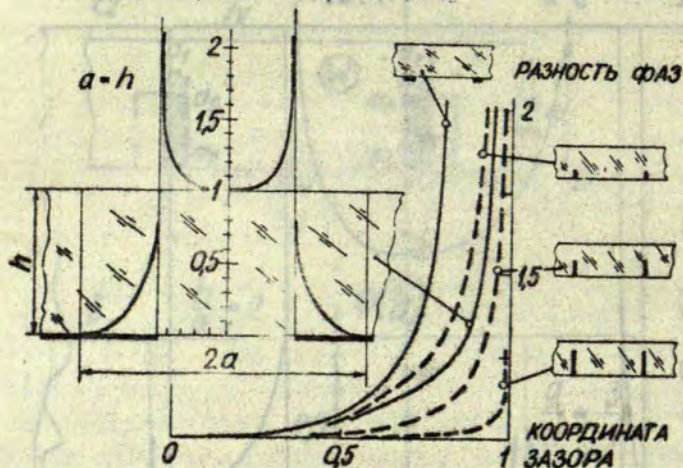




Р и с. 2. Сечение электроуправляемой фазовой пластины с электродами (а); пси-функция относительно толстой (б) и относительно тонкой (в) фазовых пластин с объемными электродами. Нижние кривые относятся к случаю  $g/h=3/4$ .



Р и с. 3. Пси-функция относительно толстой (а) и относительно тонкой (б) фазовой пластины с планарными электродами.



Р и с. 4. Сравнение профилей двупреломления (пси-функций) планарных и объемных электродов.

(см.рис.2,в) или широкими планарными (см.рис.3) электродами. Сравнение координатных зависимостей разности фаз (профилей двупреломления) показывает (рис.4), что в этом отношении объемные электроды имеют преимущества перед планарными, только если их глубина соизмерима с толщиной фазовой пластины. Очевидно, что преимущества объемных электродов будет проявляться по мере уменьшения абсолютных размеров модулятора. В данном случае ограничивающим фактором будет не конечная глубина проникновения управляющего поля, а контактные явления в приэлектродной области.

Кинетика модуляции наиболее детально исследована по части электромеханических эффектов, определяемых свободной энергией фазовой пластины в присутствии и отсутствии внешнего поля [30]. Упругие натяжения, растягивающие материал в направлении внешнего электрического поля, дают вклад в двупреломление света из-за упруго-оптического эффекта. В предположении, что вклады первичного электрооптического и

упругооптического эффектов аддитивны, величина дупреломления равна

$$\Delta n = -\frac{1}{2} n^3 E_I^2 [\varrho_{12} - \varrho_{11} + R_H (P_H - P_{12})], \quad (3.17)$$

где  $(\varrho_{12} - \varrho_{11})$  - квадратичный электрооптический коэффициент зажатого материала,  $R_H$  - электрострикционный коэффициент,  $P_H$  - упругооптический коэффициент. Оба слагаемые в (3.17) имеют одинаковый порядок, но существенно различаются по времени установления: для первичного электрооптического эффекта оно равно  $10^{-12} - 10^{-13}$  с, а для упругооптического равно отношению размера фазовой пластины к удвоенной скорости распространения звука. Для характерных значений скорости звука и размера пластины (4000 м/с, 40 мм) время установления дупреломления равно 5 мкс. Практически электрострикционный и упругооптический эффекты проявляют себя так, что по мере нарастания фронта управляющего электрического сигнала возрастает требуемая амплитуда, а когда время нарастания становится меньше четверти периода собственных механических колебаний фазовой пластины, установление дупреломления сопровождается механическими колебаниями.

Вторым фактором, ограничивающим быстродействие светофильтра, это электрическая неустойчивость. Принято считать [31], что при нормальных температурах электрооптическая керамика является компенсированным широкозонным полупроводником с пренебрежимо малой униполярной проводимостью. Оптические исследования показывают, однако, что коэффициент поглощения имеет хвост в области ниже пороговой частоты, соответствующей межзонному поглощению, и неприменимо представление о моноэнергетических примесных состояниях. Тем не менее одного факта, что по крайней мере в области электродов управляющее поле в керамике ограничено нелинейными эффектами, достаточно, чтобы стала сказываться полевая зависимость релаксационного равновесия зарядов и связанная с ней электрическая неустойчивость, которой свойственно неоднородное распределение поля в макроскопически однород-

ных условиях, увеличение размеров неоднородностей (в том числе в области контактов) объемного заряда и электрического поля по сравнению с длиной Дебая, электрический гистерезис и последующая релаксация этих эффектов после снятия управляющего поля. Детальные исследования этих хорошо известных и крайне нежелательных для оптического применения керамики эффектов представляют как принципиальный, так и практический интерес. Однако улучшение оптических характеристик модуляторов путем уменьшения толщины фазовых пластин с одновременным увеличением управляющего поля, по-видимому, невозможно. Наоборот, для уменьшения электрической неустойчивости приходится уменьшить величину управляющего поля с одновременным увеличением длины оптического пути согласно условию  $(E_1/E_2)^2 = h_2/h_1$ , и уменьшением (примерно в степени  $h_2/h_1$ ) коэффициента матрицы  $m_{22}$ .

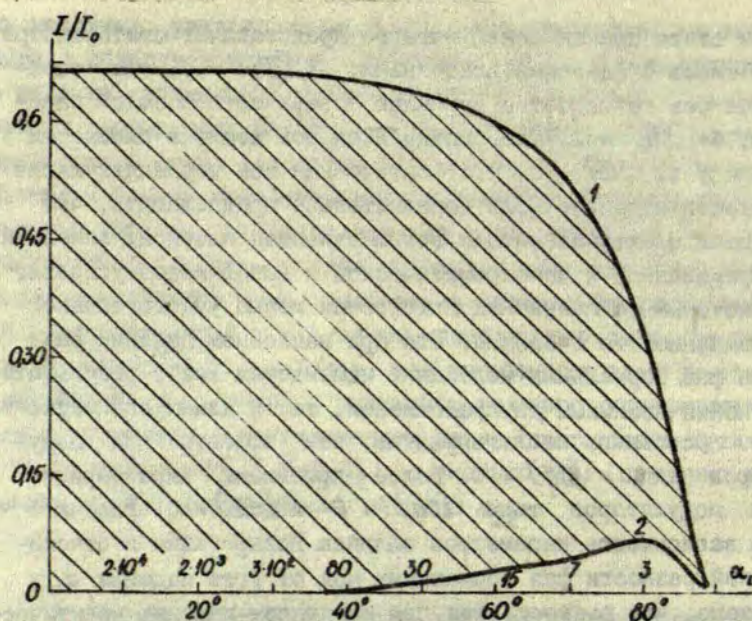
#### 4. Оценки угловой апертуры электроуправляемого поляризационно-оптического светофильтра

Вышеприведенный анализ основан на предположении о том, что волновой вектор падающей плоской волны направлен нормально к рабочей поверхности светофильтра. Обобщение результатов на случай наклонного падения представляет значительный интерес, но наталкивается на серьезные математические трудности, поскольку координатное преобразование матриц Мюллера известно только для изотропной среды. Поэтому в настоящем разделе приводятся результаты решения более простой задачи, в которой изменениями характеристик поляризаторов пренебрегают, а фазовая пластина рассматривается как однородный отрицательный одноосный кристалл. При таких предположениях на основе тензорно-ковариантного метода [32] показано \*, что с точки зрения характеристик при наклонном па-

\* Сеглиньш Я.А. Распространение света в электрооптической керамике с произвольно-индуцированной оптической осью. Дипл. работа / Латв. ун-т. Рига, 1980. 73 с. Машинопись. (На лат.яз.)

дении света практический интерес представляют светофильтры трех типов с фазовыми пластинами: а)  $[\bar{c}\bar{q}] = 0$ , т.е. оптическая ось совпадает с нормалью поверхности фазовой пластины; б)  $[\bar{c}\bar{b}] = 0$ , т.е. оптическая ось лежит в плоскости падения; в)  $[\bar{c}\bar{a}] = 0$ , т.е. оптическая ось перпендикулярна плоскости падения. Если дополнительно предполагать, что падающая электромагнитная волна является плоской, линейной поляризованной и монохроматической и выполняются условия, при которых на граничных плоскостях можно учесть только преломление, то очевидно, что при наклонном падении разность фаз нормальных колебаний изменяется как в результате изменения величины двупреломления, так и длины оптического пути. Особенно неблагоприятны эти эффекты для модуляторов типа  $[\bar{c}\bar{q}] = 0$ . Более приемлемы характеристики модуляторов типа  $[\bar{c}\bar{b}] = 0$  и  $[\bar{c}\bar{a}] = 0$ . Рассчитана зависимость параметров эллипса поляризации и относительной разности фаз нормальных мод от угла падения  $\alpha_i$  и показано, что разность фаз при наклонном падении практически не изменяется в интервале  $-20^\circ < \alpha_i < +20^\circ$ .

По угловой зависимости фаз рассчитан (см. сноску на с. 164) первый параметр Стокса  $S_0(\alpha_i)$  на выходе светофильтра со скрещенными поляризаторами и фазовыми пластинами типа  $[\bar{c}\bar{b}] = 0$  и  $[\bar{c}\bar{a}] = 0$ . Результаты практически совпадают и показаны на рис. 5. Видно, что управляемая часть прошедшего света (заштрихованная) зависит от угла падения таким образом, что максимальное пропускание остается неизменным до углов падения  $30^\circ$ , а контраст уменьшается за счет френелевского вращения. Кривая 2 показывает вклад френелевского вращения, что ограничивает контраст до значений, указанных над осью абсцисс.



Р и с. 5. Зависимость первого параметра Стокса для включенного (1) и выключенного (2) управляющего напряжения. Над осью абсцисс приведены значения контраста в зависимости от угла падения.

### 5. Дифракция света на фазовой пластине с периодическим двупреломлением

Для ряда применений светофильтров первостепенное значение имеет не только светопропускание и контраст, но и качество передаваемого изображения. Оно определяется главным образом дифракцией света на элементах фазовой пластины — электродах и оптических неоднородностях. Вклад оптических неоднородностей в распределение интенсивности поляризованного света в зоне Фраунгофера определен во втором разделе (2. II). В настоящем разделе приведен аналогичный расчет, учитывающий периодическое двупреломление, обусловленное внешним управляющим полем. По существу исследуется дифракция света на однородной решетке [II] при дополнительном учете поляризации.

Для этого спектральную амплитуду за фазовой пластиной следует написать в виде

$$u_i(x) = a_{ik} u_k^0, \quad (5.1)$$

где  $a_{ik}$  - матрица, аналогичная (2.3) и дополнительно учитывающая поглощение света электродами

$$a_{ik} = \gamma(x) [\delta_{ik} + (e^{i\psi(x)} - 1) n_i n_k], \quad (5.2)$$

$u_k^0$  - спектральная амплитуда падающей плоской волны;  $\psi(x)$  - профиль двупреломления согласно (3.4);  $n_i$  - единичный вектор направления оптической оси;

$$\gamma(x) = \begin{cases} 0 & \text{на электродах,} \\ 1 & \text{между электродами.} \end{cases}$$

Анализатор, установленный за фазовой пластиной, пропускает компоненту света, поляризованную в направлении  $k$ , т.е.

$$u(x) = u_i(x) k_i, \quad (5.3)$$

или с учетом (5.1) и (5.2)

$$u(x) = \gamma(x) [\bar{u}_0 \bar{k} + (e^{i\psi(x)} - 1) (\bar{u}_0 \bar{n})(\bar{n} \bar{k})]. \quad (5.4)$$

В зоне Фраунгофера распределение спектральной амплитуды равно Фурье-преобразованию от (5.3) [11]

$$u(p) = \int_{-\infty}^{\infty} u(x) e^{ipx} dx, \quad (5.5)$$

или с учетом (5.4)

$$u(p) = [(\bar{u}_0 \bar{k}) - (\bar{n} \bar{u}_0)(\bar{n} \bar{k})] f_0 + (\bar{u}_0 \bar{n})(\bar{n} \bar{k}) f_1, \quad (5.6)$$

где

$$f_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \gamma(x) e^{ipx} dx = 2\alpha \frac{\sin p\alpha N}{\sin p\alpha} \cdot \frac{\sin p\alpha}{p\alpha}, \quad (5.7)$$

$$f_1 = \frac{\sin p\alpha N}{p\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\psi(x)} e^{ipx} dx. \quad (5.8)$$



Для электрооптических модуляторов света представляет интерес частные случаи  $\bar{u}_0\bar{k} = 1$  и  $\bar{u}_0\bar{k} = 0$ . При этом всегда  $\bar{u}_0\bar{n} = \frac{\sqrt{2}}{2}$  и  $\bar{n}\bar{k} = \frac{\sqrt{2}}{2}$ .

В простейшем случае  $\psi(x) = \psi_0 = \text{const}$ , а распределение спектральной амплитуды (5.6) имеет вид (с точностью до постоянного множителя)

$$u(p) \Big|_{\bar{u}\bar{k}=1} = \alpha \frac{\sin p a N}{\sin p a} \left( \frac{\sin p \alpha}{p \alpha} \right) (1 + e^{i\psi_0}), \quad (5.9)$$

$$u(p) \Big|_{\bar{u}\bar{k}=0} = \alpha \frac{\sin p a}{\sin p a} \left( \frac{\sin p \alpha}{p \alpha} \right) (e^{i\psi_0} - 1). \quad (5.10)$$

Следовательно, функция интенсивности будет

$$I(p) = 2\alpha^2 \left( \frac{\sin p a N}{\sin p a} \right)^2 \left( \frac{\sin p \alpha}{p \alpha} \right)^2 (1 \pm \cos \psi_0), \quad (5.11)$$

где плюс знак ставится в случае, когда направление главного пропускания анализатора совпадает с направлением поляризации падающего света. Как и следовало ожидать, в случае  $\psi(x) = \text{const}$  значение  $\psi_0$  влияет только на амплитуду функции интенсивности, а дифракционная разрешающая способность определяется размерами электродов и улучшается по мере  $\alpha \rightarrow a$ .

В общем случае  $e^{i\psi(x)}$  можно разложить в ряд Фурье с периодом  $2\alpha$

$$e^{i\psi(x)} = \sum_{n=0}^{\infty} C_n e^{in \frac{\pi}{\alpha} x}, \quad (5.12)$$

где

$$C_n = \frac{1}{2\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\psi(x)} e^{-in \frac{\pi}{\alpha} x} dx. \quad (5.13)$$

Подставляя (5.12) в (5.8), имеем

$$f_1(\rho) = 2\alpha \left( \frac{\sin \rho a N}{\sin \rho a} \right) \sin \rho a \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n C_n}{\rho a + \pi n} \quad (5.14)$$

Функция  $\psi(x)$  четная и монотонно возрастающая, поэтому  $C_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) будет отличаться от нуля и приведет к изменению функции интенсивности. Таким образом показано, что неоднородное распределение относительной разности фаз изменяет функцию интенсивности и, следовательно, дифракционную разрешающую способность оптических систем с электроуправляемыми фазовыми пластинами. Детальный расчет заключается в численном интегрировании (5.13) с последующей подстановкой в (5.6).

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Cuthen J.T., Haertling G.H., Harris J.O., Mc Caempbell C.B. Ferroelectric-Type Optical Filter. Пат.США. N 3.737.211 (1973).
2. Cuthen J.T., Harris J.O., Jr. and Laguna G.R. PLZT Electro-Optic Shutters: Applications. - Appl. Opt., 1975, vol.14, N 8, p.1866-1873.
3. Electro-Optical Arrangement for Light Modulation. Пат.Великобритании, N 1261738 (1972).
4. Kei-ichi Ueno and Tadashi Saku. PLZT Spatial Light Modulator for 1-D Hologram Memory. - Appl. Opt., 1980, vol. 19, N 1, p.164-172.
5. Капеннекс А.Э., Клотиньш Э.Э., Круминьш А.Э., Штернберг А.Р. Состояние проблемы и опыт создания управляемых транспарантов из прозрачной сегнетокерамики. - Автометрия, 1976, № 4, с.43-52.
6. Антонова М.К., Бруверис И.Э., Добре А.Я., Капеннекс 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.

7. Cuthen J. PLZT Thermal / Flash Protective Goggles: Device Concepts and Constraints. - Ferroelectrics. 1980, vol.27, p.173-178.

8. Domanski Gerhard. Dreidimensionale Fernsehen. - Funkschau, 1981, 25/26, p.60-65.

9. Выдро Г.И., Смирнова Е.И., Корнев Д.М., Овчинникова Н.Н., Сегалла А.Г. Видеотерминал на основе электрооптических эффектов в прозрачной сегнетокерамике. - В кн.: Тезисы докладов I Междугородственного семинара. Разработка, исследование и применение прозрачной сегнетокерамики. Рига, 1982, с.80-81.

10. Электрооптическая сегнетокерамика. Рига, 1977, 222 с.

11. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М., 1973. 719 с.

12. Адзерихо К.С., Силенко А.Я. Взаимодействие поляризованного излучения с веществом. Минск, 1975. 52 с.

13. Попов Ю.В. Модуляция оптического излучения и области ее применения. - Оптико-мех. пром-сть, 1978, № 12, с.42-51.

14. Wofram G. Switching Characteristics and Splends of PLZT-Ceramics and Their Effect on Optical Applications. - Ferroelectrics, 1976, vol.10, N 1-4, p.39-42.

15. Landry M.J. and Mc Carty A.E. Transmission Switching Characteristics of PLZT Saffers. - Appl.Opt., 1973, vol.12, N 10, p.2312-2319.

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

17. Холл М. Комбинаторика, М., 1970. 424 с.

18. Володин Е.В., Свидзинский К.К. Возможность построения интегральных управляемых транспарантов для оптической цифровой техники и связи. - Автометрия, 1977, № 4, с.68.

19. Бранте И.В., Дамбекалне М.Я., Антонова М.К., Штернберга М.Э., Шабанов Л.А. Физико-химические исследования процесса синтеза электрооптических материалов ЦТСЛ. - В кн.: Синтез сегнетокерамики и комплексное исследование результатов. Рига, 1981, с.39-51.

20. Шерклифф У. Поляризованный свет. М., 1965. 256 с.

21. Займан Дж. Модели беспорядка. М., 1982. 591 с.

22. Усов А.А., Шермергор Т.Д. Рассеяние и скорость распространения электромагнитных волн в неоднородных диэлектриках. - *Ж.техн.физ.*, 1978, т.48, вып.6, с.1132-1141.

23. Рытов С.М., Кравцов Д.А., Татарский В.И. Введение в статистическую радиофизику. 4. II. Случайные поля. М., 1978, 463 с.

24. Шермергор Т.Д. Теория упругости микронеднородных сред. М., 1978. 400 с.

25. Ranganath G.S., Ramaseshan S. Optical Transmission in Polycrystals. - *Opt. Acta*, 1972, vol.19, N 9, p.781-790.

26. Капенниекс А.Э., Озолинш М.П., Штернберг А.Р. Электрооптическая неоднородность фазовой пластинки из сегнетокерамики ЦТСЛ. - В кн.: Синтез сегнетокерамики и комплексное исследование результатов. Рига, 1981, с.80-88.

27. Капенниекс А.Э. Определение матрицы Мюллера прозрачной сегнетокерамики типа ЦТСЛ в поперечном электрическом поле. - *Изв.АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук*, 1980, № 6, с.61-65.

28. Клотиньш Э.Э., Круминь А.Э., Давза В.И., Ильин У.У., Ауза В.Д. Распределение электрического поля в электрическом модуляторе света с планарными электродми. - *Уч. зап. Латв. ун-та*, 1975, т.230, с.247-277.

29. Harris J.O., Jr., Luft V. Electrode Slitting Process for Thin PLZT Wafers. - *Ferroelectrics*, 1980, vol.27, p.191-194.

30. Ozolinsh M. Dynamic Behavior of Electro-Optic and Strain - Optic Effects in Ferroelectrics with Diffuse Phase Transitions. - *Mat. Res. Bull.*, 1982, vol.17, p.741-748.

31. Давза А.И., Круминь А.Э. Механизм электропроводности в прозрачной сегнетокерамике ЦТСЛ. - *Автометрия*, 1981, № 5, с.14-19.

32. Федоров Ф.И., Филиппов В.В. Отражение и преломление света прозрачными кристаллами. Минск, 1976. 224 с.

Статья поступила 2 февраля 1983 года.

СОДЕРЖАНИЕ

ОСИПЯН В.Г. Висмутсодержащие сегнетоэлектрические соединения со слоистой перовскитоподобной структурой.....	3
ГАВЕСКИС А.П., ШЕБАНОВ Л.А. Сверхпроводимость в системе твердых растворов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ .....	31
БРАНТЕ И.В., ДАМБЖАЛЫН М.Я., БРАНТ А.Э., ЛАВРЕНЦЕ В.Я. Реакции образования соединений в системе оксидов $\text{PbO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ .....	58
ЗАЯЧКОВСКИЙ Э.Б. Особенности восстановления кристаллов со структурой типа перовскита.....	71
СПРОГИС А.А., ДИВЗА В.И. Исследование фотоэлектрических свойств восстановленного ЦТСЛ.....	79
ЗВИРТЗДС Ю.А., КАПОСТИНЫШ П.П. Развитие представлений о критических явлениях при фазовых переходах типа смещения в перовскитах.....	88
БОРМАН К.Я. Исследование электрокалорического эффекта в области фазового перехода сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита.....	113
ШТЕРНБЕРГ А.Р. Влияние магнитного поля на диэлектрические свойства прозрачных сегнетокерамик ЦТСЛ и СНС.....	127
КОТЛЕРИС Ю.Я., КЛЮТИНЫШ Э.Э. Электроуправляемая поляризационно-оптическая модуляция света с применением сегнетокерамики ЦТСЛ 10.....	144
РЕФЕРАТЫ.....	173

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Сборник научных трудов / межвузовский /  
 Редакторы: В.Димза, Т.Фадеева. Технический редактор И.Балодэ. Корректор И. Балодэ

Подписано к печати 14.X.1983г. ЯТ09229. Зак. №1581.

Ф/5 60x84/16. Бумага №1. Усл. п. л. 10,9. Уч. п. л. 8,6.

Тираж 400.

Цена 1р. 30 к.

Отпечатано в типографии ЛГУ, г.Рига, Ул. Вейденбаума, 5.

## РЕФЕРАТЫ

УДК 546.87:537.225:548.3

### Осипян В.Г. ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СО СЛОИСТОЙ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

Физико-химическими исследованиями установлена много-стадийность процесса твердофазного синтеза ряда составов висмутсодержащих сегнетоэлектрических соединений со слоистой перовскитоподобной структурой (ВСПС), что связано с образованием промежуточных продуктов реакций; процесс спекания носит жидкостный характер, микроструктура керамики формируется из зерен, вытянутых вдоль оси 001.

Пьезорезонансные поликристаллические образцы характеризуются невысокими пьезомодулями -  $d_{33} \approx (10-15) \cdot 10^{-12}$  Кл/Н, однако пьезочувствительность сохраняется до температур 500-700 °С. Обращают на себя внимание высокие значения механической добротности (2500 и выше), что позволяет предлагать эти материалы в качестве электромеханических фильтров. Рассмотрены некоторые кристаллохимические аспекты ВСПС, связанные с оригинальной кристаллической структурой этих составов. На основе анализа различных представителей семейства предлагается более общая кристаллохимическая формула ВСПС.

УДК 537.312.62

### Гаевские А.П., Шебанов Л.А. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $VaPb_{1-x}Bi_xO_3$ .

Приводится обзор экспериментальных и теоретических исследований твердых растворов системы  $VaPb_{1-x}Bi_xO_3$ , обладающих сверхпроводящими свойствами с критической температурой  $T_K < 13$  К. Обсуждаются особенности технологии изготовления образцов, анализируются результаты измерения параметров сверхпроводимости, явлений переноса, исследования оптических свойств, влияния давления, диэлектризация электронного спектра, влияния изоморфного замещения ионов и эффектов туннелирования, рассматриваются данные по исследованию энергетической зонной структуры и природы сверхпроводимости. Отмечаются актуальные проблемы дальнейших исследований.

1930

1931

1932

1933

1934

1935

1936

1937

1938

1939

1940

1941

1942

1943

1944

1945

1946

1947

1948

1949

1950

1951

1952

1953

1954

1955

1956

1957

1958

1959

1960

1961

1962

1963

1964

1965

1966

1967

1968

1969

1970

1971

1972

1973

1974

1975

1976

1977

1978

1979

1980

1981

1982

1983

1984

1985

1986

1987

1988

1989

1990

1991

1992

1993

1994

1995

1996

1997

1998

1999

2000

2001

2002

2003

2004

2005

2006

2007

2008

2009

2010

2011

2012

2013

2014

2015

2016

2017

2018

2019

2020

2021

2022

2023

2024

2025

2026

2027

2028

2029

2030

2031

2032

2033

2034

2035

2036

2037

2038

2039

2040

2041

2042

2043

2044

2045

2046

2047

2048

2049

2050

2051

2052

2053

2054

2055

2056

2057

2058

2059

2060

2061

2062

2063

2064

2065

2066

2067

2068

2069

2070

2071

2072

2073

2074

2075

2076

2077

2078

2079

2080

2081

2082

2083

2084

2085

2086

2087

2088

2089

2090

2091

2092

2093

2094

2095

2096

2097

2098

2099

2100

2101

2102

2103

2104

2105

2106

2107

2108

2109

2110

2111

2112

2113

2114

2115

2116

2117

2118

2119

2120

2121

2122

2123

2124

2125

2126

2127

2128

2129

2130

2131

2132

2133

2134

2135

2136

2137

2138

2139

2140

2141

2142

2143

2144

2145

2146

2147

2148

2149

2150

2151

2152

2153

2154

2155

2156

2157

2158

2159

2160

2161

2162

2163

2164

2165

2166

2167

2168

2169

2170

2171

2172

2173

2174

2175

2176

2177

2178

2179

2180

2181

2182

2183

2184

2185

2186

2187

2188

2189

2190

2191

2192

2193

2194

2195

2196

2197

2198

2199

2200

2201

2202

2203

2204

2205

2206

2207

2208

2209

2210

2211

2212

2213

2214

2215

2216

2217

2218

2219

2220

2221

2222

2223

2224

2225

2226

2227

2228

2229

2230

2231

2232

2233

2234

2235

2236

2237

2238

2239

2240

2241

2242

2243

2244

2245

2246

2247

2248

2249

2250

2251

2252

2253

2254

2255

2256

2257

2258

2259

2260

2261

2262

2263

2264

2265

2266

2267

2268

2269

2270

2271

2272

2273

2274

2275

2276

2277

2278

2279

2280

2281

2282

2283

2284

2285

2286

2287

2288

2289

2290

2291

2292

2293

2294

2295

2296

2297

2298

2299

2300

2301

2302

2303

2304

2305

2306

2307

2308

2309

2310

2311

2312

2313

2314

2315

2316

2317

2318

2319

2320

2321

2322

2323

2324

2325

2326

2327

2328

2329

2330

2331

2332

2333

2334

2335

2336

2337

2338

2339

2340

2341

2342

2343

2344

2345

2346

2347

2348

2349

2350

2351

2352

2353

2354

2355

2356

2357

2358

2359

2360

2361

2362

2363

2364

2365

2366

2367

2368

2369

2370

2371

2372

2373

2374

2375

2376

2377

2378

2379

2380

2381

2382

2383

2384

2385

2386

2387

2388

2389

2390

2391

2392

2393

2394

2395

2396

2397

2398

2399

2400

2401

2402

2403

2404

2405

2406

2407

2408

2409

2410

2411

2412

2413

2414

2415

2416

2417

2418

2419

2420

2421

2422

2423

2424

2425

2426

2427

2428

2429

2430

2431

2432

2433

2434

2435

2436

2437

2438

2439

2440

2441

2442

2443

2444

2445

2446

2447

2448

2449

2450

2451

2452

2453

2454

2455

2456

2457

2458

2459

2460

2461

2462

2463

2464

2465

2466

2467

2468

2469

2470

2471

2472

2473

2474

2475

2476

2477

2478

2479

2480

2481

2482

2483

2484

2485

2486

2487

2488

2489

2490

2491

2492

2493

2494

2495

2496

2497

2498

2499

2500

УДК 548.736.4;546.882\*817.-31;541.124-16

Бранте И.В., Дамбекалне М.Я., Брант А.Э., Лабренце Б.Я.  
РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ ОКСИДОВ  $PbO-Nb_2O_5$ .

Рентгенометрическим методом анализа исследовано образование соединений со структурой пирохлора в системе оксидов свинца и ниобия в зависимости от температуры синтеза. Показано, что образованию конечного продукта, соответствующего по стехиометрии заданному соотношению оксидов, предшествует образование промежуточных фаз. Установлены интервалы температур синтеза, при которых осуществляется соединения со структурами кубического и тетрагонального искаженного пирохлора.

УДК 548.312.2:548.4

Заянчковский З.Б., ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПЕРОВСКИТА.

С точки зрения ионной модели кристалла рассмотрен энергетический аспект процесса восстановления оксидов  $ABO_3$  со структурой перовскита. Показано, что имеется большая вероятность изменения валентности иона  $B$ , а именно: возможен процесс  $B^{4+} \rightarrow B^{3+}$ ; оценены энергии состояний с  $B^{4+}$  и с  $B^{3+}$  в зависимости от температуры и от состава соединений.

УДК 537.224.33:537.228.3

Спрогис А.А., Димза В.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОССТАНОВЛЕННОГО ЦТСЛ.

Восстановление сегнетокерамики ЦТСЛ приводит к усилению поглощения света, а также фото- и темновой проводимости. Экспериментальные результаты объясняются на основе модели сильно легированного и компенсированного полупроводника.





УДК 537.226.33

Звиргэде Д.А., Капостиных П.П. РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ТИПА СМЕЩЕНИЯ В ПЕРОВСКИТАХ.

Анализируются литературные и некоторые оригинальные данные о том, как развиваются представления о механизме фазового перехода типа смещения в перовскитах. Основное внимание уделяется иллюстрации концепции кластеров как возможного реального проявления критических флуктуаций.

УДК 537.226.82/4:536.424.1

Борман К.Я. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПЕРОВСКИТА.

Экспериментально изучен электрокалорический эффект в температурном интервале от  $-190$  до  $+150$  °С в сегнетоэлектрических твердых растворах  $(Sr_{1-x}Pb_x)TiO_3$  и  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ , имеющих четкие и размытые фазовые переходы. Изменения температуры  $\Delta T$  при электрокалорическом эффекте в этих растворах зависят от состава и возрастают в области фазового перехода по мере увеличения интенсивности воздействующего электрического поля  $E$ . Изучение образцов твердых растворов  $(Sr_{0,68}Pb_{0,32})TiO_3$  и  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  показало, что в полярной фазе  $\Delta T \sim E$ , а в неполярной  $\Delta T \sim E^2$ . Установлено, что температура максимума  $\Delta T(T)$  в зависимости от  $E$  сдвигается в сторону высоких температур.



УДК 537.226.33+548.0

Штернберг А.Р. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ СЕТЧТОКЕРАМИК ЦТСЛ И СНС.

Показано, что в результате воздействия магнитного поля плотностью потока  $1,5 \text{ Т}$  на тонкие керамические пластинки (толщина  $300 \text{ мкм}$ ) состава ЦТСЛ  $\chi/65/35$  ( $\chi=7-9,2 \text{ ат.}\%$ ) имеет место положительный сдвиг температуры максимума диэлектрической проницаемости  $T_M$  на  $0,8-2 \text{ }^\circ\text{С}$  и на  $0,2-3 \%$  уменьшается  $\epsilon$  при  $T_M$ . Керамика СНС по сравнению с ЦТСЛ является менее чувствительной к воздействию постоянного магнитного поля.

УДК 536-6:519.21

Котлерис Д.Я., Клотиньш Э.Э. ЭЛЕКТРОУПРАВЛЯЕМАЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННО-ОПТИЧЕСКАЯ МОДУЛЯЦИЯ СВЕТА С ПРИМЕНЕНИЕМ СЕТЧТОКЕРАМИКИ ЦТСЛ 10.

Построена модельная теория электроуправляемого поляризационно-оптического модулятора света с активным элементом из макроскопически анизотропного поликристалла.



80214

LU bibliotēka



948009701

І руб.30 коп.